

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 848**

51 Int. Cl.:

A61K 8/49 (2006.01)

A61K 8/90 (2006.01)

A61K 8/891 (2006.01)

A61Q 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10792919 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2512427**

54 Título: **Composición cosmética que comprende un compuesto supramolecular capaz de establecer enlaces de hidrógeno, y un ingrediente adicional particular**

30 Prioridad:

18.12.2009 FR 0959202
23.12.2009 US 289412 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.02.2014

73 Titular/es:

L'ORÉAL (100.0%)
14, rue Royale
75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

BARBA, CLAUDIA y
CAVAZZUTI, ROBERTO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 443 848 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición cosmética que comprende un compuesto supramolecular capaz de establecer enlaces de hidrógeno, y un ingrediente adicional particular

5 La presente invención se refiere a una composición cosmética, especialmente para el cuidado y/o maquillado de materiales queratínicos, en particular la piel o los labios, que comprende nuevos compuestos A (denominados en el contexto de la presente solicitud de patente como compuestos supramoleculares) capaces de establecer enlaces de hidrógeno con grupos de unión parejos, combinados con un ingrediente adicional escogido de:

- elastómeros de silicona,
- polímeros formadores de películas,
- 10 - resinas de silicona,
- policondensados,
- polímeros semicristalinos,
- espesantes que comprenden al menos un grupo, y preferiblemente al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, escogidos de espesantes poliméricos y agentes organogelantes.

15 Existen muchas composiciones cosméticas para las cuales se desean propiedades de brillo de la película depositada, tras la aplicación a materiales queratínicos. Se puede hacer mención, por ejemplo, de lápiz de barras de labio o pinturas de uña. A fin de obtener tal resultado, es posible combinar materiales de partida particulares, especialmente lanolinas, con aceites "brillantes" tales como polibutenos, o ésteres de ácido graso o de alcohol graso con un número elevado de carbonos; o como alternativa ciertos aceites vegetales; o como alternativa ésteres que
20 resultan de la esterificación parcial o total de un compuesto alifático hidroxilado con un ácido aromático, como se describe en la solicitud de patente EP 1.097.699.

Sin embargo, la obtención de propiedades de brillo para el depósito de una composición cosmética está asociada ocasionalmente con una naturaleza pegajosa de las composiciones. Esta naturaleza pegajosa hace que estas formulaciones dejen marcas sobre soportes tales como vasos y copas.

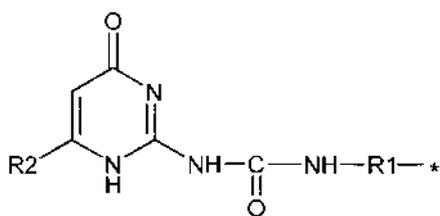
25 De este modo, los formuladores buscan materiales de partida y/o sistemas para obtener composiciones cuyo depósito se caracterice por brillo (en particular en el caso de composiciones de maquillaje de labios) y preferiblemente un efecto libre de pegajosidad, y que sean agradables para el usuario (sin sensación de tirantez).

El objetivo de la presente invención es proponer composiciones cosméticas para obtener tal depósito uniforme formador de películas sobre materiales queratínicos, combinando dicha película buenas propiedades de brillo (en particular en el caso de barra de labios), buena permanencia a lo largo del tiempo (en particular, 1 hora después de la aplicación), que sean preferiblemente no pegajosas, y que sean particularmente cómodas para el usuario (sin sensación de tirantez o sequedad). Las composiciones según la invención también permiten la producción de un depósito libre de transferencia que tiene un buen nivel de permanencia, en particular cuando es una composición de maquillaje, y buena permanencia del color del depósito sobre materiales queratínicos, en particular sobre la piel o los
35 labios.

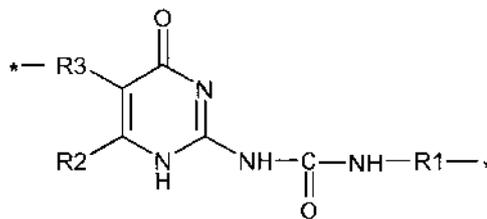
Un objeto de la presente invención es de este modo una composición cosmética para maquillar y/o cuidar materiales queratínicos (especialmente la piel o los labios), que comprende, en un medio cosméticamente aceptable:

(i) un compuesto A (denominado, en el contexto de esta solicitud de patente, como compuesto supramolecular) que se puede obtener mediante reacción entre:

- 40 - al menos un aceite que posee al menos una función reactiva nucleófila escogida de OH y NH₂, y
- al menos un grupo de unión capaz de establecer enlaces de hidrógeno con uno o más grupos de unión parejos, implicando cada emparejamiento de un grupo de unión al menos tres enlaces de hidrógeno, poseyendo dicho grupo de unión al menos una función reactiva isocianato o imidazol capaz de reaccionar con la función reactiva portada por el aceite, comprendiendo también dicho grupo de
45 unión al menos una unidad de fórmula (I) o (II):



(I)



(II)

en las que:

- 5 - R1 y R3, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical divalente a base de carbonos, escogido de (i) un grupo alquilo de C₁-C₃₂ lineal o ramificado, (ii) un grupo cicloalquilo de C₄-C₁₆, y (iii) un grupo arilo de C₄-C₁₆; que comprende opcionalmente 1 a 8 heteroátomos escogidos de O, N, S, F, Si y P; y/u opcionalmente sustituido con una función éster o amida o con un radical alquilo de C₁-C₁₂; o una mezcla de estos grupos;
- 10 - R2 representa un átomo de hidrógeno o un radical a base de carbonos, y especialmente a base de hidrocarburos, de C₁-C₃₂, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, opcionalmente aromático, que puede comprender uno o más heteroátomos escogidos de O, N, S, F, Si y P;
- (ii) combinado con al menos un ingrediente adicional escogido preferiblemente de:
 - elastómeros de silicona,
 - policondensados (también conocidos como poliésteres) que se pueden obtener haciendo reaccionar:
 - 15 • un tetraol que contiene 4 a 10 átomos de carbono;
 - un ácido monocarboxílico saturado, lineal o ramificado, que contiene de 9 a 23 átomos de carbono;
 - un ácido dicarboxílico cíclico que contiene de 6 a 12 átomos de carbono; y
 - un ácido monocarboxílico aromático que contiene de 7 a 11 átomos de carbono,
 - 20 - agentes formadores de películas, escogidos de resinas de silicona y polímeros formadores de películas, preferiblemente escogidos del grupo que comprende:
 - un copolímero etilénico de bloques formador de películas,
 - un polímero vinílico que comprende al menos una unidad a base de dendrímero de carbosiloxano,
 - 25 • una dispersión de partículas de homopolímero o copolímero radicalico acrílico o vinílico dispersas en dicha fase grasa líquida,
 - agentes estructurantes escogidos de polímeros semicristalinos y espesantes que comprenden al menos un grupo, y preferiblemente al menos dos grupos, capaces de establecer interacciones de hidrógeno, escogidos de:
 - 30 • espesantes poliméricos, y
 - agentes organogelantes.

Compuestos supramoleculares:

Los compuestos A (también conocidos como compuestos supramoleculares) funcionalizados según la presente invención están en forma de un sólido; esto hace posible formar especialmente un material no pegajoso, que no se transfiere a los dedos una vez aplicado a materiales queratínicos; este no es el caso para los compuestos funcionalizados de la técnica anterior, especialmente como se describe en el documento US 5.707.612, que están en forma de un líquido más o menos viscoso, y que forman un material pegajoso que se transfiere a los dedos tras la aplicación a materiales queratínicos.

Además, se ha encontrado que la reticulación por medio de cuatro enlaces de hidrógeno, vía grupos ureidopirimidona, puede incrementar la resistencia de esta reticulación, y de este modo mejora la permanencia del

efecto cosmético deseado, muy particularmente la permanencia del depósito o del brillo.

Además, los compuestos, o aceites funcionalizados, según la invención son fáciles de transportar en los medios cosméticos habituales, especialmente los medios oleosos cosméticos habituales.

5 Ventajosamente son compatibles con los aceites habitualmente presentes en composiciones cosméticas, y también tienen buenas propiedades para dispersar pigmentos o cargas.

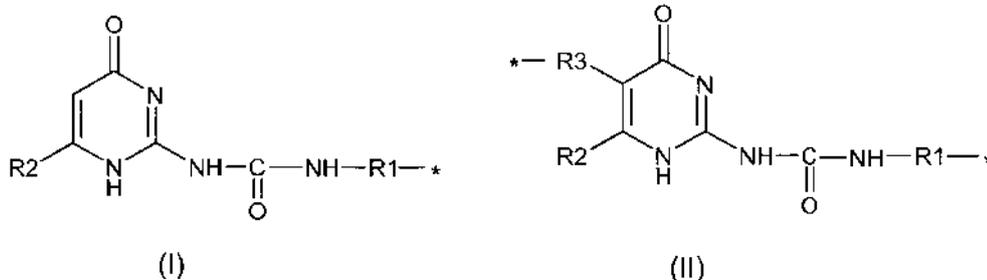
10 Son fáciles de transportar en medios oleosos o disolventes cosméticos, especialmente aceites, alcoholes grasos y/o ésteres grasos, que facilita su uso en el campo cosmético, especialmente en barra de labios. Muestran una solubilidad aceptable en medios oleosos cosméticos variados, tales como aceites vegetales, alcanos, ésteres, ya sea ésteres cortos tales como acetato de butilo o de etilo, o ésteres grasos, y alcoholes grasos, y muy particularmente en medios que comprenden isododecano, parleam, isononanoato de isononilo, octildodecanol y/o un benzoato de alquilo de C12-C15.

15 Las composiciones cosméticas según la invención muestran además buena aplicabilidad (deslizamiento en la aplicación y desmenuzamiento en el caso de composiciones sólidas) y buena cobertura; buena adherencia al soporte, ya sea a las uñas, a las pestañas, a la piel o a los labios; flexibilidad y resistencia adecuada de la película, y también una excelente durabilidad del brillo. También, las propiedades de confort y de deslizamiento son muy satisfactorias.

En general, en el contexto de la presente solicitud de patente, los compuestos A se pueden denominar sin preferencia como "compuestos supramoleculares" por conveniencia y para mayor claridad.

20 Los compuestos A (o compuestos supramoleculares) de las composiciones según la invención se pueden obtener mediante reacción entre:

- al menos un aceite que posee al menos una función reactiva nucleófila escogida de OH y NH₂, y
- al menos un grupo de unión capaz de establecer enlaces de hidrógeno con uno o más grupos de unión parejos, implicando cada emparejamiento de un grupo de unión al menos tres enlaces de hidrógeno, poseyendo dicho grupo de unión al menos una función reactiva isocianato o imidazol capaz de reaccionar con la función reactiva portada por el aceite, comprendiendo también dicho grupo de unión al menos una unidad de fórmula (I) o (II):



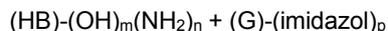
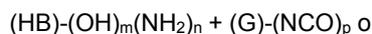
en las que:

- 30 - R1 y R3, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical divalente a base de carbonos, escogido de (i) un grupo alquilo de C₁-C₃₂ lineal o ramificado, (ii) un grupo cicloalquilo de C₄-C₁₆, y (iii) un grupo arilo de C₄-C₁₆; que comprende opcionalmente 1 a 8 heteroátomos escogidos de O, N, S, F, Si y P; y/u opcionalmente sustituido con una función éster o amida o con un radical alquilo de C₁-C₁₂; o una mezcla de estos grupos;
- 35 - R2 representa un átomo de hidrógeno o un radical a base de carbonos, y especialmente a base de hidrocarbonos, de C₁-C₃₂, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, opcionalmente aromático, que puede comprender uno o más heteroátomos escogidos de O, N, S, F, Si y P;

En conclusión, los compuestos supramoleculares de las composiciones según la invención comprenden así al menos una parte (HB) que se origina del aceite y al menos una parte (G) que se origina del grupo de unión, comprendiendo dicha parte (G) al menos una unidad de fórmula (I) o (II).

40 En particular, dichas partes (HB) y (G) están conectadas vía un enlace covalente, y pueden estar especialmente conectadas vía un enlace covalente formado durante la reacción entre las funciones reactivas OH y/o NH₂ portadas por el aceite y las funciones reactivas isocianato portadas por el grupo de unión; o, como alternativa, entre las funciones reactivas NH₂ portadas por el aceite y las funciones isocianato o imidazol portadas por el grupo de unión.

La producción preferente de los compuestos según la invención se puede representar así específicamente de forma esquemática mediante la reacción química entre las siguientes especies:



5 en las que m, n y p son números enteros no iguales a cero.

El aceite que se puede usar para preparar el compuesto según la invención, que se puede representar preferiblemente de forma esquemática como $(HB)-(OH)_m(NH_2)_n$, es una sustancia grasa o una mezcla de sustancias grasas, que no es cristalina a 25°C, y es líquida a temperatura ambiente y a presión atmosférica (25°C, 1 atm.); preferiblemente apolar, o incluso preferiblemente insoluble en agua.

10 Preferiblemente, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular según la invención es no polimérico.

El término "líquido" significa que la viscosidad del compuesto es menor o igual a 2500 centipoises, a 110°C y 1 atm., medida con un reómetro de Brookfield DV-I o Brookfield Cap 1000+, seleccionando la persona experta en la técnica la máquina que sea adecuada a la medida de la viscosidad.

15 El término "apolar" significa un compuesto cuyo valor HLB (balance hidrófilo/lipófilo) es bajo; especialmente menor o igual a 8, preferiblemente menor o igual a 4, y aún mejor, menor o igual a 2; preferentemente, el valor HLB debería ser suficientemente bajo para hacer posible obtener un material supramolecular que no es higroscópico, o no demasiado higroscópico.

20 El término "insoluble" significa que la fracción de aceite que se puede disolver en agua, a 25°C y 1 atm., es menor que 5% en peso (es decir, 5 g de aceite en 100 ml de agua); preferiblemente menor que 3%.

25 La expresión "sustancia grasa" significa especialmente, pero no de forma exclusiva, un compuesto a base de hidrocarbano, que comprende una o más cadenas alquílicas saturadas o insaturadas, lineales, cíclicas o ramificadas, que contienen al menos 6 átomos de carbono, y que comprenden posiblemente grupos polares tales como un grupo ácido, hidroxilo o poliol, amina, amida, ácido fosfórico, fosfato, éster, éter, urea, carbamato, tiol, tioéter o tioéster, conteniendo esta cadena posiblemente hasta 100 átomos de carbono.

Preferiblemente, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto según la invención es un aceite brillante, es decir, un aceite con un índice de refracción mayor o igual a 1,46 a 25°C, y en particular entre 1,46 y 1,55 (definiéndose el índice de refracción con respecto a la línea D del sodio, a 25°C).

30 Preferiblemente, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto según la invención es un aceite no volátil. La expresión "aceite no volátil" significa un aceite que es capaz de permanecer sobre materiales queratínicos a temperatura ambiente y a presión atmosférica durante al menos varias horas, y que tiene especialmente una presión de vapor menor que 10^{-3} mmHg (0,13 Pa).

