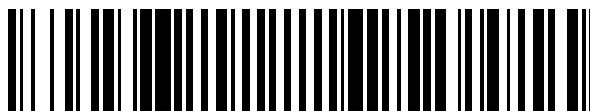


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 024**

51 Int. Cl.:

C08G 77/388 (2006.01)

C08G 77/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2008** **E 08805025 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012** **EP 2201062**

54 Título: **Poliorganosiloxano con función piperidina desprovisto de toxicidad por contacto cutáneo y uso de este último en composiciones cosméticas**

30 Prioridad:

02.10.2007 FR 0706892

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

05.04.2013

73 Titular/es:

**BLUESTAR SILICONES FRANCE (100.0%)
21 AVENUE GEORGES POMPIDOU
69486 LYON CEDEX 03, FR**

72 Inventor/es:

**LORENTZ, GILLES;
VIVIER, RICHARD;
RAMDANI, KAMEL y
HENDRICKX, BERNARD**

74 Agente/Representante:

DE JUSTO BAILEY, Mario

ES 2 400 024 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

Poliorganosiloxano con función piperidina desprovisto de toxicidad por contacto cutáneo y uso de este último en composiciones cosméticas

5 La presente invención hace referencia a nuevos poliorganosiloxanos que constan de al menos un motivo siloxilo por molécula sustituido con al menos un agrupamiento de función o funciones piperidinilo estéricamente impedidas desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo.

10 La presente invención se refiere igualmente a una composición cosmética mejorada que comprende los poliorganosiloxanos según la invención así como el uso de estas composiciones para el tratamiento de materiales queratínicos, en particular piel y cabellos.

15 Numerosas composiciones cosméticas comprenden poliorganosiloxanos ("siliconas"). Los poliorganosiloxanos pueden utilizarse para procurar un efecto de acondicionamiento de los cabellos o la piel. Los poliorganosiloxanos pueden usarse igualmente para efectos sensoriales, denominados efectos cosméticos, en su aplicación sobre la piel, los cabellos o los labios.

20 Así, se ha propuesto utilizar en las composiciones cosméticas poliorganosiloxanos de numerosas estructuras químicas diferentes que pueden portar eventualmente diferentes grupos funcionales.

25 Los poldimetilorganosiloxanos (PDMS) lineales pueden utilizarse como agentes sensoriales sobre la piel, como agentes protectores que forman barrera ante el agua, como agentes antiespumantes, como agentes eliminadores de las manchas blancas cremosas de composiciones cosméticas que aparecen en un primer frotamiento sobre la piel o los cabellos "sin enjabonar", como agentes acondicionadores o como agentes emolientes.

Los documentos WO 97/33034 y US 5.688.689 describen poliorganosiloxanos que constan de motivos siloxilos sustituidos con agrupamientos piperidinilo estéricamente impedidos.

30 Se han descrito también composiciones cosméticas que comprenden poliorganosiloxanos aminados, a menudo ligados a beneficios en materia de coloración. La presencia de grupos aminados mejora la afinidad del poliorganosiloxano por los cabellos y procura un buen acondicionamiento de los cabellos para composiciones destinadas a aclararse o a no aclararse.

35 Por ejemplo, los documentos US 6.605.577 (Chemsil Silicones Inc.), US 6.642.194 (Chemsil Silicones Inc.), WO 03/088939 (The Procter & Gamble Company), WO 03/066007 (Dow Corning), EP 1.726.294 (L'Oréal) WO 2004/097113 (Rhône Poulenc Chimie) describen composiciones cosméticas que comprenden un poliorganosiloxano que porta grupos funcionales particulares.

40 Se entenderá en toda la descripción por materiales queratínicos los materiales a tratar cosmética o dermatológicamente elegidos entre piel, cuero cabelludo, cabellos, pestañas, cejas, uñas o mucosas.

45 Se entenderá en toda la descripción por producto cosmético o dermatológico "no aclarado" cualquier producto cuya aplicación sobre los materiales queratínicos a tratar no esté seguida de un aclarado con agua.

Se entenderá en toda la descripción por producto cosmético o dermatológico "aclarado" cualquier producto cuya aplicación sobre los materiales queratínicos a tratar esté seguida de un aclarado con agua.

50 Se han descrito en la técnica anterior numerosas composiciones de lavado de materiales queratínicos. Así, la solicitud de patente FR-A-2.848.829 describe composiciones detergentes destinadas esencialmente al lavado de cabellos que presentan propiedades cosméticas mejoradas, en particular en términos de desenredo, alisado, flexibilidad, maleabilidad y suavidad de los cabellos. Estas composiciones comprenden al menos un tensioactivo anfotérico alcoilanfodioxialquilsulfonato y al menos una silicona elegida entre las siliconas no organomodificadas de viscosidad que va de 500 mm²/s a 1.000.000 mm²/s y las siliconas organomodificadas.

55 La solicitud de patente CA-1.201.952 describe composiciones tensioactivas destinadas a la formulación de composiciones cosméticas, en particular, champús, cuya potencia espumante está mejorada. Estas composiciones comprenden:

60 - de 3,75 a 15% en peso de un tensioactivo aniónico tal como un lauriletersulfato,

- de 1 a 4,20% en peso de un tensioactivo anfotérico tal como una alquilamidobetaína,

- de 0,7 a 3% en peso de un tensioactivo no iónico tal como un polioxietilensorbitán, y

65 - de 0,1 a 4% en peso de un "jabón" elegido entre ácidos grasos, alquilsulfonatos, alquiltauridas y alquilsarcósidos.

La solicitud de patente US 2004/0197287 describe champús anticaspa cuyas propiedades detergentes y anticaspa están mejoradas. Estas composiciones comprenden:

- 5 - de 5 a 50% en peso de un tensioactivo detergente,
- de 0,1 a 4% en peso de un agente anticaspa,
- de 0,1 a 50% en peso de un éster de ácido graso.

10 La solicitud de patente WO 97/33561 describe composiciones limpiadoras para los cabellos y la piel que presentan un bajo grado de irritación ocular. Estas composiciones comprenden:

- 15 - de 5 a 20% en peso de una mezcla de tensioactivos, entre ellos un tensioactivo no iónico, un tensioactivo anfotérico y un tensioactivo aniónico, y
- de 0,01 a 3% en peso de un agente humectante, tal como especialmente un poliol catiónico.

20 Finalmente, la solicitud de patente FR-A-2.886.145 describe composiciones de lavado de materiales queratínicos, en particular de cabellos, que comprenden en un medio acuoso cosméticamente aceptable al menos un tensioactivo detergente aniónico, no iónico o anfotérico, al menos un polímero catiónico y al menos una silicona aminada que comprende una función amina portada por un grupo estéricamente impedido. Estas composiciones permiten mejorar las propiedades de alisado visual y al tacto de los cabellos, y todo esto teniendo una buena potencia de lavado y espumado.

25 Es conocido en la técnica anterior que ciertos componentes de los productos cosméticos o de higiene, como los conservantes químicos, perfumes, colorantes, filtros solares químicos, etanol, etc., pueden causar problemas de irritación y/o de intolerancia cutánea, hasta problemas de alergia de contacto. Las pieles sensibles o reactivas son pieles que reaccionan fácilmente a los alérgenos o irritantes como consecuencia de problemas de permeabilidad cutánea ligados a la alteración de la función de barrera del estrato córneo y de desequilibrio de la producción de citocinas epidérmicas. La modificación de la permeabilidad cutánea da lugar a la aparición de señales subjetivas y objetivas.

30 La aparición de señales subjetivas se observa particularmente en el uso de productos cosméticos o de higiene diaria. Se definen por sensaciones de comezón, tirantez, picazón, calor, pinchazo y quemadura. Las señales objetivas se muestran de forma irregular mediante xerosis, dermatitis seborreica, telangiectasias, escamas, enrojecimiento, vesículas o incluso edema.

35 Según los especialistas, las señales subjetivas y objetivas pueden aparecer durante un corto periodo inmediatamente después de la aplicación del producto cosmético, o pueden señalarse de forma transitoria o bien pueden persistir durante largo tiempo, todo el día o de forma intermitente a lo largo del día. Así, estas señales pueden ser leves o graves y pueden necesitar consulta médica.

40 Así, las composiciones descritas en la técnica anterior pueden presentar ciertas insuficiencias. En particular, los champús más eficientes pueden provocar picazones en los ojos cuando el producto diluido pasa al globo ocular, lo que sucede frecuentemente en niños. Por otro lado, un buen número de estos champús pueden provocar, en personas que presenten una piel sensible, reacciones de incomodidad tales como enrojecimientos, comezones o picazones. Este puede ser el caso de ciertas siliconas aminadas que comprenden una función amina portada por un grupo estéricamente impedido y descritas, por ejemplo, en la solicitud de patente FR-A-2.886.145. Estas siliconas aminadas, más comúnmente llamadas "siliconas HALS", pueden presentar problemas de sensibilización cutánea y se clasifican como sensibilizantes "R43". Ahora bien, las materias primas cosméticas que presentan un carácter sensibilizante de la piel están restringidas a usos muy limitados según el país (véase, por ejemplo para Europa: la directiva Cosmética Europea n° 76/768/EEC).

45 Por ejemplo, en Europa, según los criterios del Anexo VI de la directiva 67/548/CEE en su 28ª adaptación al progreso técnico (2001/59/CE), una sustancia o una preparación química se clasifica como sensibilizante cutánea "R43" cuando puede conllevar una sensibilización por contacto con la piel. Esta sensibilización por contacto con la piel debe observarse en un número significativo de personas o mediante una prueba apropiada en animales.

50 Existen así numerosos procedimientos de ensayo que utilizan cobayas: las pruebas de Magnusson y Kligman o de Buehler. Recientemente se ha validado la prueba de "ensayo de nódulo linfático local" (LLNA en inglés), se ha adoptado por la comunidad científica y se ha integrado en forma de la línea directriz OCDE 429 o del procedimiento descrito en el anexo V de la directiva 67/548/CEE en su 29ª adaptación al progreso técnico (2005/73/EC). Esta prueba se realiza en ratones y se basa en la inducción de la proliferación de linfocitos en los ganglios subyacentes al sitio de aplicación de la sustancia. Los resultados determinan si la materia prima ensayada debe clasificarse como sensibilizante R43.

La solicitante ha descubierto ahora sorprendentemente nuevos poliorganosiloxanos que constan de al menos un motivo siloxilo por molécula sustituido con al menos un agrupamiento de función o funciones piperidinilo estéricamente impedidas desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo y que, formulados en composiciones cosméticas particularmente suaves y no agresivas, presentan buenas cualidades de uso y excelentes propiedades tanto detergentes como cosméticas.

La presente invención tiene por tanto como primer objetivo poliorganosiloxanos A desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo que constan de al menos un motivo siloxilo por molécula sustituido con al menos un agrupamiento funcional V que comprende al menos una función piperidinilo estéricamente impedida, estando caracterizados dichos poliorganosiloxanos A porque después de su preparación se reduce el índice de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da a un valor inferior al 1% con respecto a la distribución molecular total mediante una técnica que permite la separación selectiva de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da (con $1 \text{ Da} = 1 \text{ g/mol}$).

Así, los nuevos poliorganosiloxanos A según la invención presentan la ventaja de que se reduce el índice de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da a un valor inferior al 1% con respecto a la distribución molecular total, que no se clasifican como "sensibilizantes R43" y que por tanto pueden utilizarse en el campo de la cosmética sin restricciones. Efectivamente, cuando se formulan en composiciones cosméticas, estas no presentan por tanto ya reacciones de incomodidad en la piel y el cuero cabelludo, y poseen un excelente nivel de tolerancia ocular. Paralelamente, poseen propiedades limpiadoras de un buen nivel, así como excelentes propiedades cosméticas, especialmente un buen nivel de suavidad en lo referente a materiales queratínicos tales como piel, cuero cabelludo, cabellos, pestañas, cejas, uñas o mucosas, pieles, cabellos y además de este buen nivel de suavidad, buenas propiedades de desenredo y/o alisado cuando se trata de cabellos.