Preferiblemente, el aceite tiene una masa molar (Mw) entre 150 y 6000, especialmente entre 170 y 4000, o incluso entre 180 y 2000, más preferentemente entre 200 y 1500, y todavía mejor entre 220 y 800 g/mol.

35 El aceite que se puede usar en el contexto de la presente invención posee al menos una función reactiva capaz de reaccionar con la función reactiva portada en el grupo de unión, y es especialmente capaz de reaccionar químicamente con los grupos isocianato o imidazol portados por el grupo de unión; preferiblemente, esta función es una función OH o NH_2 . Preferiblemente, el aceite comprende sólo funciones OH, en particular 1 a 3 funciones OH, preferentemente funciones OH primarias o secundarias, y aún mejor sólo funciones primarias.

40 El aceite según la presente invención es preferiblemente un aceite a base de carbono, y especialmente un aceite a base de hidrocarbano, que, además de la función reactiva capaz de reaccionar con el grupo de unión, puede comprender átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o fósforo. El aceite se escoge muy preferentemente de aceites cosméticamente aceptables.

El aceite que se puede usar en el contexto de la presente invención se puede escoger de:

45 (i) alcoholes grasos saturados o insaturados, lineales, ramificados o cíclicos que contienen 6 a 50 átomos de carbono, que comprenden uno o más OH; que comprenden opcionalmente uno o más NH_2 .

Se puede hacer mención en particular de:

50 - alcoholes de C6-C50, especialmente C6-C32, y en particular C8-C28, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y especialmente alcohol isoestearílico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitólico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildecanol, 2-octildodecanol, 2-octiltetradecanol, 2-deciltetradecanol y 2-dodecilhexadecanol, y especialmente los alcoholes vendidos

con el nombre Jarcol por la compañía Jarchem Industries, tales como Jarcol I-12, Jarcol I-16, Jarcol I-20 y Jarcol I-24;

- 5
- dioles de C6-C50, especialmente C6-C40, y en particular C8-C38, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente dioles de C32-C36 ramificados, y en particular el producto comercial Pripol 2033 de Uniqema;
 - trioles de C6-C50, especialmente C6-C32, y en particular C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente fitanotriol;

(ii) ésteres y éteres que poseen al menos un OH libre, y especialmente ésteres y éteres parciales de polioles, y ésteres de ácidos carboxílicos hidroxilados.

- 10
- La expresión "éster parcial de poliol" significa ésteres preparados mediante esterificación de un poliol con un ácido carboxílico sustituido o no sustituido, no siendo la reacción total, es decir, no realizada sobre todos los OH libres del poliol; como resultado, el éster todavía comprende de este modo al menos un OH libre.

Preferiblemente, el ácido carboxílico es un monoácido. También se puede usar una mezcla de ácidos carboxílicos, especialmente ácidos monocarboxílicos.

- 15
- La expresión "éter parcial de poliol" significa éteres preparados mediante esterificación de un poliol, con él mismo o con al menos algún otro alcohol monohidroxilado o polihidroxilado, preferiblemente un monoalcohol, no siendo la reacción de esterificación total, es decir, no realizándose en todos los OH libres del poliol; como resultado, el éter todavía comprende al menos un OH libre.

- 20
- La expresión "éster de ácido carboxílico hidroxilado" significa (mono y poli)ésteres preparados mediante reacción entre un ácido carboxílico que posee al menos una función OH libre y uno o más (mono o poli)alcoholes, preferentemente un monoalcohol, siendo posiblemente la reacción total o parcial (realizándose en todos o en algunos de los OH libres del alcohol).

- 25
- Entre los polioles que se pueden usar para preparar los ésteres o éteres anteriores, se puede hacer mención de propilenglicol, glicerol, neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano, poligliceroles y especialmente poliglicerol-2, poliglicerol-3 y poliglicerol-10; eritritol, dipentaeritritol, pentaeritritol, bis(trimetilolpropano), fitanotriol, sacarosa, glucosa, metilglucosa, sorbitol, fructosa, xilosa, manitol o glucosamina; y también dímeros de dioles, obtenidos especialmente de dímeros de ácidos grasos, especialmente dioles de C32-C38, y especialmente C36, alifáticos y/o alicíclicos ramificados, tales como los definidos en el artículo Hofer et al., European Coating Journal (marzo de 2000), páginas 26-37; y sus mezclas.

- 30
- Entre los monoalcoholes que se pueden usar para preparar los ésteres o éteres anteriores, se puede hacer mención de alcoholes de C3-C50 lineales o ramificados, preferiblemente ramificados, y especialmente 2-etilhexanol, octanol y alcohol isoestearílico, y sus mezclas.

- 35
- Entre los ácidos carboxílicos que se pueden usar para preparar los ésteres o éteres anteriores, se puede hacer mención de monoácidos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que contienen 6 a 50 átomos de carbono, y diácidos que contienen 3 a 12 átomos de carbono, entre los cuales se puede hacer mención de ácido octilneodecanoico, ácido hexildecanoico, ácido etilhexanoico, ácido isoestearico, ácido nonanoico, ácido isononanoico, ácido araquídico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido oxálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido cáprico, ácido hexanodioico y ácido decanoico, y sus mezclas.

- 40
- Entre los ácidos carboxílicos hidroxilados que se pueden usar para preparar los ésteres o éteres anteriores, se puede hacer mención de ácidos monohidroxilados o polihidroxilados, preferiblemente ácidos monohidroxilados, que contienen por ejemplo 4 a 28 átomos de carbono, y especialmente ácido 12-hidroxiestearico, ácido ricinoleico, ácido málico, ácido láctico y ácido cítrico; y sus mezclas.

- 45
- De este modo, el aceite que se puede usar en la presente invención se puede escoger, solo o como una mezcla, de:

- ésteres parciales de pentaeritritol, y especialmente adipato de pentaeritritol, caprato de pentaeritritol, succinato de pentaeritritol, tetraisononanoato de pentaeritritol de, triisononanoato de pentaeritritol, tetraisoestearato de pentaeritritol, triisoestearato de pentaeritritol, 2-(tetradecil)-tetradecanoato de pentaeritritol, (tetraetil)hexanoato de pentaeritritol y (tetraoctil)dodecanoato de pentaeritritol;
- 50 - diésteres, triésteres, tetraésteres o pentaésteres de dipentaeritritol, y especialmente pentaisononanoato de dipentaeritritol, pentaesoestearato de dipentaeritritol, tetraisoestearato de dipentaeritritol y tris(polihidroxiestearato) de dipentaeritritol;
- monoésteres y diésteres de trimetilolpropano, por ejemplo monoisoestearato de trimetilolpropano, diisoestearato de trimetilolpropano, mono-2-etilhexanoato de trimetilolpropano y bis(2-etilhexanoato)

de trimetilolpropano;

- monoésteres, diésteres y triésteres de bis(trimetilolpropano), por ejemplo diisoestearato de bis(trimetilolpropano), triisoestearato de bis(trimetilolpropano) y trietilhexanoato de bis(trimetilolpropano);
 - 5 - monoésteres o poliésteres parciales de glicerol o de poligliceroles, y especialmente:
 - diisoestearato de glicerilo y diisononanoato de glicerilo;
 - monoésteres, diésteres y triésteres de poliglicerol-2; por ejemplo con ácido isoesteárico, ácido 2-etilhexanoico y/o ácido isononanoico; y especialmente isoestearato de poliglicerilo-2; diisoestearato de poliglicerilo-2; triisoestearato de poliglicerilo-2; nonaioestearato de poliglicerilo-2; nonanoato de poliglicerilo-2;
 - 10 - monoésteres, diésteres, triésteres o tetraésteres de poliglicerol-3; por ejemplo con ácido isoesteárico, ácido 2-etilhexanoico y/o ácido isononanoico; y especialmente isoestearato de poliglicerilo-3; diisoestearato de poliglicerilo-3; triisoestearato de poliglicerilo-3; nonaioestearato de poliglicerilo-3; nonanoato de poliglicerilo-3;
 - 15 - ésteres parciales de poliglicerol-10 y en particular nonaioestearato de poliglicerilo-10; nonanoato de poliglicerilo-10; isoestearato de poliglicerilo-10; diisoestearato de poliglicerilo-10; triisoestearato de poliglicerilo-10;
 - monoésteres de propilenglicol, por ejemplo monoisoestearato de propilenglicol, neopentanoato de propilenglicol o monooctanoato de propilenglicol;
 - 20 - monoésteres de dímero de diol, por ejemplo dilinoleato de dímero de isoestearilo y dilinoleato de dímero de octildodecilo;
 - éteres de glicerol, tales como poligliceril-2 oleil éter, poligliceril-3 cetil éter, poligliceril-3 decil tetradecil éter y poligliceril-2 estearil éter;
 - 25 - ésteres entre un ácido monocarboxílico, dicarboxílico o tricarboxílico hidroxilado y monoalcoholes, y en particular:
 - ésteres, especialmente monoésteres, de ácido 12-hidroxiesteárico; tales como hidroxiestearato de octilo e hidroxiestearato de 2-octildodecilo; también se puede hacer mención de los polihidroxiestearatos oligoméricos correspondientes, especialmente que tienen un grado de polimerización de 1 a 10, que poseen al menos un OH residual;
 - 30 - ésteres de ácido láctico, y especialmente lactatos de alquilo de C4-40, tales como lactato de 2-etilhexilo, lactato de diisoestearilo, lactato de isoestearilo, lactato de isononilo o lactato de 2-octildodecilo;
 - ésteres de ácido málico, y especialmente malatos de alquilo de C4-40, tales como malato de bis(2-etilhexilo), malato de diisoestearilo o malato de bis(2-octildodecilo);
 - 35 - ésteres de ácido cítrico, y especialmente citratos de alquilo de C4-40, tales como citrato de triisoestearilo, citrato de trisoctilo y citrato de trisoaraquidilo;
- (iii) aceites naturales hidroxilados, aceites naturales modificados y aceites vegetales, y especialmente:
- ésteres de triglicerilo que poseen uno o más OH;
 - 40 - aceite de ricino hidrogenado o no hidrogenado, y también sus derivados, derivados especialmente de la transesterificación de aceite de ricino; por ejemplo los productos Polycin M-365 o Polycin 2525 vendidos por Vertellus;
 - aceites epoxidados modificados, consistiendo la modificación en la apertura de la función epoxi para obtener un diol, y especialmente aceite de haba de soja modificado hidroxilado; aceites de haba de soja hidroxilados (directamente hidroxilados o epoxidados previamente); y
 - 45 especialmente los aceites Agrol 2.0, Agrol 3.0 y Agrol 7.0 vendidos por Bio-Based Technologies, LLC; el aceite Soyol R2-052 de la compañía Urethane Soy System; los aceites Renuva vendidos por Dow Chemical; los aceites BioH Polyol 210 y 500 vendidos por Cargill.

Según una primera realización particularmente preferida, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular en el contexto de la presente invención se escoge de alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono, que comprenden uno o más OH; que

comprenden opcionalmente uno o más NH₂, tales como:

- 5 - monoalcoholes de C6-C50, especialmente C6-C32, y en particular C8-C28, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y especialmente alcohol isoestearílico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitoílico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildecanol, 2-octildodecanol, 2-octiltetradecanol, 2-deciltetradecanol y 2-dodecilhexadecanol, y especialmente los alcoholes vendidos con el nombre Jarcol por la compañía Jarchem Industries, tales como Jarcol I-12, Jarcol I-16, Jarcol I-20 y Jarcol I-24;
- dioles de C6-C50, especialmente C6-C40, y en particular C8-C38, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente dioles de C32-36 ramificados, y en particular el producto comercial Pripol 2033 de Uniqema;
- 10 - trioles de C6-C50, especialmente C6-C32, y en particular C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente fitanotriol;

Según esta primera realización, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular en el contexto de la presente invención se escoge preferiblemente de monoalcoholes de C6-C50, especialmente C6-C32, y en particular C8-C28, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y especialmente alcohol isoestearílico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitoílico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildecanol, 2-octildodecanol, 2-octiltetradecanol, 2-deciltetradecanol y 2-dodecilhexadecanol, y especialmente los alcoholes vendidos con el nombre Jarcol por la compañía Jarchem Industries, tales como Jarcol I-12, Jarcol I-16, Jarcol I-20 y Jarcol I-24

Según una segunda realización particularmente preferida, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular en el contexto de la presente invención se escoge de ésteres entre ácidos mono-, di- o tricarbónicos hidroxilados y monoalcoholes, y en particular:

- 25 - ésteres, especialmente monoésteres, de ácido 12-hidroxiestearico; tales como hidroxiestearato de octilo e hidroxiestearato de 2-octildodecilo; también se puede hacer mención de los polihidroxiestearatos oligoméricos correspondientes, especialmente con un grado de polimerización de 1 a 10, que contienen al menos un OH residual;
- ésteres de ácido láctico, especialmente lactatos de alquilo de C4-40, tales como lactato de 2-etilhexilo, lactato de diisoestearilo, lactato de isoestearilo, lactato de isononilo y lactato de 2-octildodecilo;
- ésteres de ácido málico, y especialmente malatos de alquilo de C4-40, tales como malato de 2-etilhexilo, malato de diisoestearilo o malato de 2-octildodecilo;
- 30 - ésteres de ácido cítrico, y especialmente citratos de alquilo de C4-40, tales como citrato de triisoestearilo, citrato de triocetilo y citrato de triisoaraquidilo;

Según esta segunda realización preferida, el aceite que se puede usar en el contexto de la presente invención se escoge preferiblemente de ésteres entre un ácido dicarbónico hidroxilado y monoalcoholes, y en particular de ácido málico, y especialmente malatos de alquilo de C4-40, tales como malato de 2-dietilhexilo, malato de diisoestearilo o malato de 2-dioctildodecilo.

En particular, cuando se usan aceites brillantes, se pueden usar los siguientes aceites brillantes, cuyo índice de refracción a 25°C se indica entre paréntesis: diisoestearato de poliglicerilo-3 (1,472), fitanotriol (1,467), aceite de ricino (1,475), 2-octildodecanol (1,46), alcohol oleílico (1,461), hidroxiestearato de octilo (1,46), isoestearato de poliglicerilo-2 (1,468), diisoestearato de poliglicerilo-2 (1,464), malato de diisoestearilo (1,462), 2-butiloctanol, 2-hexildecanol (1,45), 2-deciltetradecanol (1,457), y también sus mezclas.

Preferiblemente, los aceites que se pueden usar en la presente invención se escogen de 2-octildodecanol, malato de diisoestearilo, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-deciltetradecanol; aceite de ricino hidrogenado o no hidrogenado, y también sus derivados; aceite de haba de soja modificado hidroxilado, y sus mezclas.

Grupo de unión

45 El grupo de unión que se puede usar para formar el compuesto supramolecular de las composiciones según la invención posee al menos un grupo reactivo, especialmente isocianato o imidazol, capaz de reaccionar con las funciones reactivas, especialmente OH y/o NH₂ (exclusivamente NH₂ para imidazol), del aceite, para formar un enlace covalente, especialmente de tipo uretano, entre dicho aceite y dicho grupo de unión.

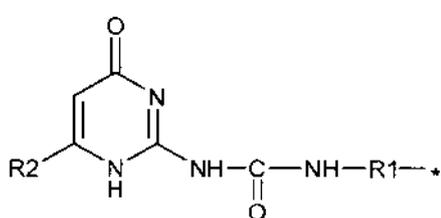
50 Preferiblemente, el grupo de unión que se puede usar para formar el compuesto supramolecular de las composiciones según la invención posee al menos un grupo reactivo, especialmente isocianato.

Dicho grupo de unión es capaz de establecer enlaces de H con uno o más grupos de unión parejos, de naturaleza química idéntica o diferente, implicando cada emparejamiento de los grupos de unión al menos 3 enlaces de H (hidrógeno), preferiblemente al menos 4 enlaces de H, y preferentemente 4 enlaces de H.

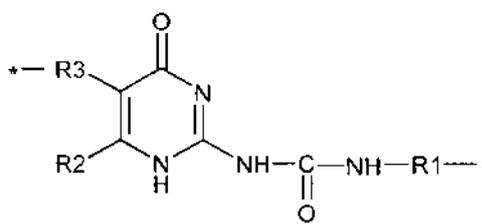
Para los fines de la invención, la expresión “grupo de unión” significa cualquier grupo funcional que comprenda grupos que son dadores o aceptores de enlaces de H, y que son capaces de establecer al menos 3 enlaces de H, preferiblemente al menos 4 enlaces de H, preferentemente 4 enlaces de H, con un grupo de unión parejo idéntico o diferente.

- 5 Para los fines de la invención, la expresión “grupo de unión parejo” significa cualquier grupo de unión que puede establecer enlaces de H con uno o más grupos de unión del mismo o de otro polímero según la invención. Los grupos de unión pueden ser de naturaleza química idéntica o diferente. Si son idénticos, entonces pueden establecer enlaces de H entre ellos mismos, y entonces se denominan como grupos de unión autocomplementarios. Si son diferentes, se escogen de manera que sean complementarios con respecto a las interacciones de H.
- 10 De este modo, dicho grupo de unión, que posee grupos isocianato, se puede representar esquemáticamente como (G)(NCO)_p, siendo p un número entero distinto de cero, preferiblemente igual a 1 ó 2.

Además, el grupo de unión comprende al menos una unidad monovalente de fórmula (I) y/o al menos una unidad divalente de fórmula (II), como se define más abajo:



(I)



(II)

15 en las que:

- R1 y R3, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical divalente a base de carbonos, escogido de (i) un grupo alquilo de C₁-C₃₂ lineal o ramificado, (ii) un grupo cicloalquilo de C₄-C₁₆, y (iii) un grupo arilo de C₄-C₁₆; que comprende opcionalmente 1 a 8 heteroátomos escogidos de O, N, S, F, Si y P; y/u opcionalmente sustituido con una función éster o amida o con un radical alquilo de C₁-C₁₂; o una mezcla de estos grupos;
- R2 representa un átomo de hidrógeno o un radical (alquilo) a base de carbonos, y especialmente a base de hidrocarburos, de C₁-C₃₂, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, opcionalmente aromático, que puede comprender uno o más heteroátomos escogidos de O, N, S, F, Si y P.

20

Preferiblemente, el grupo de unión comprende además al menos una unidad monovalente de fórmula (I).

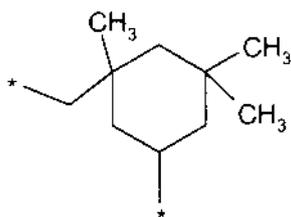
25 El radical R1 puede ser especialmente:

- un grupo alquileno de C₂-C₁₂ divalente, lineal o ramificado, especialmente un grupo 1,2-etileno, 1,6-hexileno, 1,4-butileno, 1,6-(2,4,4-trimetilhexileno), 1,4-(4-metilpentileno), 1,5-(5-metilhexileno), 1,6-(6-metilheptileno), 1,5-(2,2,5-trimetilhexileno) o 1,7-(3,7-dimetiloctileno);
- un grupo cicloalquileno o arileno de C₄-C₁₂ divalente, escogido especialmente de los siguientes radicales: - isoforona-, tolieno, 2-metil-1,3-fenileno, 4-metil-1,3-fenileno; 4,4'-metilenciclohexileno; 4,4-bisfenileno; o de estructura:

30



El término “-isoforona-” significa el radical divalente que tiene la estructura:



Preferentemente, R1 representa -isoforona-, $-(CH_2)_6-$ o 4,4'-metilénbisciclohexileno.

El radical R2 puede ser especialmente H o:

- un grupo alquilo de C_1-C_{32} , en particular C_1-C_{16} , o incluso C_1-C_{10} ;
- 5 - un grupo cicloalquilo de C_4-C_{12} ;
- un grupo arilo de C_4-C_{12} ;
- un grupo aril (C_4-C_{12})-alquilo (C_1-C_{18});
- un grupo alcoxi de C_1-C_4 ;
- un grupo arilalcoxi, en particular un grupo arilalcoxi de (C_1-C_4);
- 10 - un heterociclo de C_4-C_{12} ;

o una combinación de estos radicales, que pueden estar opcionalmente sustituidos con una función amino, éster y/o hidroxilo.

Preferiblemente, R2 representa H, CH_3 , etilo, $C_{13}H_{27}$, C_7H_{15} , fenilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, terc-butilo, n-propilo o $-CH(C_2H_5)(C_4H_9)$.

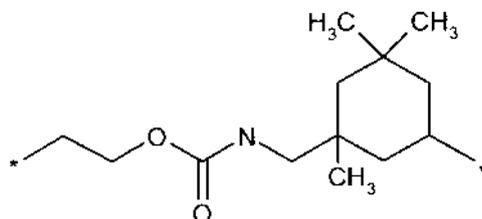
- 15 Preferiblemente, R3 representa un radical divalente $-R'3-O-C(O)-NH-R'4-$ en el que R'3 y R'4, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical divalente a base de carbono escogido de un grupo alquilo de C_1-C_{32} lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de C_4-C_{16} y un grupo arilo de C_4-C_{16} ; o una mezcla de los mismos.

- 20 En particular, R'3 y R'4 pueden representar metileno, 1,2-etileno, 1,6-hexileno, 1,4-butileno, 1,6-(2,4,4-trimetilhexileno), 1,4-(4-metilpentileno), 1,5-(5-metilhexileno); 1,6-(6-metilheptileno); 1,5-(2,2,5-trimetilhexileno), 1,7-(3,7-dimetiloctileno); 4,4'-metilénbisciclohexileno; 2-metil-1,3-fenileno; 4-metil-1,3-fenileno; 4,4'-bisfenilmetileno; 1,2-tolileno, 1,4-tolileno, 2,4-tolileno, 2,6-tolileno; 1,5-naftileno; tetrametilxilileno; isoforona.

Muy particularmente, R'3 puede representar un alquileno de C_1-C_4 , especialmente 1,2-etileno.

Preferiblemente, R'4 puede representar el radical divalente derivado de isoforona.

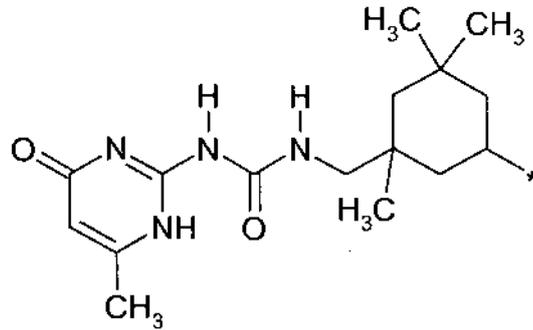
Muy particularmente, R3 puede tener la estructura:



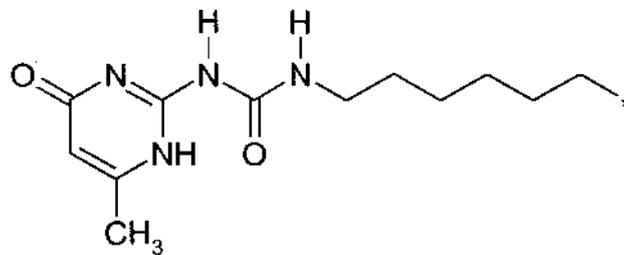
25

De una manera particularmente preferida, lo siguiente se puede aplicar en la fórmula (I):

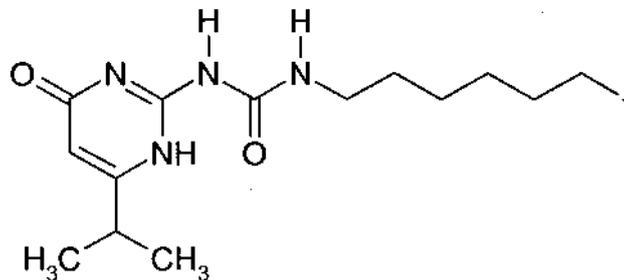
- $R_1 =$ -isoforona-, $R_2 =$ metilo, que da la unidad de fórmula:



- $R_1 = -(CH_2)_6-$, $R_2 =$ metilo, que da la unidad de fórmula:

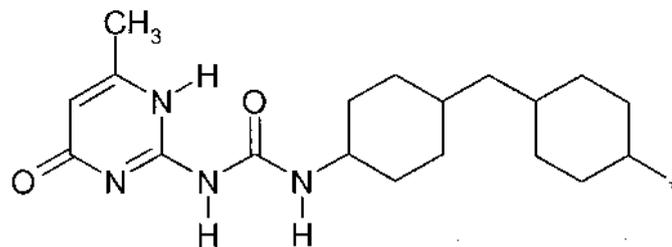


- $R_1 = -(CH_2)_6-$, $R_2 =$ isopropilo, que da la unidad de fórmula:

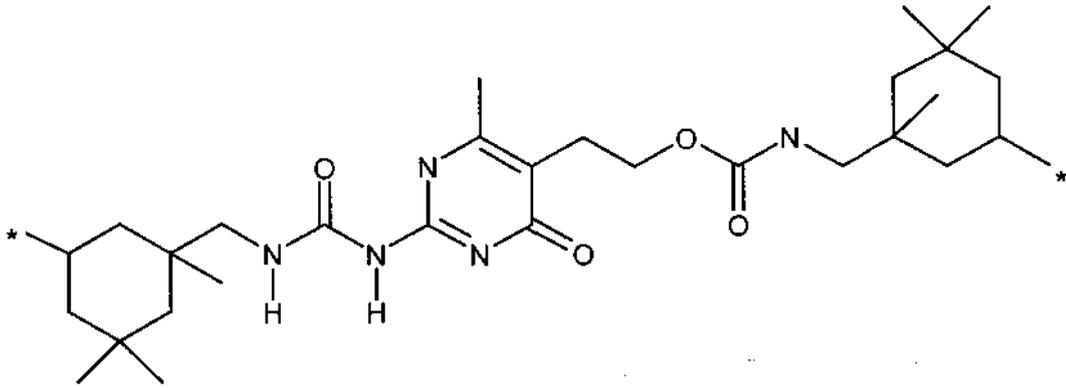


5

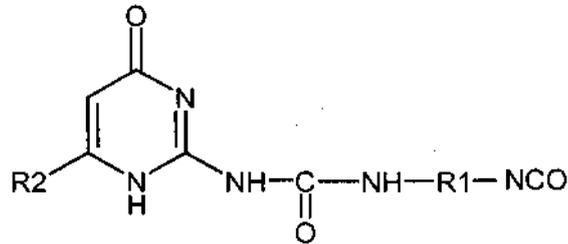
- $R_1 = 4,4'$ -metilenbisciclohexileno y $R_2 =$ metilo, que da la unidad de fórmula:



De una manera particularmente preferida, en la fórmula (II), R_1 puede representar el radical -isoforona-, $R_2 =$ metilo y $R_3 = -(CH_2)_2OCO-NH-$ isoforona-, que da la unidad divalente de fórmula:



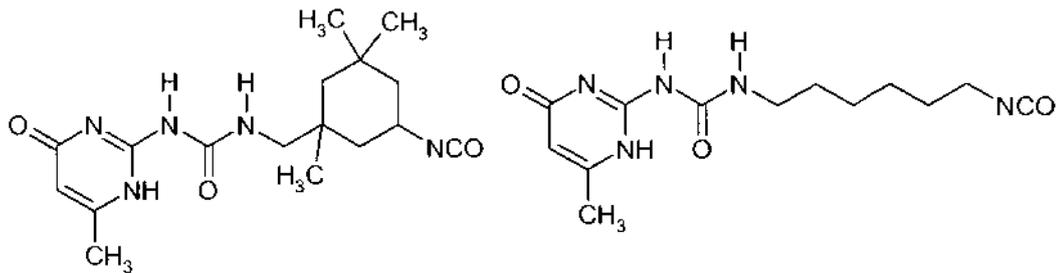
Los grupos de unión que poseen solamente una función isocianato pueden tener la fórmula:



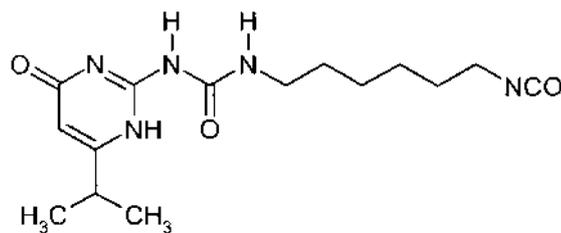
en la que R1 y R2 son como se definen anteriormente; y en particular:

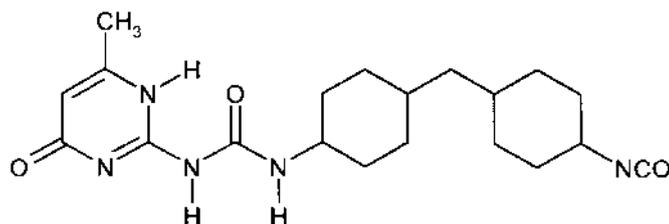
- 5 - R1 representa -isoforona-, $-(CH_2)_6-$, $-CH_2CH(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-$, 4,4'-metilénbisciclohexileno o 2-metil-1,3-fenileno;
- R2 representa H, CH₃, etilo, C₁₃H₂₇, C₇H₁₅, fenilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, terc-butilo, n-propilo o $-CH(C_2H_5)(C_4H_9)$.