La separación selectiva de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da en una mezcla de aceites de silicona puede hacerse, por ejemplo, mediante una técnica denominada "desvolatilización". Esta técnica se utiliza generalmente en el campo de la purificación de polímeros. Efectivamente, en un procedimiento de fabricación de un polímero de silicona, la reacción de polimerización debería ser completa en teoría y convertirse la totalidad del monómero en polímero. En realidad, se sabe que una reacción de polimerización no es nunca completa, en particular en un procedimiento de polimerización en solución o en masa, especialmente a causa del aumento de la viscosidad del medio de polimerización en el transcurso de la reacción. Resulta así que, en la práctica, el polímero obtenido contiene generalmente compuestos volátiles residuales tales como el monómero que no ha reaccionado, uno o varios disolventes añadidos o acumulados durante la reacción, y oligómeros formados en el transcurso de la reacción. Esta técnica consiste en una operación de desgasificación del polímero. Se realiza sometiendo el polímero caliente, en particular en forma de una solución o una masa fundida, a una presión reducida, de preferencia una presión inferior a la presión atmosférica (o presión subatmosférica), en una o varias cámaras de expansión, también llamadas "desvolatilizadores" (en inglés: "flash tanks" o "devolatilizers") dispuestas en serie y a vacíos sucesivamente mayores. En particular, el polímero puede extruirse en una cámara de expansión en forma de una masa fundida y dividirse, por ejemplo en forma de "filamentos descendentes" (en inglés "falling strands") con el fin de facilitar la separación entre los compuestos volátiles residuales y el polímero que se recupera así, desembarazado de estos compuestos. Dichos procedimientos de desgasificación se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses US 2.970.089, US 3.853.672, US 3.928.300, US 4.294.652, US 4.383.972, US 5.453.158, US 5.540.813 y US 5.874.525.

En la preparación de poliorganosiloxanos funcionalizados por agrupamientos piperidinilo estéricamente impedidos, se efectúa generalmente una etapa de desvolatilización estándar (temperatura comprendida entre 150 y 200°C, presión comprendida entre 0,3 y 1 kPa durante 1 a 2 h) y el índice de oligómeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da es siempre superior al 1% de la distribución molecular total (generalmente, este índice es del orden de 2 a 2,5% de la distribución molecular total).

Así, todos los poliorganosiloxanos funcionalizados por agrupamientos piperidinilo estéricamente impedidos (por ejemplo, "siliconas HALS") disponibles en el mercado presentan siempre un índice de oligómeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da superior al 1,5% de la distribución molecular total (generalmente, este índice es del orden de 2 a 2,5% de la distribución molecular total).

Es importante comprender que, en el sentido de la invención, el experto en la materia continuará la etapa de desvolatilización durante suficiente tiempo (por ejemplo, para las condiciones estándares de temperatura y presión: temperatura comprendida entre 150 y 200°C y presión comprendida entre 0,3 y 1 kPa, el tiempo de desvolatilización será de 3 a 9 h en lugar de 1 a 2 h para una desvolatilización estándar). El tiempo de desvolatilización se determinará según las condiciones operativas (temperatura, presión, ...) hasta que menos del 1% de la distribución molecular total posea una masa molecular $M < 1000$ Da, pudiendo hacerse la determinación del índice mediante técnicas de medida habituales tales como, por ejemplo, cromatografía por permeación de gel (GPC).

Según una primera variante, se puede añadir también un agente inerte y volátil al polímero. Este agente es generalmente conocido con el término de agente espumante o expansor o agente de extracción (en inglés, "foaming

agent", "blowing agent", "stripping agent"), o también fluido de asistencia o ayuda a la desvolatilización (en inglés "devolatilisation-assisting fluid" o "devolatilisation aid"). En estas condiciones, la desgasificación del polímero consiste en expandir la mezcla resultante de esta adición, en caliente y bajo presión reducida, en una cámara de expansión tal como las descritas anteriormente. El resultado de esta expansión es que el agente de extracción ("stripping agent") forma un gran número de burbujas en el interior de polímero fundido y que la extracción por difusión de los compuestos volátiles contenidos en el polímero se facilita por la superficie considerablemente aumentada de la masa espumante resultante. Se describen ejemplos de "stripping agent" en las patentes estadounidenses US 3.668.161, US 3.773.740, US 4.195.169, US 4.537.954, US 5.350.813, US 5.380.822 y US 6.410.683. Son generalmente fluidos líquidos en condiciones normales y fácilmente volátiles en las condiciones de desgasificación, como por ejemplo agua, alcoholes o cetonas, o una solución de dióxido de carbono en agua. En las patentes estadounidenses US 5.691.445 y US 5.861.474, se ha propuesto reemplazar estos "stripping agent" convencionales por un fluido supercrítico que sería normalmente gaseoso en las condiciones de inyección, pero que se mantiene en solución en el polímero gracias a las altas presiones aplicadas durante la inyección. Así, se ha propuesto por ejemplo utilizar nitrógeno, dióxido de carbono y alcanos, especialmente de C₄ a C₆.

En el campo de las siliconas, según la viscosidad de los productos es posible emplear diferentes aparatos y procedimientos para la separación selectiva de los componentes a eliminar.

Según un modo de realización preferido, la reducción de la tasa de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da se efectúa mediante un reactor por lotes, un evaporador de película descendente, un evaporador de película rascada, un evaporador centrífugo y un evaporador continuo rápido.

Un reactor por lotes es un reactor agitado mecánicamente por una pieza móvil, por ejemplo, un ancla, cinta, hélices y/o turbinas, que contiene la masa líquida a purificar y se calienta por su pared exterior (doble envoltura o coquilla). Pueden añadirse intercambiadores de calor al reactor, por ejemplo en forma de serpentines. Un dispositivo distribuidor de gas apropiado puede permitir la inyección de gas no condensable. La bóveda del reactor está equipada con un condensador y conectada a una bomba de vacío. La operación consiste en calentar, reducir eventualmente la presión y condensar los productos volátiles a medida que se evaporan de la masa líquida. Cuanto más larga es la duración de la operación, más se purifica el producto.

Los evaporadores de película descendente están adaptados para productos que tienen una viscosidad media. El fluido fluye de forma continua por una pared calentada de manera que se genera una capa de bajo grosor que se denomina película. La ventaja de la película es que el vapor que se forma atraviesa más fácilmente la capa líquida cuanto más fina es. La película avanza a lo largo de la pared del aparato bajo el efecto de su propio peso, generando un mezclado de la película favorable para la transferencia de calor y el transporte de productos volátiles hacia la fase gaseosa. El líquido fluye generalmente de arriba a abajo donde, purificado, se recoge. Los evaporadores de película descendente están generalmente constituidos por tubos verticales, eventualmente asociados en gran número. Un dispositivo recoge los vapores y los conduce al condensador conectado al circuito de vacío. A veces se requieren varias pasadas por este aparato, o la asociación de varios aparatos en serie, para alcanzar una pureza dada. Es posible un barrido por gas no condensable en estos aparatos.

Para los evaporadores de película rascada y para aumentar la eficacia del mezclado y trabajar con productos eventualmente más viscosos, la película formada en continuo sobre un cilindro calentado puede agitarse por un sistema giratorio: un rotor provisto de rasquetas que barren toda la superficie del cilindro de manera que aumentan el mezclado de la película favorable a la transferencia de calor y al transporte de productos volátiles hacia la fase gaseosa. El líquido fluye generalmente de arriba a abajo por efecto de su propio peso o gracias a la geometría de las rasquetas, que tienen un efecto de "tornillo de Arquímedes" que hace avanzar la película hacia abajo donde, purificada, se recoge. Es posible un barrido por gas no condensable en estos aparatos. A veces se requieren varias pasadas por este aparato, o la asociación de varios aparatos en serie, para alcanzar una pureza dada.

Los evaporadores centrífugos están basados en los mismos principios: estos aparatos están alimentados por líquido en el centro de un rotor constituido por places de intercambio de calor. La aceleración dada al fluido por el movimiento giratorio del rotor lo impulsa hacia el exterior. Los vapores que se desprenden se recogen en una zona de liberación apropiada y se ponen en contacto con el condensador conectado al circuito de vacío.

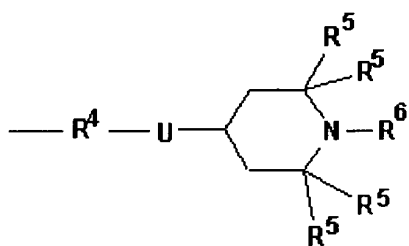
Para los evaporadores continuos rápidos, el fluido se alimenta en continuo en un sistema de tipo intercambiador de calor, por ejemplo un calefactor cilíndrico de doble envoltura. Para renovar el fluido en la superficie del intercambiador de calor, el calefactor está provisto de piezas internas, por ejemplo mezcladores estáticos. El fluido caliente llega eventualmente a presión a un depósito de expansión a presión reducida. Los productos volátiles se vaporizan mientras que los líquidos fluyen hacia un recolector. Los vapores se condensan en un intercambiador y se recogen aparte.

Según un modo preferido de la invención, la reducción del índice de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da se efectúa mediante una desvolatilización activada a una presión reducida comprendida entre 0,3 y 2 kPa y a una temperatura comprendida entre 100 y 210°C hasta que menos del 1% de la distribución molecular total posee una masa molecular $M < 1000$ Da.

Se entiende por “desvolatilización activada” que la desvolatilización se mantiene hasta que el índice de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da sea inferior al 1% de la distribución molecular total. Por ejemplo, para una presión reducida de aproximadamente 0,4 kPa, el tiempo de “desvolatilización activada” será de 3 a 9 h, en lugar de 1 a 2 h para una “desvolatilización estándar”.

Según otro modo de realización preferido, los poliorganosiloxanos A desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo según la invención se caracterizan porque constan de al menos un motivo siloxilo por molécula sustituido con al menos un agrupamiento funcional V ligado directamente a un átomo de silicio, siendo dicho agrupamiento funcional V un agrupamiento de función o funciones piperidinilo estéricamente impedidas elegido entre el grupo constituido por:

a) agrupamientos de fórmula (I):



(I)

fórmula en la que:

- los radicales R^5 , idénticos o diferentes, se eligen entre los radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 3 átomos de carbono y el radical fenilo; y el radical R^6 representa un radical hidrógeno, el radical R^5 o un átomo de O^* ;

- R^4 es un radical hidrocarbonado divalente elegido entre el grupo constituido por:

- radicales alquilenos lineales o ramificados que tienen de 2 a 18 átomos de carbono;

- radicales alquilenocarbonilo cuya parte alquilenos lineal o ramificada consta de 2 a 20 átomos de carbono;

- radicales alquilenociclohexileno cuya parte alquilenos lineal o ramificada consta de 2 a 12 átomos de carbono y la parte ciclohexileno consta de un agrupamiento OH y eventualmente 1 o 2 radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono;

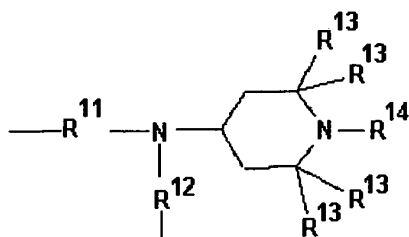
- radicales de fórmula R^7-O-R^7 en la que los radicales R^7 idénticos o diferentes representan radicales alquilenos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono;

- radicales de fórmula R^7-O-R^7 en la que los radicales R^7 tienen los significados indicados anteriormente y uno de ellos o los dos están sustituidos con uno o dos agrupamientos $-OH$;

- radicales de fórmula $R^7-COO-R^7$ en la que los radicales R^7 tienen los significados indicados anteriormente, y

- radicales de fórmula $R^8-O-R^9-O-CO-R^8$ en la que los radicales R^8 y R^9 idénticos o diferentes representan radicales alquilenos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y el radical R^9 está eventualmente sustituido con un radical hidroxilo; y

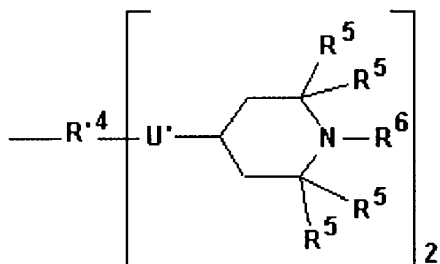
- U representa $-O-$ o $-N(R^{10})-$, siendo R^{10} un radical elegido entre el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que consta de 1 a 6 átomos de carbono y un radical divalente de la fórmula (II) siguiente:



(II)

5 en la que R^{12} tiene el mismo significado que para R^4 indicado anteriormente, R^{11} representa un radical divalente alquileno lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, estando ligado uno de los enlaces de valencia (el de R^{11}) con el átomo de $-NR^{10}$, y estando ligado el otro (el de R^{12}) con un átomo de silicio; los radicales R^{13} son idénticos o diferentes, elegidos entre radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 3 átomos de carbono y el radical fenilo; y el radical R^{14} representa un radical hidrógeno, el radical R^{13} o un átomo de O^* ; y

b) agrupamientos de fórmula (III):

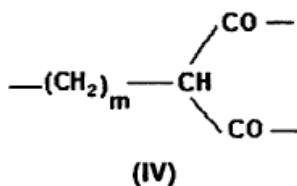


10

fórmula en la que:

- R^4 se elige entre el grupo constituido por:
- un radical trivalente de la fórmula (IV) siguiente:

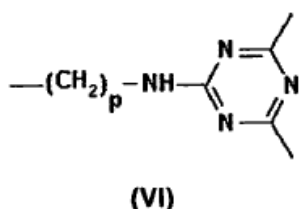
15



20

en la que m representa un número de 2 a 20, y

- un radical trivalente de fórmula (VI):



25

en la que p representa un número de 2 a 20;

- U' representa $-O-$ o $-N(R^{12})-$, siendo R^{12} un radical elegido entre el grupo constituido por un átomo de hidrógeno y un radical alquilo lineal o ramificado que consta de 1 a 6 átomos de carbono; y

30

- R^5 y R^6 tienen los mismos significados que los dados a propósito de la fórmula (I); dichos poliorganosiloxanos A se caracterizan porque después de sus preparaciones se reduce el índice de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da a un valor inferior al 1% con respecto a la distribución molecular total mediante una técnica que permite la separación selectiva de los monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da.