Preferiblemente, los grupos de unión se pueden escoger de los siguientes grupos:

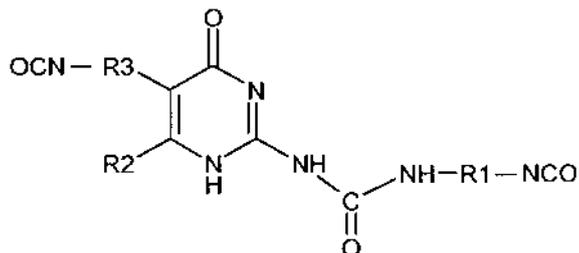


10





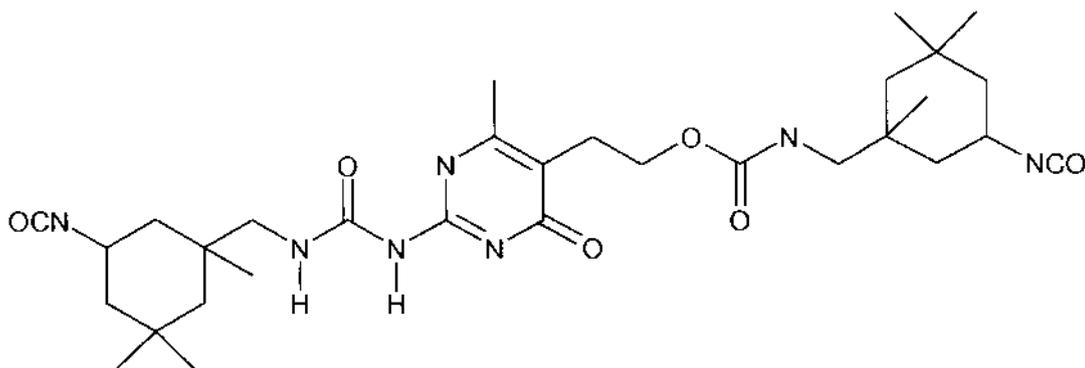
Los grupos de unión que poseen dos funciones isocianato pueden tener la fórmula:



en la que R₁, R₂ y R₃ son como se definen anteriormente, y en particular:

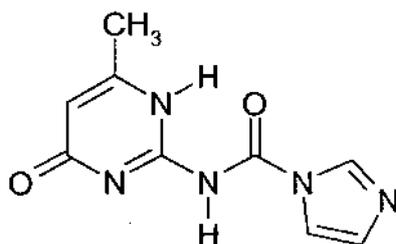
- 5 - R₁ representa -isoforona-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₆-, -CH₂CH(CH₃)-CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-CH₂, 4,4'-metilénbisciclohexileno o 2-metil-1,3-fenileno; y/o
- R₂ representa H, CH₃, etilo, C₁₃H₂₇, C₇H₁₅, fenilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, terc-butilo, n-propilo o -CH(C₂H₅)-(C₄H₉); y/o
- 10 - R₃ representa un radical divalente -R'₃-O-C(O)-NH-R'₄- en el que R'₃ y R'₄, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical divalente a base de carbono escogido de un grupo alquilo de C₁-C₃₀ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de C₄-C₁₂ y un grupo arilo de C₄-C₁₂; o una mezcla de los mismos; y especialmente R'₃ representa un alqueno de C₁-C₄, especialmente 1,2-etileno, y R'₄ representa el radical divalente derivado de isoforona.

Un grupo de unión que es muy particularmente preferido es aquel que tiene la fórmula:



15

Entre los grupos de unión que poseen un grupo imidazol, se puede hacer mención del siguiente compuesto:

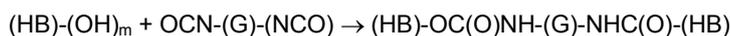


Según una realización particular de la invención, los grupos de unión se pueden unir al aceite mediante funcionalización del grupo de unión con un isocianato o imidazol.

Según otra realización, es posible llevar a cabo la reacción inversa, prefuncionalizando el aceite con un diisocianato.

5 Como se menciona anteriormente (primer modo), el compuesto según la invención puede resultar así de la reacción química entre un aceite (HB)-(OH)_m(NH₂)_n y un grupo de unión (G)-(NCO)_p o (G)-(imidazol)_p.

Preferiblemente, el aceite comprende sólo funciones hidroxilo, y el grupo de unión comprende 1 ó 2 funciones isocianato, lo que conduce a las siguientes reacciones:



10 con m = número entero mayor o igual a 1.

Preferiblemente, el grado de injerto de los OH libres del aceite es entre 1% y 100%, especialmente entre 20% y 99%, y todavía mejor entre 50% y 95%; preferiblemente, este grado es 100% (todos los OH libres están funcionalizados con un grupo de unión), especialmente cuando el aceite comprende inicialmente sólo una función OH.

15 El compuesto supramolecular según la invención se puede preparar vía los procedimientos usados habitualmente por los expertos en la técnica para formar un enlace uretánico, entre las funciones OH libres del aceite y las funciones isocianato portadas por el grupo de unión. A título de ilustración, un procedimiento de preparación general consiste en:

- asegurarse de que el aceite a funcionalizar no comprenda agua residual,
- 20 - calentar el aceite que comprende al menos una función reactiva, especialmente OH, hasta una temperatura que puede estar entre 60°C y 140°C;
- añadir el grupo de unión que posee las funciones reactivas, especialmente isocianato;
- opcionalmente agitar la mezcla, en una atmósfera controlada, a una temperatura de alrededor de 100-130°C; durante 1 a 24 horas;
- 25 - monitorizar mediante espectroscopía infrarroja la desaparición de la banda característica para isocianatos (entre 2500 y 2800 cm⁻¹) para detener la reacción en la desaparición total del pico, y después permitir que el producto final se enfríe hasta la temperatura ambiente.

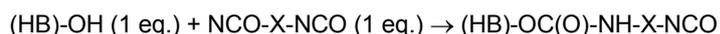
30 La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, especialmente metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, tolueno o acetato de butilo; la reacción también se puede llevar a cabo sin disolvente, en cuyo caso el aceite puede servir como disolvente.

También es posible añadir un catalizador convencional para la formación de un enlace uretánico. Un ejemplo que se puede mencionar es dilaurato de dibutilestano.

Finalmente, el compuesto supramolecular se puede lavar y secar, o incluso purificar, según el conocimiento general de una persona experta en la técnica.

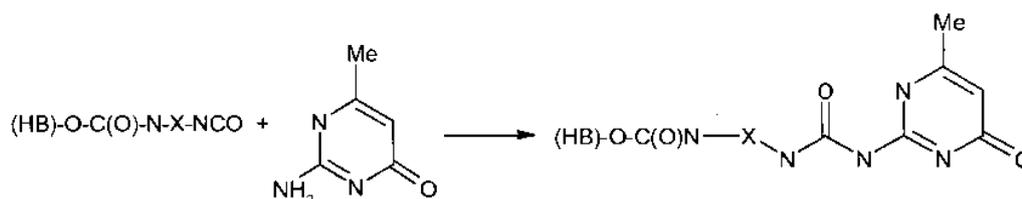
35 Según la segunda realización, la reacción puede incluir las siguientes etapas:

(i) funcionalización del aceite con un diisocianato según el siguiente esquema de reacción:



y después

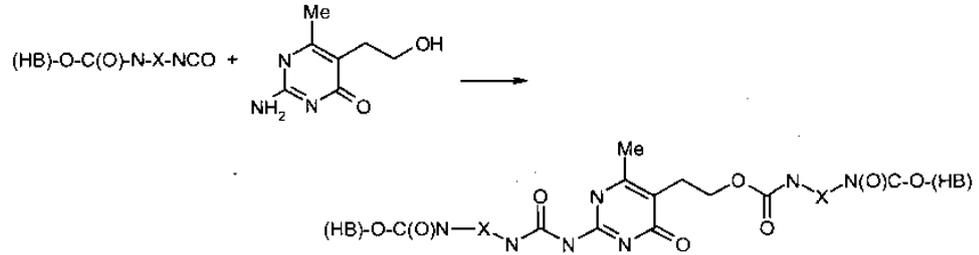
(ii) la reacción con 6-metilisocitosina:



40

o

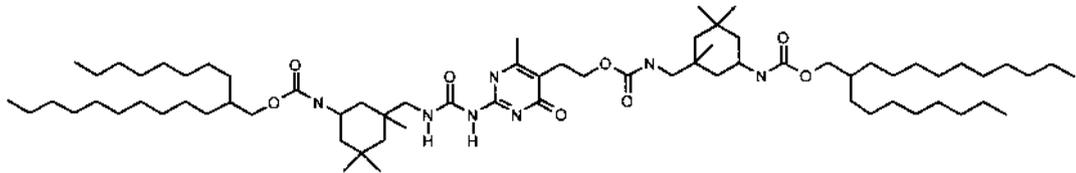
(iib) la reacción con 5-hidroxietil-6-metilisocitosina:



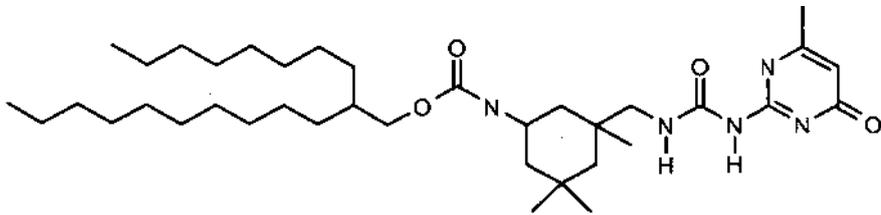
Una ilustración de tal reacción se da en Folmer et al., Adv. Mater., 12, 874-78 (2000).

5 Los compuestos supramoleculares de las composiciones según la invención pueden corresponder especialmente a las siguientes estructuras:

- octildodecanol funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:

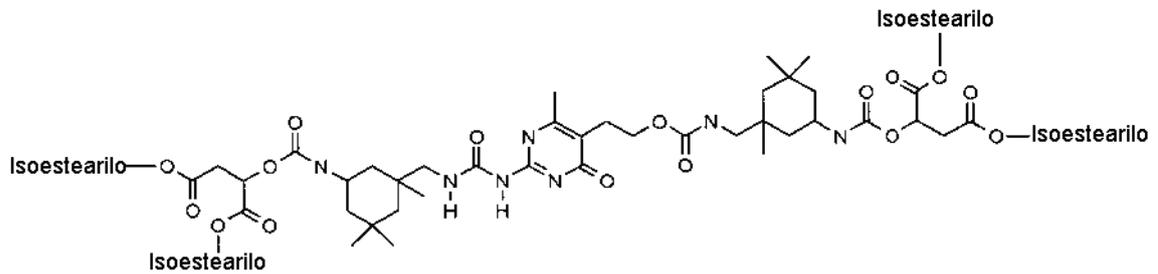


o de estructura:

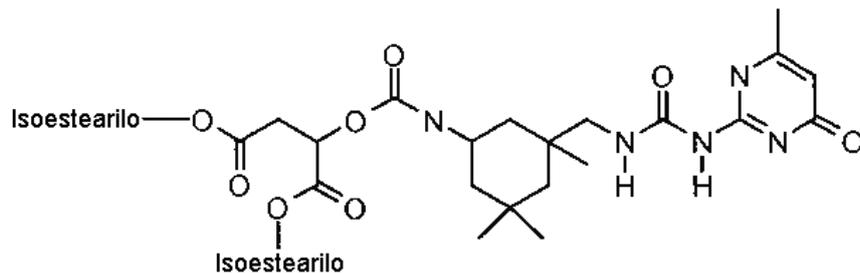


10

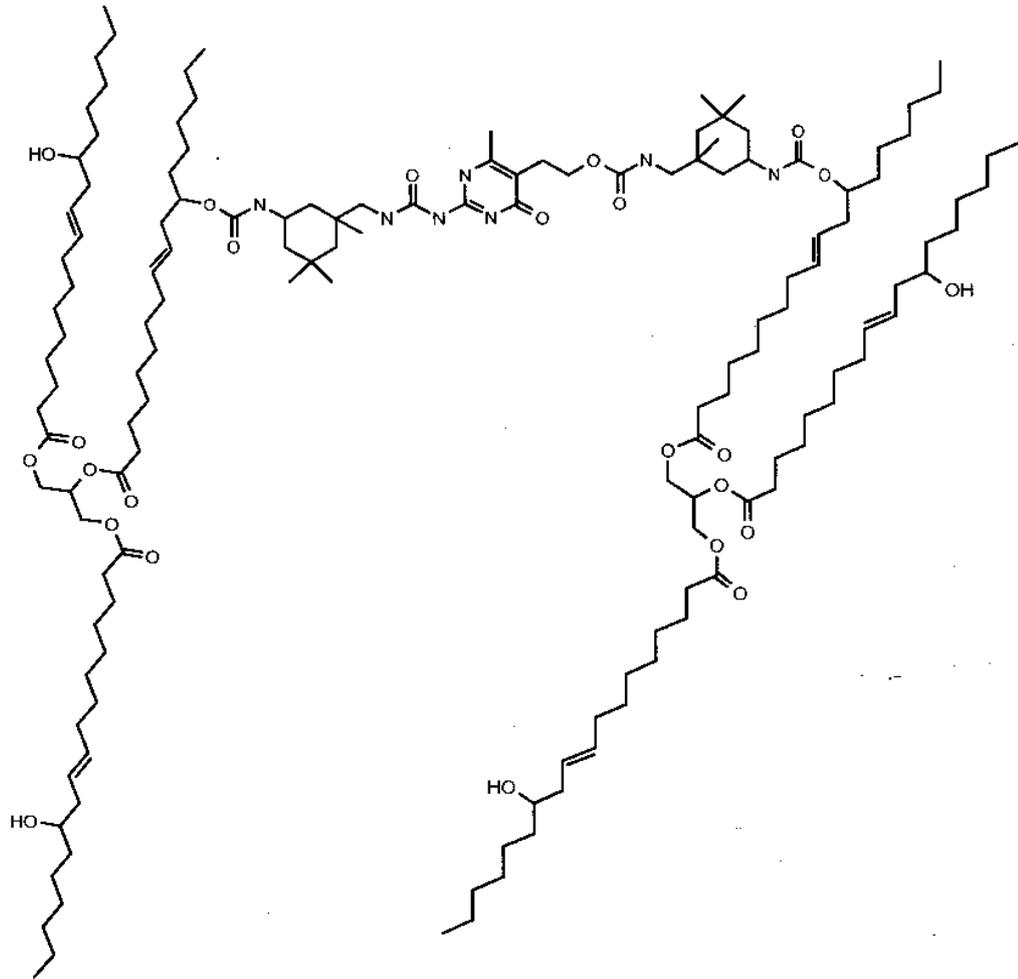
- malato de diisosteárico funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:



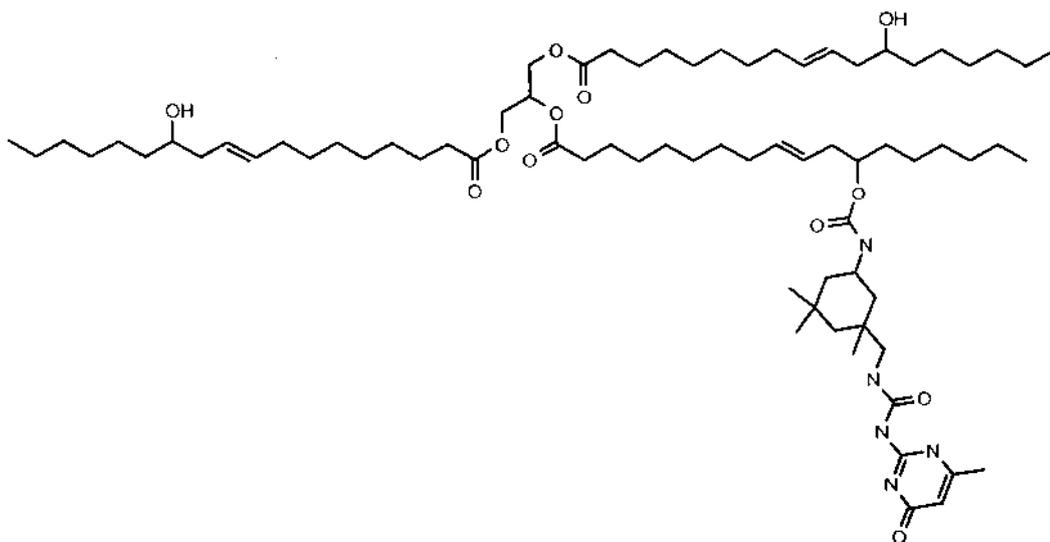
o de estructura:



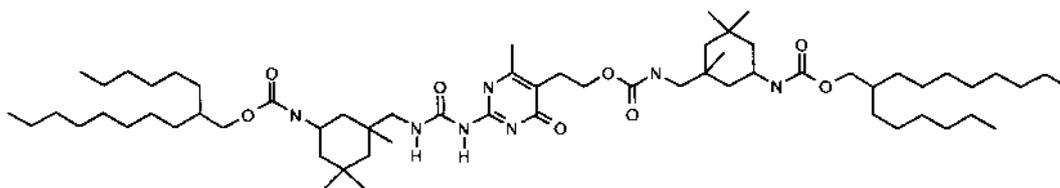
- aceite de ricino funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:



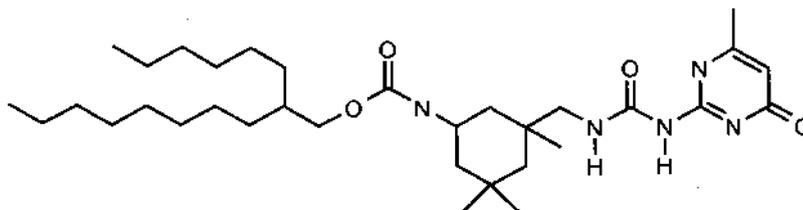
o de estructura:



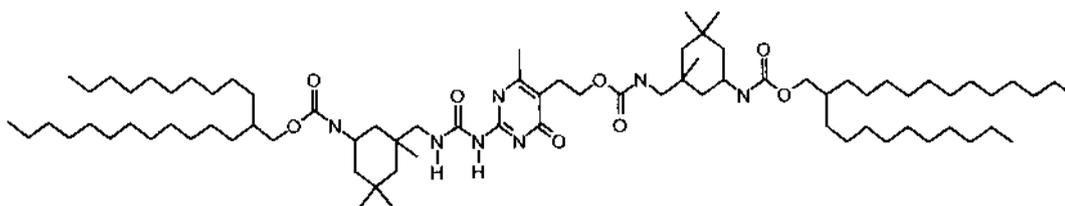
- 5 - 2-hexildodecanol funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:



o de estructura:

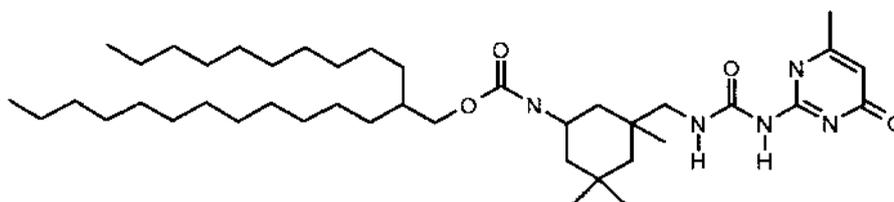


- 2-deciltetradecanol funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:



5

o de estructura:



10

Se ha encontrado que el uso de los compuestos según la invención puede conducir, tras la aplicación de la composición a materiales queratínicos, a la formación de un polímero supramolecular en forma de una red reticulada físicamente, especialmente por medio de enlaces de hidrógeno, que está generalmente en forma de una película, y que tiene una resistencia mecánica muy buena.

15

Para los fines de la invención, la expresión “polímero supramolecular” significa una cadena o red polimérica formada a partir del ensamblaje de compuestos no poliméricos según la invención con al menos algún otro compuesto no polimérico idéntico o diferente según la invención, comprendiendo cada ensamblaje al menos un par de grupos de unión emparejados idénticos o diferentes.

20

Para los fines de la invención, la expresión “par de grupos de unión emparejados” significa dos grupos de unión, cada uno de los cuales puede ser portado opcionalmente por el mismo compuesto según la invención, estando conectados juntos los dos grupos vía 4 enlaces de H.

25

De este modo, el polímero supramolecular puede tener puntos de reticulación física proporcionados por los enlaces de H entre estos pares de grupos de unión. La reticulación física asegurará el mantenimiento y persistencia del efecto cosmético de una manera similar a la reticulación química, mientras que al mismo tiempo permite la reversibilidad, es decir, la posibilidad de retirar totalmente el depósito.

Preferiblemente, el compuesto supramolecular según la invención tiene una viscosidad, medida a 125°C, de entre 30 y 6000 mPa.s, especialmente entre 150 y 4000 mPa.s, o incluso entre 500 y 3500 mPa.s, y todavía mejor entre 750 y 3000 mPa.s.

La masa molecular media numérica (Mn) del compuesto supramolecular según la invención está preferiblemente entre 180 y 8000, preferiblemente de 200 a 6000, o incluso de 300 a 4000, aún mejor de 400 a 3000, y

preferentemente de 500 a 1500.

El compuesto supramolecular según la invención es ventajosamente soluble en el medio oleoso cosmético usado habitualmente, especialmente en aceites vegetales, alcanos de C6-C32, ésteres grasos de C8-C32, ésteres cortos de C2-C7, alcoholes grasos de C8-C32, y más particularmente en medios que comprenden al menos isododecano, Parleam, isononanoato de isononilo, octildodecanol, un benzoato de alquilo de C12-C15, acetato de butilo o acetato de etilo, solos o como una mezcla.

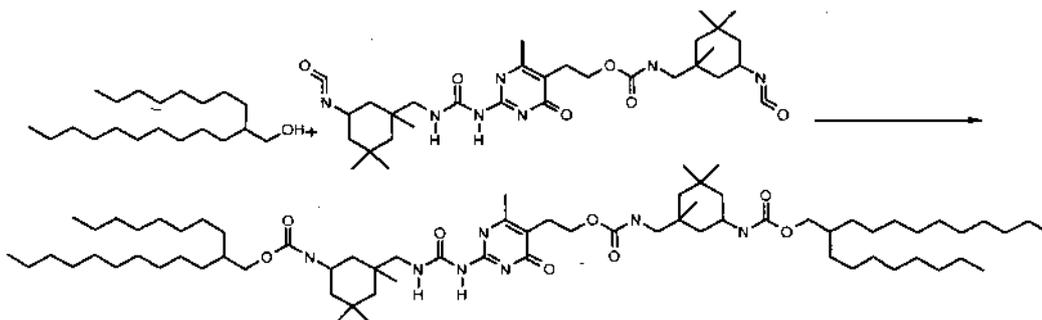
El término "soluble" significa que el compuesto forma una disolución transparente en al menos un disolvente escogido de isododecano, Parleam, isononanoato de isononilo, octildodecanol, un benzoato de alquilo de C12-C15, acetato de butilo o acetato de etilo, en una proporción de al menos 50% en peso, a 25°C.

Los compuestos supramoleculares según la invención se pueden usar ventajosamente en una composición cosmética, que además comprende un medio cosméticamente aceptable, es decir, un medio que es compatible con materiales queratínicos tales como piel facial o corporal, las pestañas, las cejas, los labios o las uñas.

Preferiblemente, la composición según la invención tiene un contenido de compuesto supramolecular de entre 5% y 95% en peso, preferiblemente entre 10% y 95% en peso, y todavía mejor preferiblemente entre 20% y 90% en peso con respecto al peso total de la composición.

Como ejemplos de compuestos supramoleculares que se pueden usar en las composiciones según la invención, se puede hacer mención de los siguientes compuestos:

Compuesto 1: Octildodecanol funcionalizado con ureidopirimidona



Se disolvieron 70 g de diisocianato de ureidopirimidona en metiltetrahydrofurano, bajo argón. Se añaden 80,3 g de octildodecanol en 100 ml de diclorometano, en argón, seguido de la adición de 15 microlitros de dilaurato de dibutilestaño (catalizador). La mezcla de reacción se pone a reflujo hasta que el pico de isocianato ($2250-2265\text{ cm}^{-1}$) ha desaparecido en espectrometría de IR.

El octildodecanol en exceso se elimina mediante lavado sucesivo del medio de reacción con metanol, seguido de tres extracciones y el secado sobre MgSO_4 . Tras evaporar la fase orgánica, se obtienen 103 g de un polvo amarillo pálido, caracterizado por RMN ^1H (estructura en conformidad).

Este polvo se puede transportar en isododecano, por ejemplo a una concentración de 10% en peso; esta concentración puede ser especialmente hasta 60% en peso en isododecano, que conduce entonces a una disolución que es viscosa pero todavía manipulable. De este modo se encuentra que funcionalizando con una ureidopirimidona, el aceite cambia de un líquido a un sólido, que puede ser transportado en isododecano a concentraciones por encima de 30%.

Cuando se aplica una disolución que comprende 50% en peso de compuesto en isododecano, tras eliminar por evaporación el disolvente, se obtiene una película transparente brillante, que muestra buena adhesión por fragmentación, y buena resistencia a la fricción.

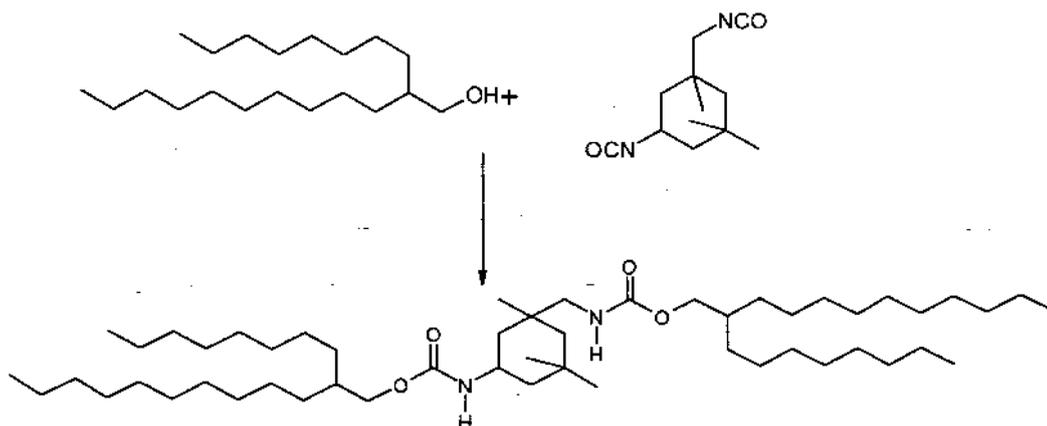
Compuesto 2: Malato de diisosteárido funcionalizado con ureidopirimidona

Se secaron 15 g (0,0234 moles) de malato de diisosteárido a presión reducida a 80°C durante 4 horas. Se añadieron 7,21 g (0,0117 moles) de isocianato de ureidopirimidona disuelto en 60 ml de metiltetrahydrofurano, y 12 μl de catalizador de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla se calentó a 95°C, en argón, durante 26 horas (desaparición de la banda característica para isocianatos en espectroscopía de IR). A la mezcla de reacción se añaden 20 ml de metiltetrahydrofurano, y la mezcla resultante se filtra entonces a través de Celite. Tras eliminar por evaporación el disolvente y secar a presión reducida, se obtiene un sólido amarillo pálido.

Compuesto 3: Aceite de ricino funcionalizado con una ureidopirimidona

Se secaron 15 g de aceite de ricino (0,016 moles) a presión reducida a 80°C durante 4 horas. Se añadió una disolución de 4,9 g de isocianato de ureidopirimidona (0,008 moles) en 60 ml de metiltetrahidrofurano, y 12 µl de catalizador de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla se calentó a 90°C durante 19 horas (desaparición total de la banda característica para isocianatos en espectroscopía de IR). Al final de la reacción, el disolvente se separó por evaporación, y el producto resultante se secó a presión reducida a 35°C toda la noche.

Se obtuvo una goma sólida de color amarillo pálido.

Compuesto 4 (comparativo con el Ejemplo 1): Octildodecanol funcionalizado con isoforona

Se secaron 10 g de octildodecanol a presión reducida a 80°C durante 2 horas, seguido de la adición de 3,72 g de diisocianato de isoforona y 25 microlitros de catalizador de dilaurato de dibutilestaño. La mezcla se calentó a 95°C en argón. La desaparición del isocianato se monitorizó mediante espectroscopía de IR (desaparición de la banda entre 2250 y 2265 cm⁻¹, tras calentar durante 12 horas).

Se obtuvo un aceite viscoso que no forma un material cohesivo.

Compuesto 5 (comparativo con el Ejemplo 2): Malato de diisoestearilo funcionalizado con isoforona

Se secaron 10 g (0,0159 moles) de malato de diisoestearilo a presión reducida a 80°C durante 3 horas. Se añadieron en argón 1,77 g (0,079 moles) de diisocianato de isoforona y 2,5 µl de catalizador (dilaurato de dibutilestaño), y la mezcla de reacción se calentó a 95°C durante 16 horas. Durante la reacción, la viscosidad del medio de reacción aumenta. La reacción se detuvo tras la desaparición del pico característico para isocianatos en la espectroscopía de IR.

Compuesto 6 (comparativo con el Ejemplo 3): Aceite de ricino funcionalizado con isoforona

Se secaron 15 g (0,016 moles) de aceite de ricino a presión reducida a 80°C durante 6 horas. Se añadieron 1,78 g (0,008 moles) de diisocianato de isoforona y 12 µl de catalizador de dilaurato de dibutilestaño, y la mezcla se calentó a 90°C durante 16 horas. La reacción se detuvo tras la desaparición del pico característico para isocianatos en la espectroscopía de IR.