35

Son bien conocidos los poliorganosiloxanos que constan de al menos un motivo siloxilo por molécula sustituido con al menos un agrupamiento funcional V, tal como por ejemplo un agrupamiento de función o funciones piperidinilo estéricamente impedidas, pero con un índice de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da superior al 1,5% (en general, presentan un índice comprendido entre 2 y 2,5%) con respecto a la distribución molecular total. Por ejemplo, se pueden citar aquellos proporcionados por la compañía Bluestar Silicones con la denominación aceite RHODORSIL® 21645, aceite Hydrossoft® o aceite RHODORSIL® 21650, o

40

aquellos que se preparan según el modo de operación descrito en la patente EP-0665258 o en la patente US-5.721.297. Se citan especialmente los procedimientos que comprenden un injerto del agrupamiento funcional V mediante una reacción de hidrosililación.

5 Se citan igualmente los procedimientos de redistribución o redistribución a partir de poliorganosiloxanos que no comprenden el agrupamiento funcional V, y poliorganosiloxanos que comprenden el agrupamiento funcional V ligados con átomos de silicio. Por ejemplo, un procedimiento adaptado de redistribución o redistribución puede comprender las etapas siguientes:

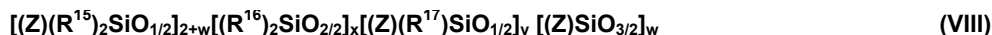
10 1. poner en contacto un polidimetilsiloxano, de preferencia cíclico, hexametildisiloxano y un polimetilsiloxano cíclico que comprende agrupamientos funcionales V ligados con átomos de silicio;

2. calentar, introducir un catalizador básico, por ejemplo una base fuerte, y dejar reaccionar, y

15 3. neutralizar, por ejemplo con la ayuda de un ácido débil, y aislar entonces los poliorganosiloxanos que comprenden los agrupamientos funcionales V, por ejemplo mediante una desvolatilización estándar, enfriamiento y trasiego.

Estos poliorganosiloxanos pueden constituir una excelente materia prima para preparar los poliorganosiloxanos A desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo según la invención. Así, estos poliorganosiloxanos se tratan según la invención de manera que se proporcionen los poliorganosiloxanos A desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo según la invención. Estas siliconas aminadas con agrupamientos estéricamente impedidos pueden presentarse en forma de soluciones, dispersiones, microemulsiones o emulsiones.

25 Ventajosamente, los poliorganosiloxanos A están compuestos por motivos siloxilo representados por la fórmula (VIII) siguiente:



fórmula en la que:

30 (1) los símbolos Z, idénticos o diferentes, representan R^{15} o un agrupamiento funcional V;

(2) los símbolos R^{15} , R^{16} y R^{17} , idénticos o diferentes, representan cada uno un radical alquilo C_1-C_{12} lineal o ramificado eventualmente sustituido, un radical cicloalquilo C_5-C_{10} eventualmente sustituido, un radical arilo C_6-C_{18} eventualmente sustituido, un radical aralquilo eventualmente sustituido o un radical $-OR^{18}$ en el que R^{18} representa un hidrógeno, un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 15 átomos de carbono o un agrupamiento hidrocarbonado que comprende una función epóxido y/o poliéter;

(3) los agrupamientos funcionales V tienen la misma definición que anteriormente (=agrupamiento de función o funciones piperidinilo estéricamente impedidas); y

40 (4)

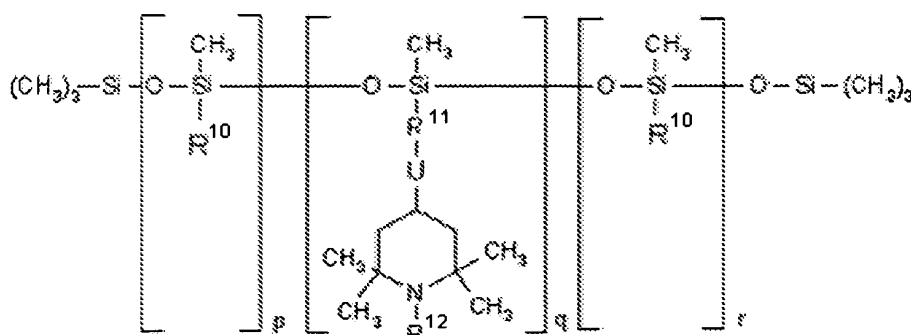
- el número de motivos siloxilo sin agrupamiento funcional V está comprendido entre 1 y 800,

45 - el número de motivos siloxilo con un agrupamiento funcional V está comprendido entre 1 y 50, y

- $0 < w < 50$ y $8 < y < 798$.

50 Según otro modo de realización preferido, los poliorganosiloxanos A de fórmula (VIII) son lineales ($w=0$) y los símbolos R^{15} , R^{16} y R^{17} de la fórmula (VIII) son agrupamientos metilo.

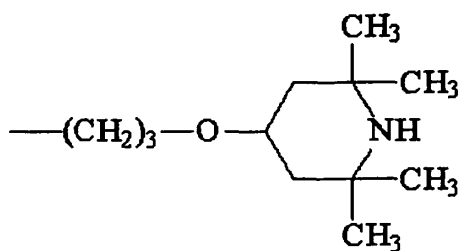
Según un modo de realización particularmente preferido, los poliorganosiloxanos A según la invención son compuestos de la fórmula general (IX) siguiente:



(IX)

fórmula en la que:

- 5 - los diferentes motivos se reparten de manera estadística por la cadena;
 - p representa un número mayor o igual a 0 y de preferencia comprendido entre 1 a 2000;
 - r representa un número mayor o igual a 0 y de preferencia comprendido entre 1 y 2000;
 - 10 - q representa un número mayor o igual a 1, de preferencia comprendido entre 1 y 50;
 - R¹⁰ representa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono;
 - 15 - el agrupamiento U tiene el mismo significado que U', R¹¹ tiene el mismo significado que R⁴ y R¹² tiene el mismo significado que R⁶ descritos anteriormente.
- Según un modo preferido, la suma p+r está comprendida entre 1 y 800.
- 20 Según otro modo de realización preferido, el agrupamiento funcional V es un radical propiloxitetrametilpiperidina de la fórmula (X) siguiente:



(X)

- 25 Los poliorganosiloxanos A desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo en los que de 0,8 a 4% de los átomos de silicio están sustituidos con un agrupamiento funcional V según la invención son particularmente ventajosos, especialmente cuando se utilizan en composiciones cosméticas tales como las descritas a continuación.
- Según otro modo de realización particularmente preferido, el agrupamiento funcional V está presente a razón de 2 a 4% en peso con respecto al peso total del aceite de silicona.
- 30 Otro objetivo de la invención se refiere a una composición cosmética y/o dermatológica desprovista de toxicidad por contacto cutáneo caracterizada porque comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un poliorganosiloxano A según la invención y tal como se describe anteriormente.
- 35 Las composiciones según la invención contienen un medio acuoso cosméticamente aceptable. Presentan un pH que puede ir de 3,5 a 11, de preferencia de 5,5 a 11, y aún más preferiblemente de 5,5 a 8,5.
- 40 El "medio cosméticamente aceptable" (o "vector cosméticamente aceptable") de las composiciones según la invención está más particularmente constituido por agua y eventualmente disolventes orgánicos cosméticamente aceptables.

“Medio cosméticamente aceptable” o “vector cosméticamente aceptable”:

5 Puede utilizarse cualquier medio cosméticamente aceptable que permita formular los poliorganosiloxanos A según la invención y obtener la forma de composición cosmética deseada para el uso pretendido. Son conocidos por el experto en la materia diferentes medios cosméticamente aceptables para diferentes tipos de formulaciones.

10 A modo de ejemplos de vectores cosméticamente aceptables, se pueden citar los vectores acuosos (que comprenden agua), los vectores alcohólicos (que comprenden un alcohol, por ejemplo etanol, isopropanol, etilenglicol o polietilenglicol), propilenglicol, vectores hidroalcohólicos (que comprenden una mezcla de agua y un alcohol, por ejemplo etanol, isopropanol, etilenglicol o polietilenglicol). Ciertos aceites, volátiles o no, pueden utilizarse igualmente. Se citan, por ejemplo, las siliconas fluidas tales ciclopentasiloxano, por ejemplo Mirasil CM5 comercializado por Bluestar Silicones.

15 El experto en la materia sabe elegir los vectores adaptados a los tipos de formulaciones deseadas y a los usos pretendidos. Por ejemplo, los vectores acuosos se utilizan generalmente para champús o geles de ducha. Un vector de propilenglicol puede utilizarse en composiciones en forma de cremas. Un vector de ciclometicona puede utilizarse para composiciones de maquillaje, por ejemplo para bases de maquillaje.

20 Tensioactivos:

25 La composición puede comprender al menos un tensioactivo. Puede tratarse de una mezcla de diferentes tensioactivos. Se trata de preferencia de al menos un tensioactivo aniónico, solo o en mezcla. El tensioactivo puede comprender además tensioactivos aniónicos, tensioactivos anfotéricos (anfóteros verdaderos o dipolares), tensioactivos neutros y/o tensioactivos catiónicos, solos o en mezcla. Las composiciones que comprenden al menos un tensioactivo anfotérico y eventualmente un tensioactivo aniónico son particularmente ventajosas, especialmente por razones de suavidad. El contenido total de tensioactivo en la composición puede estar comprendido entre 5 y 30% en peso.

30 Para composiciones destinadas al tratamiento de cabellos, como los champús, el contenido de tensioactivo está ventajosamente comprendido entre 10 y 20% en peso. Dichas composiciones pueden comprender sales, por ejemplo cloruro de sodio o amonio, ventajosamente en cantidad inferior al 3% en peso.

35 Para composiciones destinadas al tratamiento de la piel, como geles de ducha, el contenido de tensioactivo está ventajosamente comprendido entre 5 y 15% en peso. Dichas composiciones comprenden igualmente de preferencia al menos un 2% en peso de sales, por ejemplo cloruro de sodio o amonio.

40 La proporción en peso de tensioactivo aniónico con respecto al conjunto de tensioactivos es de preferencia superior al 50%, de preferencia superior al 70%.