Ejemplo 7

Se observaron, visualmente y al tacto, los compuestos preparados en los Ejemplos 1 a 6, y los resultados se resumen en la siguiente tabla:

	Aspecto físico del compuesto	Aspecto de la película *
		Índice de refracción ** (índice de refracción aceite no funcionalizado)
Compuesto 1	Sólido amarillo	Película pegajosa brillante, que no se rompe sobre el sustrato; no se transfiere a los dedos. 1,488 (1,46)
Compuesto 4 (comparativo)	Aceite viscoso transparente	Película que se rompe sobre un sustrato; depósito no uniforme. Se

		transfiere a los dedos. 1,474 (1,46)
Compuesto 2	Sólido amarillo	Película brillante, escasamente pegajosa, que no se rompe sobre el sustrato; depósito uniforme. No se transfiere a los dedos. 1,478 (1,462)
Compuesto 5 (comparativo)	Aceite viscoso transparente	Película pegajosa brillante que se rompe sobre el sustrato; depósito no uniforme. No se transfiere a los dedos. 1,4598 (1,462)
Compuesto 3	Sólido amarillo (goma sólida)	Película brillante, ligeramente pegajosa; comportamiento de un sólido frágil, que no se rompe sobre el sustrato; depósito uniforme. No se transfiere a los dedos. 1,4852 (1,48)
Compuesto 6 (comparativo)	Aceite viscoso transparente	Película brillante muy pegajosa, que se rompe sobre el sustrato; depósito no uniforme. Se transfiere a los dedos. 1,4813 (1,48)
* Las películas se forman a partir una disolución que contiene 40% en peso del compuesto, ya sea en isododecano para los Ejemplos 1-2 y 4-5, o en tetrahidrofurano para los compuestos 3 y 6.		
** Para las medidas del índice de refracción, todas las películas se forman a partir de una disolución que contiene 40% en peso del compuesto en tetrahidrofurano; el índice de refracción se mide tras eliminar por evaporación el disolvente.		

La expresión “película que no se rompe sobre un sustrato” significa que, tras la deposición y evaporación del disolvente, se obtiene una película “verdadera” continua, uniforme.

5 La expresión “película que se rompe sobre el sustrato” significa que, tras la deposición y evaporación del disolvente, se obtiene una película discontinua, no uniforme, “con orificios”.

Se realiza un ensayo de tribometría en estos depósitos/películas: las películas se forman a partir de una disolución a 40% en peso en tetrahidrofurano, mediante deposición sobre un elastómero de nitrilo, seguido del secado durante 24 horas a 25°C.

10 Los ensayos se realizan usando un tribómetro CSEM equipado con una bola de 6 mm de diámetro. Esta bola, sometida a una carga de 0,15 N, se frota repetidamente sobre una película (10 a 20 µm de grosor). La velocidad de rotación del disco se ajusta a 6,3 cm/s, que corresponde a una frecuencia de una revolución por segundo. El ensayo termina cuando el desgaste es total, o también se detiene después de 1000 revoluciones de estrés.

	Observaciones
Compuesto 1	La película permanece sin cambios (uniforme) durante 300 revoluciones (sin desgaste o fragilidad); el material es así cohesivo; comportamiento de un sólido.
Compuesto 4 (comparativo)	Ninguna medida posible: el material no tiene cohesión, y se comporta como un aceite.
Compuesto 2	La película permanece sin cambios (uniforme) durante 1000 revoluciones (sin desgaste o fragilidad); el material es así cohesivo y no se desgasta.

Compuesto 5 (comparativo)	El material se comporta como un aceite, con un efecto de mantequilla cuando se somete al ensayo de desgaste.
Ejemplo 3	La película es escasamente frágil pero permanece sin cambios durante 10 revoluciones; después de 10 revoluciones, el desgaste es más pronunciado; esto refleja el comportamiento de un sólido.
Compuesto 6 (comparativo)	No es posible ninguna medida puesto que no se formó inicialmente ninguna película; comportamiento de un aceite

De este modo, se encuentra que no hay disminución en el índice de refracción tras la funcionalización. El aceite mantiene su naturaleza brillante, incluso cuando se funcionaliza. También se encuentra que la funcionalización con ureidopirimidonas conduce a películas que son más o menos pegajosas, pero que no se transfieren a los dedos, a diferencia de las películas comparativas.

- Además, y principalmente, en el caso de los aceites funcionalizados con isoforona (comparativos), las películas se rompen sobre el sustrato y no forman un depósito uniforme. Por el contrario, las películas obtenidas con los compuestos según la invención no se rompen sobre el sustrato, y son uniforme y cohesivas. Los resultados de tribometría confirman las propiedades de cohesión obtenidas con los compuestos de la invención.
- De este modo, la funcionalización con ureidopirimidonas conduce a materiales que son suficientemente cohesivos para ser capaces de asegurar la permanencia del depósito, que, a propósito, es brillante, superior a la permanencia de la técnica anterior (isoforona).

En resumen: el brillo se mantiene, se mejora la cohesión del depósito, y de este modo se mejora su permanencia.

Compuesto 8: Malato de diisosteárido funcionalizado con una ureidopirimidona

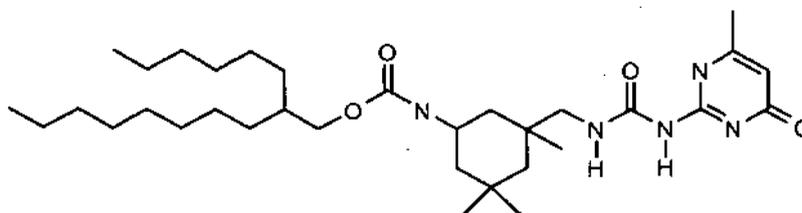
15 Protocolo de preparación

Preparación del aceite supramolecular: malato de diisosteárido funcionalizado con una ureidopirimidona

Se añadieron 150 g de malato de diisosteárido durante 1 hora 20 minutos a 50°C a una disolución de 57,4 g de diisocianato de isoforona y 38,18 g de metil isocitosina, en presencia del catalizador dilaurato de dibutilestano, con control de la exotermia y en una atmósfera inerte. La agitación se continuó durante 55 minutos a 50°C tras la adición, y entonces se añadieron 50 ml de carbonato de propileno. La temperatura del medio de reacción se elevó entonces hasta 140°C con un tiempo de contacto de 2 horas, con agitación. La temperatura del medio de reacción se redujo entonces hasta 70°C, el medio se neutralizó añadiendo 30 ml de etanol, y la agitación se continuó durante 1 hora.

Tras añadir 780 ml de acetato de etilo, el medio se filtró a través de Celite. Tras eliminar por evaporación el acetato de etilo, se añadieron 400 ml de ciclohexano al medio de reacción, y la mezcla se lavó dos veces con una mezcla de H₂O/EtOH (2v/1v) saturada con NaCl. La fase orgánica se extrajo entonces con isododecano, hasta un líquido viscoso, que corresponde a la molécula deseada en un contenido de sólidos de 50%. Para los fines de la formulación, este extracto seco se puede modificar opcionalmente añadiendo isododecano al medio.

Compuesto 9: 2-Hexildecanol funcionalizado con ureidopirimidona

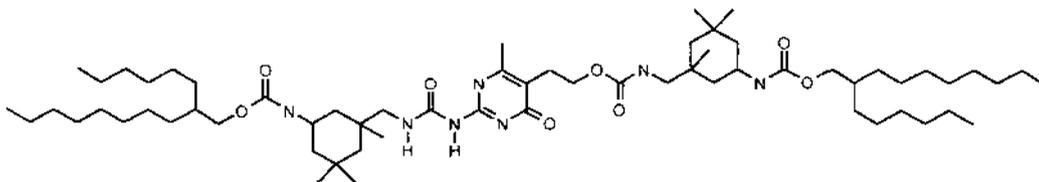


Se calentaron 126,4 g de 2-hexildecanol a 60°C a presión reducida durante 2 horas hasta secarlos. Después de 2 horas, se dejó que el aceite se enfriara hasta 20°C en argón, y entonces se añadió lentamente, durante 5 horas, a una mezcla de 116 g de diisocianato de isoforona y 55 mg de catalizador DBTL a 50°C. Al final de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se llevó hasta 110°C, y entonces se añadieron 90 ml de carbonato de propileno y 78,4 g de 6-metilisocitosina, que produce una suspensión blanca homogénea. La agitación se continuó a 110°C durante 2 horas, y la desaparición del isocianato se monitorizó mediante espectroscopía de infrarrojos. Se observó la desaparición del pico a 2250 cm⁻¹. Paralelamente, la desaparición de la amina que se origina a partir de la isocitosina se monitorizó por medio de un ensayo de aminas. Al final de la reacción, se añadieron 500 g de isododecano, a 100°C, y se obtuvo una disolución de color amarillo pálido ligeramente turbia. Se añadieron 300 ml de etanol, y la agitación se continuó durante 2 horas. Tras filtrar a través de Celite, la mezcla de reacción se extrajo

con isododecano a 80°C a fin de eliminar el alcohol y el carbonato de propileno.

Finalmente, se obtiene el producto deseado transportado en isododecano, con un contenido de sólidos de 50%. El producto se caracteriza especialmente mediante HPLC y GPC (estructura confirmada).

Compuesto 10: 2-Hexildecanol funcionalizado con ureidopirimidona



5

Se calentaron 173,1 g de 2-hexildecanol a 60°C a presión reducida durante 2 horas hasta secarlos. Después de 2 horas, se dejó que el aceite se enfriara hasta 50°C en argón, y entonces se añadió lentamente, durante 5 horas, a una mezcla de 158,7 g de diisocianato de isoforona y 77 mg de catalizador DBTL a 50°C. Al final de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se llevó hasta 110°C, y se añadieron 150 ml de carbonato de propileno y 60,3 g de 5-hidroxietil-6-metilisocitosina, que produce una suspensión blanca homogénea. La agitación se continuó a 110°C durante 5 horas, y la desaparición del isocianato se monitorizó mediante espectroscopía de infrarrojos. Se observó la desaparición del pico a 2250 cm⁻¹. Al final de la reacción, la temperatura del medio de reacción se redujo hasta 100°C, y se añadieron 780 g de isododecano; se obtuvo una mezcla de color amarillo pálido ligeramente turbia. Se añadieron 100 ml de etanol, y la agitación se continuó durante 2 horas. Tras filtrar a través de Celite, la mezcla de reacción se extrajo con isododecano a 80°C a fin de eliminar el alcohol y el carbonato de propileno.

10

15

Finalmente, se obtiene el producto deseado transportado en isododecano, con un contenido de sólidos de 50%. El producto se caracteriza especialmente mediante HPLC y GPC (estructura confirmada).

Compuesto 11: 2-Deciltetradecanol funcionalizado con ureidopirimidona

Se calentaron 126 g de 2-deciltetradecanol a 100°C a presión reducida durante 4 horas para secarlos. Después de 2 horas, el aceite se añade, durante 4 horas, a 50°C y en argón, a una mezcla de 94,7 g de diisocianato de isoforona y de catalizador DBTL (c.s.). La monitorización mediante ensayo del isocianato permite seguir el progreso de la reacción; a la mitad de equivalencia, se añaden 126 g de carbonato de propileno y 53,3 g de 6-metilisocitosina. La agitación y el calentamiento se continúan a 100°C durante 16 horas, y la desaparición del isocianato se monitoriza mediante espectroscopía de infrarrojos. Se observa la desaparición del pico a 2250 cm⁻¹. Paralelamente, la desaparición de la amina que se origina a partir de la isocitosina se monitoriza por medio de un ensayo de aminas. Al final de la reacción, la temperatura se enfría hasta 50°C, se añaden 100 ml de etanol, y la agitación se continúa durante 5 horas. Tras filtrar a través de Celite y extraer con isododecano, se obtiene el producto deseado transportado en isododecano, con un contenido de sólidos de 50%. El producto se caracteriza especialmente mediante GPC y HPLC acoplada a espectroscopía de masas.

20

25

Compuesto 12: Jarcol 24 (J24) funcionalizado con ureidopirimidona

Se añaden 200 g de Jarcol I-24 a 50°C a IPDI (1,1 eq. de IPDI) en presencia del catalizador, con control de la exotermia y en una atmósfera inerte. La agitación se continúa tras la adición, durante 30 minutos a 50°C. Entonces se añaden 1,3 equivalentes de metilisocitosina (MIC) a la mezcla, seguido de la adición de 100 ml de carbonato de propileno. La temperatura del medio de reacción se eleva entonces hasta 140°C, con un tiempo de contacto de 1 hora a 140°C. La desaparición de las funciones isocianato se monitoriza mediante espectroscopía de infrarrojos, y la temperatura del medio se reduce entonces hasta 70°C, seguido de la adición de 30 ml de etanol y la agitación durante 1 hora. Tras la adición de acetato de etilo, el medio se filtra a través de un papel de filtro. Tras eliminar por evaporación el acetato de etilo, se añade ciclohexano, seguido de 5 lavados con una mezcla de agua saturada con NaCl/etanol (2v/1v). La fase orgánica se secó entonces sobre Na₂SO₄, se filtró y se extrajo con isododecano. Entonces se obtiene una disolución con un contenido de sólidos del 50% de aceite funcionalizado con una ureidopirimidona.

35

40

Compuesto 13: Jarcol 20 (J20) funcionalizado con ureidopirimidona

Se añaden 180 g de Jarcol I-20 a 50°C a IPDI (1,1 eq. de IPDI) en presencia del catalizador, con control de la exotermia y en una atmósfera inerte.

La agitación se continúa durante 30 minutos a 50°C. Se añaden 1,3 equivalentes de MIC al medio de reacción, seguido de la adición de 100 ml de carbonato de propileno.

45

La temperatura del medio de reacción se eleva entonces hasta 140°C, con un tiempo de contacto de 1 hora a 140°C. La reacción se monitoriza mediante espectroscopía de infrarrojos, con monitorización de la desaparición del pico característico de la función isocianato. La temperatura se reduce entonces hasta 70°C, seguido de la adición de 30

5 ml de etanol y la agitación durante 1 hora. Tras la adición de acetato de etilo, el medio se filtra a través de un papel de filtro. Tras eliminar por evaporación el acetato de etilo, se añade ciclohexano, seguido de 5 lavados con una mezcla de agua saturada con NaCl/etanol (2v/1v). La fase orgánica se secó entonces sobre Na₂SO₄, se filtró y se extrajo con isododecano. Entonces se obtiene una disolución con un contenido de sólidos del 50% de aceite funcionalizado con una ureidopirimidona.

Preferiblemente, la composición según la invención tiene un contenido de compuesto supramolecular entre 5% y 95% en peso, preferiblemente entre 10% y 95% en peso, y todavía mejor, preferiblemente entre 20% y 90% en peso con respecto al peso total de la composición.

Ingrediente adicional

10 La composición según la invención comprende al menos un ingrediente adicional escogido de:

- elastómeros de silicona,
- resinas de silicona,
- policondensados que se pueden obtener haciendo reaccionar:
 - un tetraol que contiene de 4 a 10 átomos de carbono;
 - 15 • un ácido monocarboxílico saturado, lineal o ramificado, que contiene de 9 a 23 átomos de carbono;
 - un ácido dicarboxílico cíclico que contiene de 6 a 12 átomos de carbono; y
 - un ácido monocarboxílico aromático que contiene de 7 a 11 átomos de carbono,
- agentes formadores de películas, escogidos de resinas de silicona y polímeros formadores de películas, escogidos preferiblemente del grupo que comprende:
 - 20 • un copolímero etilénico de bloques formador de películas,
 - un polímero de vinilo que comprende al menos una unidad a base de dendrímero de carbosiloxano,
 - una dispersión de partículas de homopolímero o copolímero radicalico acrílico o vinílico dispersas en dicha fase grasa líquida,
- polímeros semicristalinos,
- 25 - espesantes que comprenden al menos un grupo, y preferiblemente al menos dos grupos, capaces de establecer interacciones de hidrógeno, escogidos de:
 - espesantes poliméricos, y
 - agentes organogelantes.