Los tensioactivos aniónicos pueden elegirse entre los tensioactivos siguientes:

45 - alquilestersulfonatos, por ejemplo de fórmula $R-CH(SO_3M)-CH_2COOR'$, o alquilestersulfatos, por ejemplo de fórmula $R-CH(OSO_3M)-CH_2COOR'$, en las que R representa un radical alquilo C_8-C_{20} , de preferencia $C_{10}-C_{16}$, R' un radical alquilo C_1-C_6 , de preferencia C_1-C_3 y M un catión alcalinotérreo, por ejemplo sodio o el catión amonio. Se pueden citar muy particularmente los metilestersulfonatos cuyo radical R es $C_{14}-C_{16}$;

50 - alquilbencenosulfonatos, más particularmente C_9-C_{20} , alquilsulfonatos primarios o secundarios, especialmente C_8-C_{22} y alquiliglicerolsulfonatos;

- alquilsulfatos, por ejemplo de fórmula $ROSO_3M$, en la que R representa un radical alquilo o hidroxialquilo $C_{10}-C_{24}$, de preferencia $C_{12}-C_{20}$ y M un catión con la misma definición que anteriormente;

55 - alquiletersulfatos, por ejemplo de fórmula $RO(OA)_nSO_3M$, en la que R representa un radical alquilo o hidroxialquilo $C_{10}-C_{24}$, de preferencia $C_{12}-C_{20}$; representando OA un agrupamiento etoxilado y/o propoxilado; representando M un catión con la misma definición que anteriormente y variando n generalmente de 1 a 4, como por ejemplo lauriletersulfato con $n=2$;

60 - alquilamidossulfatos, por ejemplo de fórmula $RCONHR'OSO_3M$, en la que R representa un radical alquilo C_2-C_{22} , de preferencia C_6-C_{20} , R' un radical alquilo C_2-C_3 , representando M un catión con la misma definición que anteriormente, así como sus derivados polialcoxilados (etoxilados y/o propoxilados) (alquilamidoetersulfatos);

65 - sales de ácidos grasos saturados o insaturados, por ejemplo como las de C_8-C_{24} , de preferencia $C_{14}-C_{20}$, y un catión alcalinotérreo, N-acil-N-alquiltauratos, alquilsetionatos, alquilsuccinatos y alquilsulfosuccinatos, monoésteres o diésteres de sulfosuccinatos, N-acilsarcosinatos, polietoxicarboxilatos, mono- y diésterfosfatos, por ejemplo de la fórmula siguiente: $(RO)_x-P(=O)(OM)_x$ en la que R representa un radical alquilo, alquilarilo, arilalquilo o

arilo, eventualmente polialcoxilados, siendo x y x' iguales a 1 o 2, a condición de que la suma de x y x' sea igual a 3, representando M un catión alcalinotérreo.

Los tensioactivos no iónicos pueden elegirse entre los tensioactivos siguientes:

- 5
- alcoholes grasos alcoxilados;
 - triglicéridos alcoxilados;

10

 - ácidos grasos alcoxilados;
 - ésteres de sorbitán alcoxilados;

15

 - aminas grasas alcoxiladas;
 - di(fenil-1-etil)fenoles alcoxilados;
 - tri(fenil-1-etil)fenoles alcoxilados;

20

 - alquilfenoles alcoxilados;
 - los productos resultantes de la condensación de óxido de etileno con un compuesto hidrófobo resultante de la condensación de óxido de propileno con propilenglicol, tales como los Pluronic comercializados por BASF;

25

 - los productos resultantes de la condensación de óxido de etileno y el compuesto resultante de la condensación de óxido de propileno con etilendiamina, tales como los Tetronic comercializados por BASF;
 - alquilpoliglucósidos como los descritos en el documento US 4565647; y

30

 - amidas de ácidos grasos, por ejemplo C₈-C₂₀.

Los tensioactivos anfotéricos (anfóteros verdaderos que comprenden un grupo iónico y un grupo potencialmente iónico de carga opuesta, d bipolares que comprenden simultáneamente dos cargas opuestas) pueden elegirse entre los tensioactivos siguientes:

- 35
- betaínas de manera general, especialmente carboxibetaínas, por ejemplo laurilbetaína (Mirataine BB de la compañía Rhodia) u octilbetaína; amidoalquilbetaínas como cocamidopropilbetaína (CAPB) (Mirataine BDJ de la compañía Rhodia Chimie);

40

 - sulfobetaínas o sultainas como cocamidopropilhidroxisultaina (Mirataine CBS de la compañía Rhodia);
 - alquilanoacetatos y alquilanfodiacetatos como, por ejemplo, los que comprenden una cadena coco o laurilo (Miranol C2M, C32, L32 especialmente, de la compañía Rhodia);

45

 - alquilanfopropionatos o alquilanfodipropionatos (Miranol C2M SF); y
 - alquilanfodihidroxipropilsultainas (Miranol CS).

Los tensioactivos catiónicos pueden elegirse entre las sales de aminas grasas primarias, secundarias o terciarias, eventualmente polietoxiladas, las sales de amonio cuaternario tales como cloruros o bromuros de tetraalquilamonio, alquilamidoalquilamonio, trialquilbencilamonio, trialquilhidroxialquilamonio o alquilpiridinio, derivados de imidazolina y óxidos de amina de carácter catiónico.

Agente de estabilización y/o acondicionamiento y/o auxiliar de acondicionamiento:

- 55
- La composición cosmética según la invención puede comprender ventajosamente al menos un agente de estabilización y/o de acondicionamiento (agentes acondicionadores) y/o auxiliar de acondicionamiento. Se habla también a veces de agentes de suspensión. Por auxiliar de acondicionamiento, se entiende que la presencia del agente mejora el acondicionamiento ligado a otros compuestos, por ejemplo aceites o siliconas. Los agentes se entienden como agentes diferentes del poliorganosiloxano de fórmula (I). Dichos agentes son conocidos por el experto en la materia. La composición según la invención puede comprender varios de estos agentes (mezclas o combinaciones) para asociar sus efectos y/o crear sinergias. Por otro lado, ciertos agentes pueden ejercer varias funciones. Este es el caso, por ejemplo, de los polisacáridos y sus derivados catiónicos, por ejemplo derivados catiónicos de guar.
- 60
- 65
- La proporción en peso de dichos agentes puede ser típicamente de 0,1 a 10% en peso, de preferencia de 0,3% a 8% en peso, para polisacáridos u otros agentes.

A modo de ejemplos de agentes de estabilización (o agentes estabilizantes), se pueden citar:

- 5 - poliacrilatos reticulados, por ejemplo polímeros de tipo CARBOPOL o CARBOMER comercializados por BF Goodrich o Noveon, ACRITAMER comercializados por RITA o TEGO CARBOMER comercializados por Goldschmidt. Estos compuestos pueden estar típicamente presentes en cantidades de 0,1 a 3%, de preferencia de 0,3 a 2%, en peso con respecto a la composición;
- 10 - copolímeros de acrilatos/aminoacrilatos/itaconatos PEG 20-alquilo C₁₀-C₃₀ comercializados por National Starch con el nombre STRUCTURE PLUS. Estos compuestos pueden estar típicamente presentes en cantidades de 0,1 a 3%, de preferencia de 0,3 a 2%, en peso con respecto a la composición; y
- 15 - sólidos insolubles que forman una red en la composición. Puede tratarse de mono- y/o diésteres de ácidos grasos de etilenglicol, siendo los ácidos grasos de preferencia C₁₆-C₁₈. Puede tratarse en particular de diestearato de etilenglicol (EGDS), por ejemplo comercializado por Rhodia concentrado con otros ingredientes con el nombre MIRASHEEN. Este compuesto puede estar típicamente presente en cantidades de 3 a 10%, de preferencia de 5 a 8%, en peso con respecto a la composición.

Se pueden citar igualmente los agentes viscosificantes, gelificantes o texturantes como los copolímeros acrílicos aniónicos de tipo ACULYNE comercializados por ISP o Rohm & Haas, los polisacáridos y sus derivados no catiónicos tales como derivados de celulosa como hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, derivados no iónicos de guar como hidroxipropilguar (por ejemplo, los Jaguar HP comercializados por Rhodia), algarroba, goma de tara o cassia, goma de xantano (por ejemplo, las Rhodicare comercializadas por Rhodia), succinoglucanos (por ejemplo, el Rheozan comercializado por Rhodia), alginatos, carragenanos, derivados de quitina o cualquier otro polisacárido de función texturante. Estos polisacáridos y sus derivados pueden incorporarse solos o en combinación sinérgica a otros polisacáridos. Estos compuestos pueden estar típicamente presentes en cantidades de 0,1 a 3%, de preferencia de 0,3 a 1%, en peso con respecto a la composición.

A modo de ejemplos de agentes de estabilización y/o agentes de acondicionamiento y/o auxiliar de acondicionamiento, se pueden citar:

- 30 - polímeros catiónicos derivados de polisacáridos, por ejemplo derivados catiónicos de celulosas, derivados catiónicos de almidones, derivados catiónicos de guar, derivados catiónicos de algarroba;
- 35 - polímeros catiónicos sintéticos; y
- mezclas o combinaciones de estos agentes.

Los polímeros catiónicos, sintéticos o no, que pueden asegurar la función de agente de acondicionamiento son especialmente polímeros de tipo polyquaternium, como, por ejemplo, polyquaternium-1, polyquaternium-2, polyquaternium-4, polyquaternium-5, polyquaternium-6 (igualmente conocido como Merquat 1000 disponible en Nalco), polyquaternium-7 (igualmente conocido como Merquat 5500 disponible en Nalco), polyquaternium-8, polyquaternium-9, polyquaternium-10 (igualmente conocido como Polymer JR 400, comercializado por Amercol), polyquaternium-11, polyquaternium-12, polyquaternium-13, polyquaternium-14, polyquaternium-15, polyquaternium-16, polyquaternium-17, polyquaternium-18, polyquaternium-19, polyquaternium-20, polyquaternium-22 (igualmente conocido como Merquat 280, 281, 298 disponible en de Nalco), polyquaternium-24, polyquaternium-27, polyquaternium-28, polyquaternium-29 (igualmente conocido como Kytamer KCO disponible en Amerchol), polyquaternium-30, polyquaternium-31, polyquaternium-32, polyquaternium-33, polyquaternium-34, polyquaternium-35, polyquaternium-36, polyquaternium-37, polyquaternium-39 (igualmente conocido como Merquat 3300, 3331 disponibles en Nalco), polyquaternium-44, polyquaternium-27 (igualmente conocido como Merquat 2001 disponible en Nalco) y polyquaternium-55.

Los derivados catiónicos de guar pueden tener una función de agente de estabilización de las formulaciones, de agente de acondicionamiento y/o de agente auxiliar de acondicionamiento. A modo de ejemplos, se pueden citar:

- 55 - cloruro de hidroxipropilamonio de guar, (Jaguar C 13S, Jaguar C14S, Jaguar C17, Jaguar Excel, Jaguar C 2000, comercializados por RHODIA);
- 60 - cloruro de hidroxipropiltrimonio de hidroxipropilguar (Jaguar C162, comercializado por RHODIA);
- éter de poli(oxietanodiol-1,2)-hidroxi-2 cloruro de trimetilamonio-3-propilcelulosa o polyquaternium-10.

Otros poliorganosiloxanos:

65 La composición según la invención puede comprender un poliorganosiloxano diferente de los poliorganosiloxanos A. Este otro poliorganosiloxano puede estar presente, por ejemplo, en forma de una emulsión que define en el vector

cosméticamente aceptable una segunda familia de gotitas (se habla a menudo de coemulsiones). Puede estar igualmente en mezcla con los poliorganosiloxanos A en forma de una emulsión de gotitas de la mezcla (se puede hablar de emulsiones de mezclas), o en forma de gotitas dispersadas en los poliorganosiloxanos A (se puede hablar de emulsiones múltiples).

5 El poliorganosiloxano diferente de los poliorganosiloxanos A puede ser un poliorganosiloxano que comprende grupos polares o un poliorganosiloxano no polar.

10 A modo de ejemplos de poliorganosiloxanos que comprenden grupos polares, se pueden citar: dimeticonoles, amodimeticonas, trimetilsililamodimeticona, copolios de dimeticona, copolios ternarios, silatriazoles, copoliol de dimeticona aminados, silicona Quaternium (siliconas CTFA Quaternium 1 a 10).

15 A modo de ejemplos de poliorganosiloxanos no polares, se pueden citar polidimetilorganosiloxanos (PDMS o dimeticona), siliconas que presentan grupos fenilo, silsesquioxanos (estructura "T") y silicatos (estructura "Q"), siliconas reticuladas, copolímeros que comprenden grupos silicona, resinas de siliconas, ceras de siliconas y siloxanoalquilmetilos volátiles.

20 Al igual que para los poliorganosiloxanos A, las emulsiones de poliorganosiloxano diferente de los poliorganosiloxanos A pueden prepararse mediante emulsificación *in situ* o mediante emulsificación previa, y presentar tamaños de gotitas inferiores a 0,15 µm, o comprendidos entre 0,15 y 2 µm, o mayores o iguales a 2 µm. Se refiere al paso dedicado a las emulsiones a continuación.

Filtros UV:

25 La composición según la invención puede comprender agentes de filtros UV. Puede tratarse de agentes orgánicos o minerales. Puede tratarse, por ejemplo, de agentes minerales tales como dispersiones de partículas basadas en dióxido de titanio, óxido de cinc u óxido de cerio, de preferencia en forma nanoparticulada, dado el caso recubiertas por una capa basada en óxido o hidróxido de silicio o aluminio, por ejemplo, la dispersión comercializada con la denominación Mirasun® TiW60 por Rhodia. Puede tratarse igualmente de moléculas orgánicas. Dichas moléculas son conocidas por el experto en la materia. A modo de ejemplos de moléculas orgánicas, se citan los compuestos siguientes: Eusolex OCR o Eusolex 6300 (Merck); Parsol 1789, Parsol HS o Parsol MCX (Givaudan Roure); Mexoril SX (Chimex); Escalol 567, Escalol 587 o Escalol 507 (ISP/Van Dyk); Uvinul MS-40, Uvinul T-150 o Spectrasorb UV-24 (BASF); Neo Heliopan MA o Neo Heliopan Type E 1000 (Haarmann & Reimer); Tinosorb M (Ciba) o salicilato de homomentilo.

Otros ingredientes:

40 A modo de otros ingredientes que pueden estar comprendidos en la composición, pueden citarse agentes de coloración, tintes o colorantes, fragancias, perfumes, agentes enmascarantes de fragancias, polímeros, agentes de tamponación, complejantes, cápsulas complejantes, sales solubles, por ejemplo sales de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio, por ejemplo, NaCl o NaSO₄ o NH₄Cl, ácidos de Lewis, espesantes en forma de partículas, espesantes poliméricos, ceras espesantes, aceites, agentes emolientes, humectantes, agentes hidratantes, agentes nacarantes, opacificantes, agentes dispersantes, agentes favorecedores de la suspensión de partículas, agentes antimicrobianos, conservadores, proteínas, extractos vegetales, oxidantes, agentes modificadores de la viscosidad, agentes de gelificación, quelantes y reductores.

50 La composición puede comprender además una gran variedad de agentes activos, hidrófilos o no. Puede tratarse de agentes antifúngicos, antibacterianos, por ejemplo triclosán, agentes anticasca, por ejemplo zinc-piritión, agentes antienvjecimiento y agentes anticelulíticos.

A modo de ejemplos de materiales activos utilizables en el campo de la cosmética, se pueden citar vitaminas como la vitamina A y sus derivados, especialmente sus ésteres como acetato, palmitato y propionato, vitamina B2, ácido pantoténico, vitamina D y vitamina E; mono-, di- y triglicéridos; bactericidas; agentes absorbentes de UV, como los derivados de aminobenzoato de tipo PABA y PARA, salicilatos, cinamatos, antranilatos, dibenzoilmetanos, derivados de alcanfor y sus mezclas.

60 Pueden utilizarse igualmente agentes antienvjecimiento. A modo de ejemplos de dichos agentes, se pueden citar especialmente retinoides, vitaminas liposolubles, derivados de vitamina C como los ésteres, especialmente acetato, propionato y palmitato; ceramidas, seudoceramidas, fosfolípidos, ácidos grasos, alcoholes grasos, colesterol, esteroides y sus mezclas. Como ácidos grasos y alcoholes preferidos, se pueden citar más particularmente aquellos que poseen cadenas alquilo lineales o ramificadas que contienen de 12 a 20 átomos de carbono. Se puede tratar especialmente del ácido linoleico.

65 Se pueden emplear igualmente agentes anticelulíticos, tales como especialmente isobutilmetilxantina y teofilina; así como agentes antiacneicos, como por ejemplo resorcinol, acetato de resorcinol, peróxido de benzoilo y numerosos compuestos naturales.

5 Pueden utilizarse también como material activo aromas, perfumes, aceites esenciales y esencias. A modo de ejemplo, se pueden citar los aceites y/o esencias de menta, menta verde, menta piperita, mentol, vainilla, canela, laurel, anís, eucalipto, tomillo, salvia, hoja de cedro, nuez moscada, cítricos (limón, limón verde, pomelo, naranja), de frutas (manzana, pera, melocotón, cereza, ciruela, fresa, frambuesa, albaricoque, piña, uva, etc.), solos o en mezclas. Pueden emplearse también componentes como benzaldehído, acetato de isoamilo, butirato de etilo, etc.

10 Los agentes antimicrobianos pueden elegirse entre timol, mentol, triclosán, 4-hexilresorcinol, fenol, eucaliptol, ácido benzoico, peróxido benzoico, butilparabeno y sus mezclas.

15 Las composiciones cosméticas pueden contener igualmente polímeros que presentan propiedades filmogénicas que pueden utilizarse para aportar una función fijadora. Estos polímeros están generalmente presentes a concentraciones comprendidas entre 0,01 y 10%, preferiblemente entre 0,5 y 5%. Son preferiblemente de tipo polivinilpirrolidona, copolímeros de polivinilpirrolidona y metacrilato de metilo, copolímeros de polivinilpirrolidona y acetato de vinilo, copolímeros de politerftalato de etilenglicol/polietilenglicol y polímeros de copoliésteres tereftálicos sulfonados.

20 Se pueden incorporar igualmente a las composiciones cosméticas agentes hidratantes. A modo ilustrativo de estos últimos, se pueden citar especialmente glicerol, propilenglicol, urea, colágeno, gelatina y emolientes que se eligen generalmente entre alquilmonoglicéridos, alquildiglicéridos, triglicéridos como aceites extraídos de plantas y de vegetales o sus derivados hidrogenados, aceites minerales o aceites parafínicos, dioles, ésteres grasos y siliconas (véase anteriormente).

25 Los agentes conservantes como ésteres de ácido p-hidroxibenzoico, benzoato de sodio o cualquier agente químico que evite la proliferación bacteriana o de mohos y sea utilizado tradicionalmente en las composiciones cosméticas se introducen generalmente en estas composiciones a un nivel de 0,01 a 3% en peso. Los agentes conservantes se comercializan, por ejemplo, con los nombres Glydant, Germaben y Kathon.

30 Forma fisicoquímica de la composición cosmética:

La composición cosmética comprende un vector cosméticamente aceptable y los poliorganosiloxanos A según la invención. Los poliorganosiloxanos están dispersados en el vector cosméticamente aceptable o en una mezcla de ingredientes que comprende el vector cosméticamente aceptable. La dispersión puede ser, por ejemplo:

35 - una solución de los poliorganosiloxanos A según la invención en el vector cosméticamente aceptable o en una mezcla que comprende el vector cosméticamente aceptable;

40 - una emulsión estable de gotitas que comprende los poliorganosiloxanos A según la invención en el vector cosméticamente aceptable, o

45 - una asociación de fases separadas en al menos un estrato que comprende el vector cosméticamente aceptable y un estrato que comprende los poliorganosiloxanos A según la invención, que pueden formar una dispersión de gotitas que comprenden los poliorganosiloxanos A según la invención en el vector cosméticamente aceptable después de agitación por el usuario.

Ciertamente, el vector cosméticamente aceptable puede comprender otros ingredientes que los poliorganosiloxanos A según la invención, pudiendo estar presentes estos otros ingredientes en solución o en dispersión, por ejemplo, en forma de una suspensión de partículas sólidas, o de una emulsión que define una familia de gotitas.

50 Igualmente, los poliorganosiloxanos A según la invención pueden definir una fase en la que se dispersan uno o varios de otros ingredientes.

Se detallan a continuación varias características de composiciones cosméticas según la invención en forma de emulsiones.

55 Emulsiones:

60 Las composiciones cosméticas según la invención pueden estar en forma de emulsiones de gotitas que comprenden los poliorganosiloxanos A según la invención dispersadas en el vector cosméticamente aceptable, de preferencia en un vector acuoso.

65 Las gotitas de la emulsión pueden ser de tamaño más o menos grande. Puede referirse así a microemulsiones, miniemulsiones o macroemulsiones. En la presente solicitud, el término "emulsión" cubre especialmente todos estos tipos de emulsiones. Sin querer ligarse a teoría alguna, se precisa que las microemulsiones son generalmente sistemas termodinámicamente estables que comprenden generalmente grandes cantidades de agentes de emulsificación. Las demás emulsiones son generalmente sistemas en estado termodinámicamente inestable que

conservan durante cierto tiempo en estado metaestable la energía mecánica proporcionada por la emulsificación. Estos sistemas comprenden generalmente cantidades menores de agentes de emulsificación.

5 Las composiciones en forma de emulsiones pueden obtenerse mediante mezclado del vector, de preferencia acuoso, los poliorganosiloxanos A según la invención y, en general un agente de emulsificación, y entonces emulsificación. Se puede hablar de emulsificación *in situ*.

10 Las composiciones en forma de emulsión pueden obtenerse igualmente mediante mezclado del vector, de preferencia acuoso, con una emulsión previamente preparada de gotitas que comprenden los poliorganosiloxanos A según la invención en una fase externa, de preferencia miscible con el vector cosméticamente aceptable, de preferencia de la misma naturaleza que dicho vector, de preferencia un vector acuoso. Se puede preferir este modo de realización puesto que es sencillo de emplear. Además, este modo de realización está particularmente adaptado al empleo de composiciones cosméticas en las que el poliorganosiloxano de fórmula (I) está en forma de microemulsión. Se puede hablar de emulsificación previa.

15 Según un modo de realización particular, la emulsión es una microemulsión cuyo tamaño de gotitas es inferior a 0,15 μm . En este modo de realización, la composición comprende de preferencia una proporción superior al 10% en peso, de preferencia al menos 15% en peso, de agente de emulsificación con respecto al peso de los poliorganosiloxanos A.

20 El tamaño de las gotitas de microemulsión puede medirse en una emulsión preparada previamente a su introducción en la composición cosmética mediante difusión de luz dinámica (DQEL), por ejemplo como se describe a continuación. El aparato utilizado está constituido, por ejemplo, por un láser Spectra-Physics 2020, un correlador Brookhaven 2030 y la informática asociada. Se diluye la mezcla concentrada en agua desionizada y se filtra por 0,22 μm para quedar al final al 2% en peso. El diámetro obtenido es un diámetro aparente. Las medidas se realizan a 90° y 135° de ángulo. Para las medidas de tamaño, además del análisis clásico por acumulantes, se utilizan tres explotaciones de la función de autocorrelación (el muestreo exponencial o EXPSAM descrito por el Pr. Pike, el procedimiento de "mínimos cuadrados no restringidos negativamente" o NNLS y el procedimiento CONTIN descrito por el Pr. Provencher), que dan cada una un reparto del tamaño ponderado por la intensidad difundida, y no por la masa ni el número. Se tiene en cuenta el índice de refracción y la viscosidad del agua.

30 Según un modo ventajoso, la microemulsión es transparente. La microemulsión puede presentar, por ejemplo, una transmitancia de al menos 90%, de preferencia de al menos 95%, a una longitud de onda de 600 nm, medida por ejemplo con la ayuda de un espectrómetro Lambda 40 UV-Vis, a una concentración del 0,5% en peso en agua. En este contexto, la composición cosmética puede ser ventajosamente transparente. Puede presentar, por ejemplo, una transmitancia de al menos 90%, de preferencia de al menos 95%, a una longitud de onda de 600 nm, medida por ejemplo con la ayuda de un espectrómetro Lambda 40 UV-Vis.

40 Según otro modo de realización particular, la emulsión es una emulsión cuyo tamaño medio de las gotitas es mayor o igual a 0,15 μm , por ejemplo mayor de 0,5 μm o de 1 μm o de 2 μm o de 10 μm o de 20 μm , y de preferencia inferior a 100 μm . El tamaño de las gotitas puede medirse en una emulsión preparada previamente a su introducción en la composición cosmética o directamente en la composición cosmética diluida en agua, mediante microscopía óptica y/o granulometría láser (anализador de dispersión láser Horiba LA-910). En este modo de realización, la composición comprende de preferencia una proporción inferior al 10% en peso de agente de emulsificación, con respecto al peso de los poliorganosiloxanos A según la invención.

45 Como se menciona anteriormente, las gotitas de la emulsión pueden comprender otros ingredientes que los poliorganosiloxanos A según la invención. Así, los poliorganosiloxanos A según la invención pueden mezclarse con un ingrediente miscible, por ejemplo un aceite, de preferencia un aceite siliconado, formando la mezcla una emulsión. Las gotitas de poliorganosiloxanos A según la invención pueden comprender igualmente una emulsión de gotitas de tamaño más pequeño de una fase inmisible (fase interna). La emulsión es entonces una emulsión múltiple que comprende una fase interna dispersada en una fase intermedia que comprende los poliorganosiloxanos A según la invención, dispersada ella misma en el vector. Los ingredientes que pueden estar comprendidos en la fase interna pueden ser, por ejemplo, ingredientes activos que procuren un efecto positivo sobre la piel y/o los cabellos. Puede tratarse igualmente de agentes que favorezcan la deposición de los poliorganosiloxanos A según la invención, o de otros ingredientes, sobre la piel y/o los cabellos.