Elastómeros de silicona:

30 Según una realización, la composición según la invención comprende como ingrediente adicional al menos un elastómero de silicona (también conocido como elastómero de organopolisiloxano) combinado con dicho compuesto A descrito previamente.

35 Estos elastómeros particulares, cuando están en combinación con las resinas según la invención, pueden hacer posible obtener propiedades libres de pegajosidad y propiedades de confort (flexibilidad y suavidad del depósito) para depósitos de las composiciones que los comprenden.

La expresión "elastómero de organopolisiloxano" significa un organopolisiloxano flexible, deformable, que tienen propiedades viscoelásticas y especialmente la consistencia de una esponja o una esfera flexible. Su módulo de elasticidad es tal que este material soporta la deformación y tiene capacidad limitada para alargamiento y contracción. Este material es capaz de volver a ganar su forma original tras haber sido estirado.

40 El organopolisiloxano reticulado elastomérico se puede obtener vía una reacción de adición de reticulación de diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno enlazado a silicio, y de diorganopolisiloxano que contiene grupos etilénicamente insaturados enlazados a silicio, especialmente en presencia de un catalizador de platino; o vía una reacción de condensación de reticulación mediante deshidrogenación entre un diorganopolisiloxano que contiene grupos terminales hidroxilo y un diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno enlazado a silicio, especialmente en presencia de un organoestaño; o vía una reacción de condensación de reticulación de un diorganopolisiloxano que contiene grupos terminales hidroxilo y de un organopolisilano hidrolizable; o vía la

45 reticulación térmica de organopolisiloxano, especialmente en presencia de un catalizador de organoperóxido; o vía la

reticulación de organopolisiloxano mediante radiación de alta energía, tal como rayos gamma, rayos ultravioleta o un haz de electrones.

5 Preferiblemente, el organopolisiloxano reticulado elastomérico se obtiene vía una reacción de adición de reticulación (A) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos hidrógenos enlazados cada uno a un silicio, y (B) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados enlazados a silicio, especialmente en presencia (C) de un catalizador de platino, por ejemplo como se describe en la solicitud de patente EP-A-295.886.

10 En particular, el elastómero de organopolisiloxano se puede obtener vía la reacción de dimetilpolisiloxano que contiene grupos terminales dimetilvinilsiloxi y de metilhidrogenopolisiloxano que contiene grupos terminales trimetilsiloxi, en presencia de un catalizador de platino.

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

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

15 El compuesto (A) puede tener cualquier estructura molecular, en particular una estructura de cadena lineal o de cadena ramificada, o una estructura cíclica.

El compuesto (A) puede tener una viscosidad a 25°C que oscila de 1 a 50000 centistokes, en particular a fin de mostrar buena miscibilidad con el compuesto (B).

20 Los grupos orgánicos enlazados a los átomos de silicio en el compuesto (A) pueden ser grupos alquilo tales como metilo, etilo, propilo, butilo u octilo; grupos alquilo sustituidos tales como 2-feniletilo, 2-fenilpropilo o 3,3,3-trifluoropropilo; grupos arilo tales como fenilo, toliilo o xililo; grupos arilo sustituidos tales como feniletilo; y grupos a base de hidrocarburos monovalentes sustituidos tales como un grupo epoxi, un grupo éster de carboxilato o un grupo mercapto.

25 El compuesto (A) puede escogerse así de metilhidrogenopolisiloxanos que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, y copolímeros cíclicos de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano.

30 El compuesto (B) es ventajosamente un diorganopolisiloxano que contiene al menos dos grupos alqueno inferiores (por ejemplo C₂-C₄); el grupo alqueno inferior se puede escoger de grupos vinilo, alilo y propenilo. Estos grupos alqueno inferiores pueden estar situados en cualquier posición de la molécula de organopolisiloxano, pero están situados preferiblemente en el extremo de la molécula de organopolisiloxano. El organopolisiloxano (B) puede tener una estructura de cadena ramificada, cadena lineal, cíclica o en red, pero se prefiere la estructura de cadena lineal. El compuesto (B) puede tener una viscosidad que oscila desde el estado líquido hasta el estado gomoso. Preferiblemente, el compuesto (B) tiene una viscosidad de al menos 100 centistokes a 25°C.

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

40 Los organopolisiloxanos (B) se pueden escoger de metilvinilpolisiloxanos, copolímeros de metilvinilsiloxano-dimetilsiloxano, dimetilpolisiloxanos que contienen grupos terminales dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilfenilsiloxano que contienen grupos terminales dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-difenilsiloxano-metilvinilsiloxano que contienen grupos terminales dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilvinilsiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilfenilsiloxano-metilvinilsiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, metil(3,3,3-trifluoropropil)polisiloxano que contiene grupos terminales dimetilvinilsiloxi, y copolímeros de dimetilsiloxano-metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano que contienen grupos terminales dimetilvinilsiloxi.

En particular, el organopolisiloxano elastomérico se puede obtener vía la reacción de dimetilpolisiloxano que contiene grupos terminales dimetilvinilsiloxi, y de metilhidrogenopolisiloxano que contiene grupos terminales trimetilsiloxi, en presencia de un catalizador de platino.

50 Ventajosamente, la suma del número de grupos etilénicos por molécula de compuesto (B) y del número de átomos de carbono enlazados a átomos de silicio por molécula de compuesto (A) es al menos 5.

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

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

5 El catalizador (C) se añade preferiblemente en una proporción de 0,1 a 1000 partes en peso, y todavía mejor de 1 a 100 partes en peso, como platino metálico puro por 1000 partes en peso de la cantidad total de los compuestos (A) y (B).

El elastómero es ventajosamente un elastómero no emulsionante.

10 La expresión "no emulsionante" define elastómeros de organopolisiloxano que no contienen ninguna cadena hidrófila, y en particular que no contienen ninguna unidad de polioxialquileno (especialmente polioxietileno o polioxipropileno) o ninguna unidad de poliglicerilo.

Las partículas de organopolisiloxano reticulado elastoméricas son transportadas en forma de un gel constituido por un organopolisiloxano elastomérico incluido en al menos un aceite a base de hidrocarburo y/o un aceite de silicona. En estos geles, las partículas de organopolisiloxano son a menudo partículas no esféricas.

15 Los elastómeros no emulsionantes se describen especialmente en las patentes EP 242.219, EP 285.886 y EP 765.656 y en la solicitud de patente JP-A-61-194.009.

Los elastómeros no emulsionantes esféricos que se pueden usar incluyen los vendidos con los nombres DC 9040, DC 9041, DC 9509, DC 9505 y DC 9506 por la compañía Dow Corning.

20 El elastómero de silicona no emulsionante esférico también puede estar en forma de un polvo de organopolisiloxano reticulado elastomérico revestido con resina de silicona, especialmente con resina de silsesquioxano, como se describe, por ejemplo, en la patente US 5.538.793. Tales elastómeros se venden con los nombres KSP-100, KSP-101, KSP-102, KSP-103, KSP-104 y KSP-105 por la compañía Shin-Etsu.

25 Otros organopolisiloxanos reticulados elastoméricos en forma de polvos esféricos pueden ser polvos de silicona híbrida funcionalizada con grupos perfluoroalquilo, vendidos especialmente con el nombre KSP-200 por la compañía Shin-Etsu; polvos de silicona híbrida funcionalizada con grupos fenilo, vendidos especialmente con el nombre KSP-300 por la compañía Shin-Etsu.

También es posible usar en las composiciones según la invención elastómeros de silicona con un grupo MQ, tales como los vendidos por la compañía Wacker con los nombres Belsil RG100, Belsil RPG33, y preferentemente RG80. Estos elastómeros particulares, cuando se combinan con la resina según la invención, pueden hacer posible la mejora de las propiedades de resistencia a la transferencia de las composiciones que los comprenden.

30 El elastómero también puede ser un elastómero emulsionante.

La expresión "elastómero de organopolisiloxano emulsionante" significa un elastómero de organopolisiloxano que comprende al menos una cadena hidrófila, tal como elastómeros de organopolisiloxano polialquilenados y elastómeros de silicona poliglicerolados.

35 El elastómero de organopolisiloxano emulsionante se puede escoger de elastómeros de organopolisiloxano polioxialquilenados.

El elastómero de organopolisiloxano polioxialquilenado es un elastómero de organopolisiloxano reticulado que se puede obtener vía una reacción de adición de reticulación de diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno enlazado a silicio y de un polioxialquileno que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

40 Preferiblemente, el organopolisiloxano reticulado polioxialquilenado se obtiene vía una reacción de adición de reticulación (A1) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos hidrógenos enlazados cada uno a un silicio, y (B1) de polioxialquileno que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados, especialmente en presencia (C1) de un catalizador de platino, como se describe, por ejemplo, en las patentes US 5.236.986 y US 5.412.004.

45 En particular, el organopolisiloxano se puede obtener mediante reacción de polioxialquileno (especialmente polioxietileno y/o polioxipropileno) que contiene grupos terminales dimetilvinilsiloxi y de metilhidrogenopolisiloxano que contiene grupos terminales trimetilsiloxi, en presencia de un catalizador de platino.

50 Los grupos orgánicos enlazados a átomos de silicio del compuesto (A1) pueden ser grupos alquilo que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decilo, dodecilo (o laurilo), miristilo, cetilo o estearilo; grupos alquilo sustituidos tales como 2-feniletilo, 2-fenilpropilo o 3,3,3-trifluoropropilo; grupos arilo tales como fenilo, toliilo o xililo; grupos arilo sustituidos tales como feniletilo; y grupos a base de hidrocarburos monovalentes sustituidos tales como un grupo epoxi, un grupo éster de carboxilato o un grupo mercapto.

El compuesto (A1) se puede escoger así de metilhidrogenopolisiloxanos que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi,

copolímeros cíclicos de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano, o copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano-laurilmethylsiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi.

5 El compuesto (C1) es el catalizador de la reacción de reticulación, y es especialmente ácido cloroplatínico, complejos de ácido cloroplatínico-olefina, complejos de ácido cloroplatínico-alqueniilsiloxano, complejos de ácido cloroplatínico-dicetona, negro de platino, y platino sobre un soporte.

Ventajosamente, los elastómeros de silicona polioxialquilenados se pueden formar a partir de compuestos divinílicos, en particular polioxialquilenos que contienen al menos dos grupos vinilo, que reaccionan con enlaces Si-H de un polisiloxano.

10 En las patentes US 5.236.986, US 5.412.004, US 5.837.793 y US 5.811.487 se describen especialmente elastómeros polioxialquilenados.

Los elastómeros de silicona polioxialquilenados que se pueden usar incluyen aquellos vendidos con los nombres KSG-21, KSG-20, KSG-30, KSG-31, KSG-32, KSG-33, KSG-210, KSG-310, KSG-320, KSG-330 y KSG-340 por la compañía Shin-Etsu, o DC9010 y DC9011 por la compañía Dow Corning.

El elastómero de silicona emulsionante también se puede escoger de elastómeros de silicona poliglicerolados.

15 El elastómero de silicona poliglicerolado según la invención es un organopolisiloxano elastomérico reticulado que se puede obtener mediante una reacción de adición de reticulación de diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno enlazado a silicio y de compuestos poliglicerolados que contienen grupos etilénicamente insaturados, especialmente en presencia de un catalizador de platino.

20 Preferiblemente, el organopolisiloxano elastomérico reticulado se obtiene mediante una reacción de adición de reticulación (A2) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos hidrógenos enlazados cada uno a un silicio, y (B2) de compuestos glicerolados que contienen al menos dos grupos etilénicamente insaturados, especialmente en presencia (C2) de un catalizador de platino.

25 En particular, el organopolisiloxano se puede obtener mediante reacción de un compuesto poliglicerolado que contiene grupos terminales dimetilvinilsiloxi y de metilhidrogenopolisiloxano que contiene grupos terminales trimetilsiloxi, en presencia de un catalizador de platino.

El compuesto (A2) es el reactivo base para la formación de organopolisiloxano elastomérico, y la reticulación se lleva a cabo mediante una reacción de adición del compuesto (A2) con el compuesto (B2) en presencia del catalizador (C2).

30 El compuesto (A2) es en particular un organopolisiloxano que contiene al menos 2 átomos de hidrógeno enlazados a diferentes átomos de silicio en cada molécula.

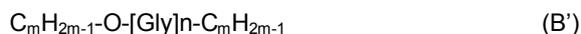
El compuesto (A2) puede tener cualquier estructura molecular, en particular una estructura de cadena lineal o de cadena ramificada, o una estructura cíclica.

El compuesto (A2) puede tener una viscosidad a 25°C que oscila de 1 a 50000 centistokes, especialmente a fin de tener una buena miscibilidad con el compuesto (B2).

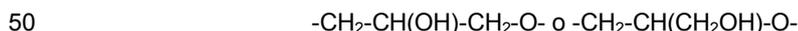
35 Los grupos orgánicos enlazados a átomos de silicio del compuesto (A2) pueden ser grupos alquilo que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decilo, dodecilo (o laurilo), miristilo, cetilo o estearilo; grupos alquilo sustituidos tales como 2-feniletilo, 2-fenilpropilo o 3,3,3-trifluoropropilo; grupos arilo tales como fenilo, tolilo o xililo; grupos arilo sustituidos tales como feniletilo; y grupos a base de hidrocarburos monovalentes sustituidos, tales como un grupo epoxi, un grupo éster de carboxilato o un grupo mercapto. Dicho grupo orgánico se escoge preferiblemente de grupos metilo, fenilo y laurilo.

40 El compuesto (A2) se puede escoger así de metilhidrogenopolisiloxanos que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros cíclicos de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano, o copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano-laurilmethylsiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi.

45 El compuesto (B2) puede ser un compuesto poliglicerolado que corresponde a la fórmula (B') más abajo:



en la que m es un número entero de 2 a 6, n es un número entero que oscila de 2 a 200, preferiblemente que oscila de 2 a 100, preferiblemente que oscila de 2 a 50, preferiblemente que oscila de 2 a 20, preferiblemente que oscila de 2 a 10, y preferentemente que oscila de 2 a 5, y en particular es igual a 3; Gly representa:



Ventajosamente, la suma del número de grupos etilénicos por molécula de compuesto (B2) y del número de átomos de hidrógeno enlazados a átomos de silicio por molécula de compuesto (A2) es al menos 4.

5 Es ventajoso que el compuesto (A2) se añada en una cantidad de manera que la relación molar entre la cantidad total de átomos de hidrógeno enlazados a átomos de silicio en el compuesto (A2) y la cantidad total de todos los grupos etilénicamente insaturados en el compuesto (B2) esté en el intervalo de 1/1 a 20/1.

El compuesto (C2) es un catalizador de la reacción de reticulación, y es especialmente ácido cloroplatínico, complejos de ácido cloroplatínico-olefina, complejos de ácido cloroplatínico-alqueniilsiloxano, complejos de ácido cloroplatínico-dicetona, negro de platino, y platino sobre un soporte.