Agentes de emulsificación:

60 Los agentes de emulsificación son agentes que pueden permitir obtener una emulsión de los poliorganosiloxanos A según la invención en el vector, de preferencia agua. Puede tratarse por ejemplo de:

- un tensioactivo no iónico,

65 - un polímero anfífilo no iónico eventualmente asociado a uno o varios tensioactivos no aniónicos y/o polímeros anfífilos aniónicos,

- un tensioactivo en forma de partículas eventualmente asociado a un cotensioactivo, o
- un coloide protector.

5 Tensioactivo en forma de partículas:

Según un modo particular, el agente de emulsificación es un tensioactivo en forma de partículas eventualmente asociado a un cotensioactivo.

10 El tensioactivo en forma de partículas se elige de preferencia entre los compuestos en forma de partículas sólidos cuyo ángulo de contacto es cercano a 0°, asociados a al menos un coestabilizante elegido entre los tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o dipolares.

15 El tensioactivo en forma de partículas es, por ejemplo, una sílice de precipitación, una sílice coloidal, un silicoaluminato, óxido de cinc, óxido de titanio o una mezcla de estos compuestos, comprendiendo estos compuestos dado el caso un tratamiento de superficie.

Coloide protector:

20 Según otro modo particular, el agente de emulsificación es un coloide protector. Puede tratarse, por ejemplo, de un alcohol polivinílico, dado el caso parcialmente hidrolizado.

El contenido de coloide protector es ventajosamente de 3 a 30% en peso seco con respecto a la emulsión interna, de preferencia de 5 a 25%.

25 Tensioactivo no iónico

Según otro modo particular, el agente de emulsificación comprende un tensioactivo no iónico. Se trata de preferencia de un tensioactivo no iónico polialcoxilado, por ejemplo elegido entre el grupo constituido por:

- 30 - alcoholes grasos alcoxilados;
- triglicéridos alcoxilados;
- 35 - ácidos grasos alcoxilados;
- ésteres de sorbitán alcoxilados;
- aminas grasas alcoxiladas;
- 40 - di(fenil-1-etil)fenoles alcoxilados;
- tri(fenil-1-etil)fenoles alcoxilados; y
- 45 - alquilfenoles alcoxilados,

en el que el número de motivos alcoxilo, más particularmente oxietileno y/u oxipropileno, es tal que el valor de HLB es mayor o igual a 10.

50 Polímero anfífilo no iónico:

Según otro modo particular, el agente de emulsificación externo comprende un polímero anfífilo no iónico. Este polímero puede estar asociado a uno o varios tensioactivos aniónicos y/o polímeros anfífilos aniónicos.

55 A modo de polímeros anfífilos no iónicos, se citan los copolímeros tribloque (polietilenglicol)-(polipropilenglicol)-(polietilenglicol)

En lo que se refiere a los polímeros anfífilos no iónicos o aniónicos, se puede emplear un polímero que comprende al menos dos bloques, siendo uno hidrófilo y el otro hidrófobo. Se puede emplear un copolímero en peine.

60 Dichos polímeros anfífilos pueden obtenerse de manera ventajosa mediante polimerización radicalica denominada viva o controlada. A modo de ejemplos no limitantes de los procedimientos de polimerización denominada viva o controlada, se pueden referir especialmente las solicitudes WO 98/58974, WO 00/75207 y WO 01/42312 (xantato), WO 98/01478 (ditioésteres), WO 99/03894 (nitroxidos); WO 99/31144 (ditiocarbamatos), WO 02/26836 (ditiocarbazatos); WO 02/10223 (ditioposforoésteres), WO 96/30421 (polimerización radicalica por transferencia de átomo- ATRP). Los polímeros anfífilos pueden obtenerse así mediante polimerización aniónica. Pueden prepararse

igualmente haciendo uso de polimerizaciones por apertura de ciclo (especialmente aniónico), o mediante modificación química del polímero.

5 Más particularmente, en lo referente al polímero anfífilo no iónico, de preferencia polioxialquilenado, presente en la fase acuosa externa, puede elegirse entre los polímeros miscibles al menos en parte con la fase acuosa externa y de preferencia entre los copolímeros tribloque polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol. Se precisa que los polímeros de tipo alcohol polivinílico o tribloque de poli(ácido acrílico)/poli(acrilato de butilo)/poli(ácido acrílico) pueden utilizarse con este fin.

10 Tipo de formulación de la composición y usos:

La composición según la invención puede formularse en diferentes formas, dependiendo del aspecto que se le desee conferir, de las propiedades sensoriales (viscosidad, tacto, permanencia, ...) que se le desee conferir, y ciertamente del uso que se desee hacer de ella. Los diferentes tipos de formulaciones y los diferentes usos se modulan por la naturaleza y la cantidad de ingredientes presentes en la composición, y son conocidos por el experto en la materia.

Así, la composición puede formularse en forma de geles, fluidos más o menos viscosos, leches, cremas, aceites, pulverizadores, espumas, geles en barra (barras), pastas, lociones, concentrados de tinción, etc.

20 Las composiciones pueden elegirse especialmente entre las composiciones enumeradas en la tabla I siguiente, con las formas fisicoquímicas de los poliorganosiloxanos A, los tipos de formulación y los usos igualmente enumerados en la tabla (I) siguiente. Para estas composiciones, formas fisicoquímicas, tipos de formulación y usos, se puede remitir a las partes más detalladas de la presente solicitud.

25 Tabla I

<u>Composición</u>	<u>Forma fisicoquímica de siliconas A según la invención</u>	<u>Tipo de formulación</u>	<u>Uso</u>
Champús	Emulsión	Fluida	Limpieza y/o cuidado de los cabellos y/o coloración temporal y/o fijación de la coloración, con aclarado
Suavizante	Emulsión	Fluido	Cuidado de los cabellos y/o desenredo y/o ayuda para el peinado y/o coloración temporal y/o fijación de la coloración y/o acondicionamiento y/o acondicionamiento después de la coloración, con o sin aclarado
Gel de ducha	Emulsión	Fluido o gel	Limpieza y/o cuidado de la piel
Mascarilla capilar	Emulsión	Fluido muy viscoso	Cuidado de los cabellos
Crema solar	Emulsión	Crema	Protección de la piel contra los UV
Leche solar	Emulsión	Leche	Protección de la piel contra los UV
Aceite solar	Emulsión inversa o solución	Aceite	Protección de la piel contra los UV
Pulverizador solar	Emulsión	Fluido	Protección de la piel contra los UV
Crema dermatoprotectora	Emulsión	Crema	Cuidado de la piel
Desmaquillador	Emulsión	Crema o fluido o gel	Cuidado y/o limpieza de la piel y/o las pestañas
Maquillaje	Emulsión o suspensión inversa o solución	Crema, fluido, mascarilla, polvo, geles, barras	Coloración de la piel o las pestañas
Desodorante	Emulsión o emulsión inversa	Aerosol, gel, barras, sustancia que puede aplicarse con la ayuda de un aplicador de bola	Reducción de los efectos de la transpiración aplicado sobre la piel
Espuma de afeitar	Emulsión	Líquido muy fluido o gel que forma una espuma después de propulsión con aerosol	Preparación para el afeitado
Pulverizador moldeador o fijador	Emulsión	Fluido	Conformación de los cabellos
Gel moldeador o fijador	Emulsión	Gel	Conformación de los cabellos

Espuma moldeadora o fijadora	Emulsión	Líquido muy fluido o gel que forma una espuma después de propulsión con aerosol	Conformación de los cabellos
Composición de tinción	Emulsión	Gel o líquido viscoso	Tinte permanente o semipermanente

Entre los usos de las composiciones, se pueden mencionar los usos en los que la composición está destinada a aclararse y los usos en los que la composición está destinada a no aclararse.

5 Composiciones destinadas a aclararse ("con aclarado"):

Según los modos de realización interesantes, la composición es una composición para el cuidado de la piel y/o los cabellos, de preferencia para la limpieza y/o el tratamiento de la piel y/o los cabellos, estando dicha composición en forma de un fluido. Se trata ventajosamente de un gel de ducha, champú o suavizante destinado a aclararse, o de una mascarilla cutánea o capilar destinada a aclararse después del uso.

Para los geles de ducha y champús, la composición puede comprender ventajosamente:

- 15 - al menos un tensioactivo aniónico y/o anfotérico, solo o en mezcla,
- eventualmente al menos un agente de estabilización y/o de acondicionamiento y/o auxiliar de acondicionamiento, o una mezcla de dichos agentes,
- 20 - eventualmente otro poliorganosiloxano,
- mezclas de estos ingredientes.

Dichos ingredientes se han descrito anteriormente.

25 Para los suavizantes destinados a aclararse, la composición puede ser ventajosamente una formulación bastante viscosa, por ejemplo una crema, en forma de una emulsión que comprende una fase acuosa en la que están dispersadas una fase emulsionada aceitosa texturante y gotitas emulsionadas de los poliorganosiloxanos A según la invención. La fase acuosa comprende ventajosamente un agente de acondicionamiento, por ejemplo un polímero catiónico. Dichos polímeros se han descrito anteriormente. La fase acuosa igualmente puede comprender ventajosamente un tensioactivo catiónico. Dichos tensioactivos se han descrito anteriormente. Puede tratarse, por ejemplo, de cloruro de estearilbencildimetilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio (cloruro de cetrimonio), cloruro de diestearildimetilamonio o estearamidopropildimetilamina, por ejemplo en una cantidad de 0,3 a 2% en peso.

35 Composiciones destinadas a no aclararse (sin aclarado):

Según los modos de realización interesantes, la composición es una composición para el cuidado de la piel y/o los cabellos en forma de un fluido o en otra forma, de preferencia para el tratamiento y/o la protección y/o la modificación del aspecto de la piel y/o los cabellos, destinada a dejarse sobre la piel y/o los cabellos después de la aplicación.

40 Puede tratarse, por ejemplo, de un suavizante destinado a no aclararse, de una leche desenredante, de un agua desenredante, de un agua de alisado, de un revestimiento de cutícula ("cuticle coat"), de un producto de cuidado capilar del peinado, de un producto de cuidado capilar del peinado y repeinado, de un producto de protección solar (crema solar, leche solar, aceite solar), de una crema dermatoprotectora, de un desmaquillador, de un maquillaje, de toallitas desmaquilladoras o hidratantes, de espumas de afeitar, de espumas moldeadoras o fijadoras, de geles moldeadores o fijadores.

Los geles de ducha, champús o suavizantes, destinados a aclararse o no, comprenden los poliorganosiloxanos A según la invención, pudiendo así presentar mejoras en términos de:

- 50 - fijación de coloraciones realizadas antes o durante la aplicación de la composición,
- acondicionamiento de cabellos, particularmente sobre cabellos dañados y/o sobre las puntas,
- 55 - acondicionamiento de la piel,
- modulación del acondicionamiento de los cabellos y/o de la piel (acondicionamiento superficial o profundo),

- modulación del acondicionamiento de los cabellos y/o de la piel en función del índice de nitrógeno presente en el poliorganosiloxano,
 - 5 - efectos cosméticos tales como suavidad, flexibilidad, desenredo, brillo, capacidad de peinado de cabellos secos o mojados,
 - bajo amarilleamiento,
 - 10 - reparación de daño ligado al sol, a decoloraciones ligadas al sol o a otras condiciones exteriores, o al desgaste,
 - conservación y/o baja degradación de los compuestos comprendidos en la composición,
 - mantenimiento largo tiempo de un principio activo suministrado sobre la piel y/o los cabellos.
- 15 Los poliorganosiloxanos A según la invención pueden utilizarse en particular en composiciones destinadas al tratamiento de cabellos que se han expuesto o se están exponiendo a composiciones de tinción que comprenden un agente de oxidación, típicamente composiciones de tinción duradera que comprenden una base de oxidación o composiciones para la decoloración o el aclaramiento de los cabellos que comprenden un agente de oxidación. A este respecto, puede tratarse de un champú, un suavizante o una composición de tratamiento o acondicionamiento de cabellos después de la tinción.
- 20
- 25 La composición según la invención puede ser una composición para la tinción de cabellos. Dichas composiciones son conocidas por el experto en la materia. Se precisa que las composiciones para la tinción de cabellos pueden estar constituidas por varios productos para la tinción de cabellos destinados a mezclarse por el usuario. En la presente solicitud, salvo mención contraria o precisión particular, el término "composición para la tinción de cabellos" cubre tanto una composición completa como un producto destinado a mezclarse con otro por el usuario. En la presente solicitud, el término "tinción de cabellos" cubre cualquier modificación del color de los cabellos, se trate de una coloración propiamente dicha, de una decoloración o de una combinación de decoloración y coloración.
- 30
- 35 La composición para la tinción de cabellos puede comprender una base de oxidación (precursores de colorantes de oxidación). Puede comprender un agente de oxidación. Puede comprender un agente acoplador (modificador de coloración). Puede comprender un agente de coloración directa (colorantes directos). La composición comprende un vector cosméticamente aceptable. La composición puede comprender igualmente coadyuvantes.
- 40 Según un modo de realización, se trata de una composición para una tinción duradera que comprende una base de oxidación, un agente de oxidación y eventualmente un agente acoplador, de preferencia en forma de dos productos para asociar, un producto que comprende la base de oxidación y un producto que comprende el agente de oxidación.
- 45 Según un modo de realización, se trata de una composición para la tinción temporal o duradera que comprende un agente de coloración directa y eventualmente un agente de oxidación.
- Según un modo de realización, se trata de una composición para la decoloración o aclaramiento de los cabellos que comprende un agente de oxidación.
- 50 A modo de agentes de coloración directa, se pueden citar los colorantes nitrados bencénicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos azoicos neutros, ácidos o catiónicos, los colorantes directos quinónicos y en particular antraquinonas neutras, ácidas o catiónicas, los colorantes directos azínicos, los colorantes directos metínicos, los colorantes directos tetraazapentametínicos, los colorantes directos triarilmetánicos, los colorantes directos indoamínicos y los colorantes directos naturales.
- 55 A modo de agentes de oxidación, se pueden citar peróxido de hidrógeno, peróxido de urea, bromatos de metales alcalinos, persales tales como perboratos y persulfatos, perácidos y enzimas, especialmente peroxidasas, oxidorreductasas de 2 electrones y oxigenasas de 4 electrones.
- A modo de agentes acoplantes, se pueden citar metafenilendiaminas, metaaminofenoles, metadifenoles, acopladores naftalénicos y acopladores heterocíclicos.
- 60 A modo de vectores cosméticamente aceptables preferidos en las composiciones de tinción, se pueden citar agua y/o sus mezclas con disolventes, por ejemplo etanol, isopropanol, polioles y polioléteres como 2-butoxietanol, propilenglicol, alcoholes aromáticos como alcohol bencílico o fenoxietanol.
- 65 Los coadyuvantes pueden ser tensioactivos aniónicos, no iónicos, catiónicos o dipolares o anfotéricos, polímeros aniónicos, neutros o catiónicos, agentes espesantes minerales u orgánicos, agentes antioxidantes, agentes de penetración, agentes secuestrantes, perfumes, tampones, agentes dispersantes, agentes de acondicionamiento,

agentes filmogénicos, ceramidas, agentes conservantes y opacificantes. Ciertamente, los ingredientes mencionados anteriormente pueden utilizarse como coadyuvantes en las composiciones para tinción.

5 Las composiciones para la tinción de cabellos que comprenden los poliorganosiloxanos A según la invención pueden así:

- prevenir un aclaramiento de la coloración con el tiempo (desteñido),

10 - favorecer el mantenimiento de la coloración con el tiempo,

- disminuir la extracción del color, y/o

- reparar los cabellos frente a la oxidación.

15 En los productos de protección solar, que comprenden filtros UV, por ejemplo cremas, leches, aceites y pulverizadores solares, los poliorganosiloxanos A según la invención pueden tener por sí mismos un efecto de protección contra los efectos de los UV sobre la piel y/o los cabellos. Puede tener igualmente el efecto de mejora de la protección de otros agentes, por ejemplo los filtros UV mencionados anteriormente, contra los efectos de los UV sobre la piel y/o sobre los cabellos (sinergia entre los poliorganosiloxanos A según la invención y otros agentes). Los efectos de la protección contra los UV pueden tener igualmente interés en lo referente a la conservación del aspecto o las eficiencias de la composición con el tiempo (menos degradaciones). Así, los poliorganosiloxanos A según la invención pueden evitar un amarilleamiento de la composición.

20 Ciertamente, el especialista se encargará de elegir el compuesto o compuestos eventuales para añadir a la composición según la invención de tal manera que las propiedades ventajosas unidas intrínsecamente a la composición según la invención no sean alteradas, o no sustancialmente, por la adición prevista.

25 Según un modo de realización preferido, las composiciones cosméticas desprovistas de toxicidad por contacto cutáneo según la invención se usan como producto de cuidado y/o higiene de un material queratínico tal como piel, cuero cabelludo, cabellos, pestañas, cejas, uñas o mucosas.

30 Según otro modo de realización preferido, la composición cosmética desprovista de toxicidad por contacto cutáneo según la invención se caracteriza por el hecho de que constituye un producto capilar aclarado o no aclarado para el lavado, tinción, cuidado, acondicionamiento, alisado, conservación del peinado o conformación permanente o no de los cabellos, una composición antisolar, un producto de cuidado bucodental o un producto de maquillaje.

35 Según otro modo de realización de la invención, la composición cosmética desprovista de toxicidad por contacto cutáneo se caracteriza por el hecho de que se utiliza como composición capilar aclarada, en particular como champú moldeador y/o acondicionador, o como suavizante.

40 Cuando las composiciones de acuerdo con la invención se emplean como champús clásicos, se aplican simplemente sobre cabellos mojados y la espuma generada por masaje o fricción con las manos se elimina a continuación, después de un eventual tiempo de espera, mediante aclarado con agua, operación que puede repetirse una o varias veces.

45 Las composiciones de la invención pueden utilizarse así como productos de cuidado o de higiene tales como cremas protectoras, de tratamiento o de cuidado de la cara, manos o cuerpo, leches corporales de protección o cuidado, lociones, geles o espumas para el cuidado o la limpieza de la piel.

50 Las composiciones de la invención pueden utilizarse también como composiciones antisolares.

Las composiciones pueden consistir igualmente en preparaciones sólidas constitutivas de jabones o barras de limpieza.

55 Las composiciones pueden ser productos para el maquillaje tales como cremas para la cara, bases de maquillaje, mascarillas, perfiladores, pintalabios y esmaltes de uñas.

60 En las composiciones según la invención, los poliorganosiloxanos A pueden representar de 0,001% a 10% en peso, de preferencia de 0,01% a 5% en peso, y más particularmente, de 0,1 a 3% en peso con respecto al peso total de la composición final.

65 Otro objetivo de la invención consiste en un procedimiento de tratamiento no terapéutico cosmético de la piel, cuero cabelludo, cabellos, pestañas, cejas, uñas o mucosas, caracterizado por el hecho de que se aplica sobre el soporte queratínico una composición según la invención y tal como se define anteriormente según la técnica de uso habitual de esta composición.

Otro objetivo de la invención consiste en un uso en cosmética de una composición según la invención y tal como se define anteriormente para la limpieza y/o el cuidado y/o el acondicionamiento y/o el peinado de cabellos.

5 Otro objetivo de la invención consiste en un uso de los poliorganosiloxanos A según la invención y tales como se describen anteriormente para la limpieza y/o el cuidado y/o el acondicionamiento y/o el peinado de cabellos.

Finalmente, el último objetivo de la invención consiste en un procedimiento de tratamiento cosmético que comprende la aplicación sobre los cabellos de una cantidad eficaz de una composición cosmética según la invención y tal como se describe anteriormente.

10

Se van a dar ahora ejemplos concretos, aunque nada limitantes, ilustrativos de la invención.

Ejemplos

15 Ejemplo 1: Preparación de poliorganosiloxanos Ax desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo según la invención

Aceite 1: α,ω -Bis(trimetilsilil)poli[*dimetilmetil*-[3-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-iloxi)propil]siloxano, (aceite Rhodorsil® 21645 proporcionado por la compañía Bluestar Silicones France) - Viscosidad: 10.000 mPa.s.

20

Aceite 2: α,ω -Bis(trimetilsilil)poli[*dimetilmetil*-[3-(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-iloxi)propil]siloxano, (aceite Rhodorsil® 21650 proporcionado por la compañía Bluestar Silicones France) – Viscosidad: 90.000 mPa.s.

25 Para los aceites 1 y 2, antes del tratamiento según la invención, el índice de oligómeros que tienen una masa molecular M < 1000 Da es del orden de 2 a 2,6% con respecto a la distribución molecular total.

30 Procedimiento de “desvolatilización activada” según la invención: El aceite se carga en un reactor, se agita mecánicamente y se calienta progresivamente hasta 170°C (gracias a un fluido termoportador que transporta el calor a través de la pared del aparato). El índice de oligómeros (que tienen una masa molecular M < 1000 Da) se reduce mediante una desvolatilización activada a presiones reducidas (aproximadamente 0,4 kPa) durante un periodo suficiente de manera que sea inferior al 1%. El índice se determina mediante una cromatografía por permeación de gel (GPC).

35 Se registran los resultados en la tabla II.

Tabla II: Características de los aceites según la invención

	Materia prima = aceite 1 (Rhodorsil® 21645)			Materia prima = aceite 2 (Rhodorsil® 21650)		
Poliorganosiloxanos Ax desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo (con función piperidinilo estéricamente impedida) según la invención (después de la desvolatilización activada)	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Tiempo de desvolatilización (h) a 0,4 kPa	3	6	9	3	6	9
Índice de oligómeros que tienen una masa molecular M < 1000 Da con respecto a la distribución molecular total	0,90	0,65	0,55	0,95	0,65	0,65
Sensibilización cutánea / prueba de LLNA	Negativa (no clasificada R43)	Negativa (no clasificada R43)	Negativa (no clasificada R43)	Negativa (no clasificada R43)	Negativa (no clasificada R43)	Negativa (no clasificada R43)

Resultados de la prueba de LLNA (“ensayo de nodo linfático local”):

40 Se realiza este ensayo para cada aceite A1 a A6 según la invención y para los aceites 1 y 2 (comparativos) en ratones, y se basa en la inducción de la proliferación de linfocitos en los ganglios subyacentes al sitio de aplicación de la sustancia. Así, se evalúa la potencia sensibilizadora sobre la piel (ensayo de acuerdo con la línea directriz OCDE 429 o el procedimiento descrito en el anexo V de la directiva 67/548/CEE en su 29ª adaptación al progreso técnico -2005/73/EC). Los resultados muestran que los aceites 1 y 2 se clasifican “R43” (sensibilizantes), mientras que los aceites A1 a A6 según la invención no se clasifican “R43” (no sensibilizantes).

45

Ejemplo 2: Preparación de composiciones cosméticas (champús):

Se realizaron unas composiciones de champú de acuerdo con la invención (composiciones I1, I2, I3, I4, I5 y I6) y otras comparativas (composiciones C1 y C2).

5

Tabla III: Composiciones de champús

Constituyentes	Invención						Comparativos	
Lauriletersulfato de sodio (C12/C14 a 70/30) con 2,2 mol de óxido de etileno	11,2 g de MA	11,2 g de MA	11,2 g de MA	11,2 g de MA	11,2 g de MA	11,2 g de MA	11,2 g de MA	11,2 g de MA
Cocoilbetaína al 30% de MA en solución acuosa	5,1 g de MA	5,1 g de MA	5,1 g de MA	5,1 g de MA	5,1 g de MA	5,1 g de MA	5,1 g de MA	5,1 g de MA
Ácido lauriletercarboxílico (4,5 OE)	3 g de MA	3 g de MA	3 g de MA	3 g de MA	3 g de MA	3 g de MA	3 g de MA	3 g de MA
Hidroxietilcelulosa reticulada con epíclorhidrina y cuaternizada con trimetilamina, comercializada con la denominación JR400 por la compañía AMERCHOL	0,7 g	0,7 g	0,7 g	0,7 g	0,7 g	0,7 g	0,7 g	0,7 g
Aceites poliorganosiloxanos con funciones piperidinilo estéricamente impedidas (1,5 g de MA)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	Aceite 1	Aceite 2
Monoisopropanolamida de ácidos de copra	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
Conservantes, perfume	c.s	c.s	c.s	c.s	c.s	c.s	c.s	c.s
Hidróxido de sodio c.s.p.	pH 5,3	pH 5,3	pH 5,3	pH 5,3	pH 5,3	pH 5,3	pH 5,3	pH 5,3
Agua desmineralizada c.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100g
Composiciones	I1	I2	I3	I4	I5	I6	C1	C2

"MA" significa materia activa.

10 Se efectúa un enjabonado aplicando las composiciones I1, I2, I3, I4, I5 y I6 y las composiciones C1 y C2 sobre cabelleras de cabellos sensibilizados previamente mojados. Se hace espuma con el champú, se deja durante 10 minutos y se aclara entonces abundantemente con agua. Un panel de expertos evaluó el aspecto de los cabellos mojados y secos.

15 Resultados: Sobre cabellos mojados, las composiciones según la invención I1, I2, I3, I4, I5 y I6 se comportan tan bien como las composiciones comparativas C1 y C2, con raíces más despegadas para los cabellos tratados con la composición A según la invención. Sobre cabellos secos, el alisado visual y al tacto mejora para los cabellos tratados con la composición A según la invención.

20 Ejemplo 3: Preparación de composiciones cosméticas (champús) que comprenden 2,5 g de material activo de aceite poliorganosiloxano A con funciones piperidinilo estéricamente impedidas según la invención

25 Se preparan las mismas composiciones que se describen en el Ejemplo 2, pero con una cantidad de 2,5 g de material activo de aceite con función piperidinilo (A1 a A6) en lugar de 1,5 g para las composiciones de ensayos comparativos. Efectivamente, debido a la inocuidad de los aceites A según la invención (no clasificados R43), es actualmente posible formular composiciones que tienen una concentración de aceite con función piperidinilo (A1 a A6) superior al umbral de los 2 g de materia activa.

Tabla IV: Composiciones de champús

Constituyentes	Invención						Comparativos	
Lauriletersulfato de sodio (C12/C14 a 70/30) con 2,2 mol de óxido de etileno	11,2 g de MA	11,2 g de MA	11,2 g de MA	11,2 g de MA	11,2 g de MA	11,2 g de MA	11,2 g de MA	11,2 g de MA
Cocoilbetaína al 30% de MA en solución acuosa	5,1 g de MA	5,1 g de MA	5,1 g de MA	5,1 g de MA	5,1 g de MA	5,1 g de MA	5,1 g de MA	5,1 g de MA
Ácido lauriletercarboxílico (4,5 OE)	3 g de MA	3 g de MA	3 g de MA	3 g de MA	3 g de MA	3 g de MA	3 g de MA	3 g de MA
Hidroxietilcelulosa reticulada con epíclorhidrina y cuaternizada con trimetilamina, comercializada con la denominación JR400 por la compañía AMERCHOL	0,7 g	0,7 g	0,7 g	0,7 g	0,7 g	0,7 g	0,7 g	0,7 g

ES 2 400 024 T3

Aceites (poliorganosiloxanos con funciones piperidinilo estéricamente impedidas) (2,5 g de MA)	A1	A2	A3	A4	A5	A6	Aceite 1	Aceite 2
Monoisopropanolamida de ácidos de copra	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g	2 g
Conservantes, perfume	c.s	c.s	c.s	c.s	c.s	c.s	c.s	c.s.
Hidróxido de sodio, c.s.p.	pH 5,3	pH 5,3	pH 5,3	pH 5,3	pH 5,3	pH 5,3	pH 5,3	pH 5,3
Agua desmineralizada, c.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g	100 g
Composiciones	I7	I8	I9	I10	I11	I12	C1	C2

Se efectúan los mismos ensayos que en el Ejemplo 2.

- 5 **Resultados:** Sobre cabellos secos, el alisado visual y al tacto mejora para los cabellos tratados con las composiciones I7 a I12 según la invención con respecto a las composiciones de los ensayos comparativos (C1 y C2).

REIVINDICACIONES

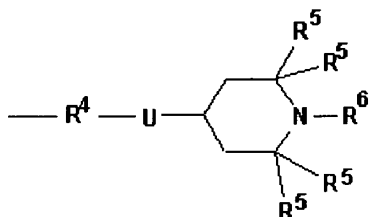
1. Poliorganosiloxanos A desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo no clasificados como sensibilizantes cutáneos "R43", que constan de al menos un motivo siloxilo por molécula sustituido con al menos un agrupamiento funcional V que comprende al menos una función piperidinilo estéricamente impedida, estando caracterizados dichos poliorganosiloxanos A porque después de su preparación se reduce el índice de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da a un valor inferior al 1% con respecto a la distribución molecular total mediante una técnica que permite la separación selectiva de los monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da.

2. Poliorganosiloxanos A desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo según la reivindicación 1, caracterizados porque la reducción del índice de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da se efectúa mediante una desvolatilización activada a una presión reducida comprendida entre 0,3 y 2 kPa y a una temperatura comprendida entre 100 y 210°C hasta que menos de un 1% de la distribución molecular total posee una masa molecular $M < 1000$ Da.

3. Poliorganosiloxanos A desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque la reducción del índice de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular $M < 1000$ Da se efectúa mediante un reactor por lotes, un evaporador de película descendente, un evaporador de película rascada, un evaporador centrífugo y un evaporador continuo rápido.

4. Poliorganosiloxanos A desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque constan de al menos un motivo siloxilo por molécula sustituido con al menos un agrupamiento funcional V ligado directamente a un átomo de silicio, siendo dicho agrupamiento funcional V un agrupamiento con función o funciones piperidinilo estéricamente impedidas elegido entre el grupo constituido por:

a) agrupamientos de fórmula (I):



(I)

fórmula en la que:

• los radicales R⁵, idénticos o diferentes, se eligen entre los radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 3 átomos de carbono y el radical fenilo; y el radical R⁶ representa un radical hidrógeno, el radical R⁵ o un átomo de O*;

• R⁴ es un radical hidrocarbonado divalente elegido entre el grupo constituido por:

- radicales alquilenos lineales o ramificados que tienen de 2 a 18 átomos de carbono;

- radicales alquilenocarbonilo cuya parte alquilenos lineal o ramificada consta de 2 a 20 átomos de carbono;

- radicales alquilenociclohexileno cuya parte alquilenos lineal o ramificada consta de 2 a 12 átomos de carbono y la parte ciclohexileno consta de un agrupamiento OH y eventualmente 1 o 2 radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono;

- radicales de fórmula R⁷-O-R⁷ en la que los radicales R⁷ idénticos o diferentes representan radicales alquilenos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono;

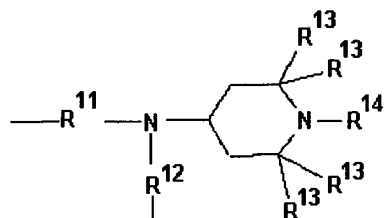
- radicales de fórmula R⁷-O-R⁷ en la que los radicales R⁷ tienen los significados indicados anteriormente y uno de ellos o los dos están sustituidos con uno o dos agrupamientos -OH;

- radicales de fórmula R⁷-COO-R⁷ en la que los radicales R⁷ tienen los significados indicados anteriormente, y

- radicales de fórmula R⁸-O-R⁹-O-CO-R⁸ en la que los radicales R⁸ y R⁹ idénticos o diferentes representan radicales alquilenos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono y el radical R⁹ está eventualmente sustituido con un radical hidroxilo; y

- U representa -O- o -N(R¹⁰)-, siendo R¹⁰ un radical elegido entre el grupo constituido por un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado que consta de 1 a 6 átomos de carbono y un radical divalente de la fórmula (II) siguiente:

5



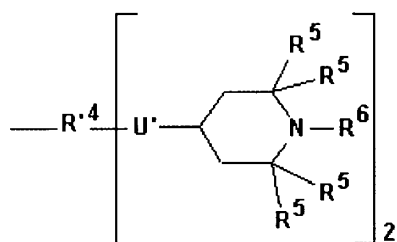
(II)

en la que R¹² tiene el mismo significado que para R⁴ indicado anteriormente, R¹¹ representa un radical divalente alquileo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, estando ligado uno de los enlaces de valencia (el de R¹¹) con el átomo de -NR¹⁰-, y estando ligado el otro (el de R¹²) con un átomo de silicio; los radicales R¹³ son idénticos o diferentes, elegidos entre radicales alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 3 átomos de carbono y el radical fenilo; y el radical R¹⁴ representa un radical hidrógeno, el radical R¹³ o un átomo de O*;

10

b) agrupamientos de fórmula (III):

15

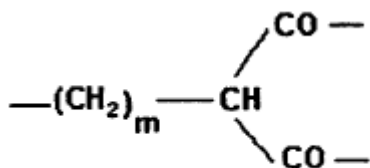


(III)

fórmula en la que:

- R⁴ se elige entre el grupo constituido por:
 - un radical trivalente de la fórmula (IV) siguiente:

20

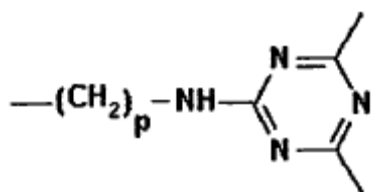


(IV)

25

en la que m representa un número de 2 a 20, y

- un radical trivalente de fórmula (VI):



(VI)

30

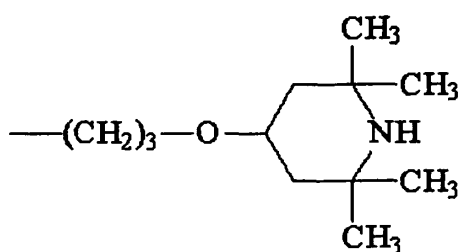
en la que p representa un número de 2 a 20;

5 • U' representa -O- o -N(R¹²)-, siendo R¹² un radical elegido entre el grupo constituido por un átomo de hidrógeno y un radical alquilo lineal o ramificado que consta de 1 a 6 átomos de carbono; y

• R⁵ y R⁶ tienen los mismos significados que los dados a propósito de la fórmula (I);

10 dichos poliorganosiloxanos A se caracterizan porque después de sus preparaciones se reduce el índice de monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular M < 1000 Da a un valor inferior al 1% con respecto a la distribución molecular total mediante una técnica que permite la separación selectiva de los monómeros, oligómeros y polímeros que tienen una masa molecular M < 1000 Da.

15 5. Poliorganosiloxanos A desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo según la reivindicación 1 o 4, caracterizados porque el agrupamiento funcional V es un radical propiloxitetrametilpiperidina de la fórmula (X) siguiente:



(X)

20 6. Poliorganosiloxanos A desprovistos de toxicidad por contacto cutáneo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque están sustituidos de 0,8 a 4% de los átomos de silicio con un agrupamiento funcional V tal como se describe según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

25 7. Composición cosmética y/o dermatológica desprovista de toxicidad por contacto cutáneo no clasificada como sensibilizante cutáneo "R43", caracterizada porque comprende en un medio cosméticamente aceptable al menos un poliorganosiloxano A tal como se describe según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

30 8. Composición cosmética desprovista de toxicidad por contacto cutáneo según la reivindicación 7, caracterizada por el hecho de que se presenta en forma de emulsión, loción, gel, dispersión vesicular, pasta, barra sólida o está acondicionada en aerosol y se presenta en forma de espuma o pulverizador.

35 9. Composición cosmética desprovista de toxicidad por contacto cutáneo según la reivindicación 7 u 8, caracterizada por el hecho de que se utiliza como producto de cuidado y/o higiene de un material queratínico tal como piel, cuero cabelludo, cabellos, pestañas, cejas, uñas o mucosas.

40 10. Composición cosmética desprovista de toxicidad por contacto cutáneo según la reivindicación 7, caracterizada por el hecho de que constituye un producto capilar aclarado o no aclarado para el lavado, tinción, cuidado, acondicionamiento, desenredo, conservación del peinado o conformación permanente o no de los cabellos, una composición antisolar, un producto de cuidado bucodental o un producto de maquillaje.

45 11. Composición cosmética desprovista de toxicidad por contacto cutáneo según la reivindicación 7, caracterizada por el hecho de que se utiliza como composición capilar aclarada, en particular como champú moldeador y/o acondicionador, o como suavizante.

50 12. Procedimiento de tratamiento no terapéutico cosmético de un material queratínico tal como piel, cuero cabelludo, cabellos, pestañas, cejas, uñas o mucosas, caracterizado por el hecho de que se aplica sobre dicho material queratínico una composición tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 según la técnica de uso habitual de esta composición.

13. Uso de poliorganosiloxanos A tales como se definen según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la limpieza y/o el cuidado y/o el acondicionamiento y/o el peinado de los cabellos.