10 El catalizador (C2) se añade preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 1000 partes en peso, todavía mejor de 1 a 100 partes en peso, como platino metálico puro por 1000 partes en peso de la cantidad total de los compuestos (A2) y (B2).

El elastómero de silicona poliglicerolado según la invención es transportado en forma de un gel en al menos un aceite a base de hidrocarburo y/o en un aceite de silicona. En estos geles, el elastómero poliglicerolado está a menudo en forma de partículas no esféricas.

15 Los elastómeros de silicona poliglicerolados que se pueden usar incluyen aquellos vendidos con las marcas KSG-710, KSG-810, KSG-820, KSG-830 y KSG-840 por la compañía Shin-Etsu.

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

20 Los elastómeros emulsionantes que se pueden usar más particularmente incluyen aquellos vendidos con los nombres KSG-31, KSG-32, KSG-33, KSG-210 y KSG-710 por la compañía Shin-Etsu.

La composición según la invención puede comprender un elastómero de organopolisiloxano, solo o como una mezcla, en un contenido que oscila de 0,1% a 20% en peso, preferiblemente de 0,2% a 15% en peso, e incluso más preferiblemente de 0,5% a 12% en peso.

25 La combinación de un compuesto supramolecular como se describe previamente con un elastómero de silicona hace posible especialmente, en particular en composiciones para maquillar o cuidar materiales queratínicos, y particularmente la piel o los labios, obtener un mezclamiento uniforme y un depósito no pegajoso, flexible (flexible) sobre los materiales queratínicos.

30 En el contexto de la presente invención, se entiende que los porcentajes en peso de un compuesto se expresan siempre como peso de material activo del compuesto bajo consideración.

Poliésteres o policondensados

Según una realización, la composición según la invención comprende como ingrediente adicional al menos un poliéster (también conocido como un policondensado) combinado con dicho compuesto A descrito previamente.

35 La combinación de un compuesto supramolecular como se describe previamente con un policondensado como se describe aquí más abajo hace posible especialmente, en particular en composiciones para maquillar o cuidar materiales queratínicos, y particularmente la piel o los labios, obtener un mezclamiento uniforme y un depósito brillante, resistente a la transferencia y apenas pegajoso sobre los materiales queratínicos.

Un poliéster que es adecuado para uso en la invención se puede obtener ventajosamente haciendo reaccionar un poliol, un poliácido carboxílico, un ácido monocarboxílico no aromático y un ácido monocarboxílico aromático.

40 En particular, un poliéster que es adecuado para uso en la invención se puede obtener preferentemente haciendo reaccionar:

- un tetraol que contiene de 4 a 10 átomos de carbono;
- un ácido monocarboxílico saturado lineal o ramificado que contiene de 9 a 23 átomos de carbono;
- un ácido dicarboxílico cíclico que contiene de 6 a 12 átomos de carbono;
- 45 - un ácido monocarboxílico aromático que contiene de 7 a 11 átomos de carbono.

Ventajosamente, un poliéster de la invención se puede obtener haciendo reaccionar:

- de 10% a 30% en peso de tetraol que contiene de 4 a 10 átomos de carbono;
- de 40% a 80% en peso de un ácido monocarboxílico saturado, lineal o ramificado, que contiene de 9 a 23

átomos de carbono;

- de 5% a 30% en peso de un ácido dicarboxílico cíclico que contiene de 6 a 12 átomos de carbono;
 - de 0,1% a 10% en peso de un ácido monocarboxílico aromático que contiene de 7 a 11 átomos de carbono,
- expresándose los contenidos como porcentajes en peso con respecto al peso total del poliéster.

5 Un poliéster usado según la invención comprende un tetraol. El término "tetraol" significa un poliol que comprende 4 grupos hidroxilo.

10 Un tetraol usado para la preparación de un poliéster es ventajosamente un compuesto a base de hidrocarbano saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico, que contiene de 4 a 10 átomos de carbono, y que comprende también posiblemente uno o más átomos de oxígeno intercalados en la cadena (función éter). Obviamente, se puede usar una mezcla de tales tetraoles.

Un tetraol puede ser en particular un compuesto a base de hidrocarbano saturado, lineal o ramificado, que contiene 4 a 10 átomos de carbono.

Un tetraol se puede escoger de pentaeritritol o tetrametilolmetano, eritritol, diglicerol y ditrimetilopropano.

Preferiblemente, el tetraol se escoge de pentaeritritol y diglicerol.

15 Incluso más preferentemente, un tetraol puede ser pentaeritritol.

El contenido de tetraol, o mezcla de tetraoles, representa de 10% a 30% en peso, especialmente de 12% a 25% en peso, y todavía mejor de 14% a 22% en peso con respecto al peso total del poliéster.

Un poliéster usado según la invención también comprende un ácido monocarboxílico saturado, lineal o ramificado, que contiene de 9 a 23 átomos de carbono, y especialmente 12 a 22 átomos de carbono.

20 La expresión "ácido monocarboxílico saturado" significa un compuesto de fórmula RCOOH en la que R es un radical a base de hidrocarbano saturado, lineal o ramificado, que contiene de 8 a 22 átomos de carbono, y especialmente de 11 a 21 átomos de carbono. Obviamente, se puede usar una mezcla de tales ácidos monocarboxílicos.

25 Entre los ácidos monocarboxílicos saturados que se pueden usar, se puede hacer mención, solos o como una mezcla, de: ácido nonanoico, ácido isononanoico (o ácido pelargónico), ácido decanoico (o ácido cáprico), ácido láurico, ácido tridecanoico (o ácido tridecílico), ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido araquídico y ácido behénico.

Preferiblemente, se puede usar ácido láurico, ácido mirístico, ácido isononanoico, ácido nonanoico, ácido palmítico, ácido isoesteárico, ácido esteárico o ácido behénico, y sus mezclas.

Preferentemente, se usa ácido isoesteárico o ácido esteárico.

30 Cuando el ácido monocarboxílico saturado es líquido a temperatura ambiente, generalmente conduce a un poliéster que es líquido a temperatura ambiente.

Los ácidos monocarboxílicos líquidos que se pueden mencionar incluyen ácido nonanoico, ácido isononanoico y ácido isoesteárico.

35 Cuando el ácido monocarboxílico saturado es sólido a temperatura ambiente, generalmente conduce a un poliéster que es sólido a temperatura ambiente.

Los ácidos monocarboxílicos sólidos que se pueden mencionar incluyen ácido decanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico y ácido behénico.

40 El contenido de ácido monocarboxílico saturado, o la mezcla de dichos ácidos, representa de 40% a 80% en peso, especialmente de 42% a 75% en peso, o incluso 45% a 70% en peso, y todavía mejor 50% a 65% en peso con respecto al peso total del poliéster.

El poliéster usado según la invención también comprende un ácido dicarboxílico cíclico que contiene de 6 a 12 átomos de carbono, y especialmente que contiene 8 átomos de carbono. El ácido dicarboxílico cíclico puede ser aromático o no aromático. El ácido dicarboxílico cíclico es preferiblemente aromático.

Obviamente, se puede usar una mezcla de tales ácidos dicarboxílicos cíclicos.

45 Un ácido dicarboxílico cíclico se puede escoger de ácido ciclopropanodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclobutanodicarboxílico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido naftaleno-2,3-dicarboxílico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, o sus mezclas.

Preferiblemente, el ácido dicarboxílico cíclico se escoge de ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isoftálico. El ácido ftálico se puede usar ventajosamente en su forma de anhídrido.

Preferentemente, el ácido dicarboxílico cíclico es ácido isoftálico.

5 Un ácido dicarboxílico cíclico, o una mezcla de tales diácidos, puede representar de 5% a 30% en peso, y preferiblemente de 15% a 25% en peso con respecto al peso total del poliéster.

Un poliéster usado según la invención también comprende un ácido monocarboxílico aromático que contiene de 7 a 11 átomos de carbono.

10 La expresión "ácido monocarboxílico aromático" significa un compuesto de fórmula R'COOH, en la que R' es un radical a base de hidrocarburo aromático que contiene 6 a 10 átomos de carbono; R' es en particular un radical fenilo, opcionalmente sustituido con 1 a 3 radicales alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Obviamente, se puede usar una mezcla de tales ácidos monocarboxílicos aromáticos.

El ácido monocarboxílico aromático se puede escoger de ácido benzoico y ácido 4-terc-butilbenzoico.

El ácido monocarboxílico aromático es preferiblemente ácido benzoico.

15 El mencionado ácido monocarboxílico aromático, o la mezcla de dichos ácidos, representa de 0,1% a 10% en peso, especialmente de 0,5% a 9,95% en peso, y todavía mejor de 1% a 9,5% en peso, o incluso de 1,5% a 8% en peso con respecto al peso total del poliéster.

Según una realización preferida, el mencionado poliéster se obtiene haciendo reaccionar:

- de 12% a 25% en peso de un tetraol que contiene de 4 a 10 átomos de carbono;
 - 20 - de 40% a 75% en peso de un ácido monocarboxílico saturado lineal o ramificado que contiene de 9 a 23 átomos de carbono;
 - de 15% a 25% en peso de un ácido dicarboxílico cíclico que contiene de 6 a 12 átomos de carbono;
 - de 0,5% a 9,95% en peso de un ácido monocarboxílico aromático que contiene de 7 a 11 átomos de carbono,
- expresándose los contenidos como porcentajes en peso con respecto al peso total del poliéster.

Según otra realización preferida, el mencionado poliéster se obtiene haciendo reaccionar:

- 25 - de 14% a 22% en peso de un tetraol que contiene de 4 a 10 átomos de carbono;
 - de 45% a 70% en peso de un ácido monocarboxílico saturado, lineal o ramificado, que contiene de 9 a 23 átomos de carbono;
 - de 15% a 25% en peso de un ácido dicarboxílico cíclico que contiene de 6 a 12 átomos de carbono;
 - de 1% a 9,5% en peso de un ácido monocarboxílico aromático que contiene de 7 a 11 átomos de carbono,
- 30 expresándose los contenidos como porcentajes en peso con respecto al peso total del poliéster.

Según otra realización preferida, el mencionado poliéster se obtiene haciendo reaccionar:

- de 14% a 22% en peso de un tetraol que contiene de 4 a 10 átomos de carbono;
 - de 50% a 65% en peso de un ácido monocarboxílico saturado lineal o ramificado que contiene de 9 a 23 átomos de carbono;
 - 35 - de 15% a 25% en peso de un ácido dicarboxílico cíclico que contiene de 6 a 12 átomos de carbono;
 - de 1,5% a 8% en peso de un ácido monocarboxílico aromático que contiene de 7 a 11 átomos de carbono,
- expresándose los contenidos como porcentajes en peso con respecto al peso total del poliéster.

40 En una realización preferida del poliéster usado según la invención, el ácido monocarboxílico aromático está presente en una cantidad molar menor o igual a la del ácido monocarboxílico saturado lineal o ramificado; en particular, la relación entre el número de moles de ácido monocarboxílico aromático y el número de moles de ácido monocarboxílico saturado lineal o ramificado oscila de 0,08 a 0,70. La mencionada relación en peso oscila preferiblemente entre 0,10 y 0,60, y más preferentemente de 0,12 a 0,40.

Según una realización de la invención, un poliéster descrito previamente se puede escoger de poliésteres de ácido

benzoico/ácido isoftálico/ácido isoesteárico/pentaeritritol y poliésteres de ácido benzoico/ácido isoftálico/ácido esteárico/pentaeritritol, y sus mezclas.

Estos monómeros se usan especialmente en los intervalos de concentración monomérica descritos anteriormente.

Preferiblemente, el polímero tiene:

- 5
- un índice de acidez, expresado como mg de hidróxido de potasio por g de poliéster, mayor o igual a 1; especialmente entre 2 y 30, e incluso mejor todavía entre 2,5 y 15; y/o
 - un número de hidroxilo, expresado en mg de hidróxido de potasio por g de poliéster, mayor o igual a 40; especialmente entre 40 y 120, y todavía mejor entre 40 y 80.

10 Estos números de ácido y de hidroxilo se pueden determinar fácilmente por una persona experta en la técnica mediante métodos analíticos habituales.

Preferiblemente, un poliéster de la invención tiene una masa molecular media ponderal (Mw) de entre 3000 y 1000000, o incluso entre 3000 y 300000.

El peso molecular medio se puede determinar mediante cromatografía de permeación en gel o mediante dispersión de la luz, dependiendo de la solubilidad del polímero bajo consideración.

15 Preferiblemente, un poliéster de la invención tiene una viscosidad, medida a 110°C, de entre 20 y 4000 mPa.s, especialmente entre 30 y 3500 mPa.s, o incluso entre 40 y 3000 mPa.s, y mejor todavía entre 50 y 2500 mPa.s. Esta viscosidad se mide de la manera descrita aquí más abajo.

20 Según una realización preferida, el poliéster puede estar en forma líquida a temperatura ambiente. Un poliéster líquido puede tener una masa molecular media ponderal (Mw) que oscila de 40000 a 1000000, y preferiblemente que oscila de 50000 a 300000.

Un poliéster líquido puede tener una viscosidad, medida a 110°C, que oscila de 1000 a 4000 mPa.s, y preferiblemente que oscila de 1500 a 3000 mPa.s.

25 En particular, un poliéster líquido puede ser un poliéster de ácido benzoico/ácido isoftálico/ácido isoesteárico/pentaeritritol, estando presentes especialmente estos monómeros en los intervalos de concentración monomérica descritos previamente.

Según otra realización, el poliéster también puede estar en forma sólida a temperatura ambiente. Un poliéster sólido puede tener una masa molecular media ponderal (Mw) que oscila de 3000 a 30000, y preferiblemente que oscila de 8000 a 15000.

30 El poliéster sólido puede tener una viscosidad, medida a 80°C, que oscila de 20 a 1000 mPa.s, y preferiblemente que oscila de 50 a 600 mPa.s.

En particular, un poliéster sólido es un poliéster de ácido benzoico/ácido isoftálico/ácido esteárico/pentaeritritol, estando presentes especialmente estos monómeros en los intervalos de concentración monomérica descritos previamente.

35 Un poliéster de la invención se puede preparar según el procedimiento sintético descrito en la solicitud de patente EP-A-1 870 082.

La viscosidad de un poliéster de la invención se puede medir de la manera descrita aquí más abajo.

La viscosidad a 80°C o a 110°C de un poliéster se mide usando un viscosímetro de placa y cono de tipo Brookfield CAP 1000+.

40 El cono y plato apropiado se determina por una persona experta en la técnica basándose en su conocimiento; especialmente:

- entre 50 y 500 mPa.s, se puede usar un cono 02,
- entre 500 y 1000 mPa.s: un cono 03,
- entre 1000 y 4000 mPa.s: un cono 05, y
- entre 4000 y 10 000 mPa.s: un cono 06.

45 La cantidad de poliéster, también conocido como policondensato, presente en una composición de la invención puede oscilar de 1% a 60% en peso, preferiblemente de 2% a 50% en peso, especialmente de 3% a 45% en peso, o incluso de 4% a 35% en peso, y todavía mejor de 5% a 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

Un poliéster que es adecuado para uso en la invención se puede transportar fácilmente en un medio oleoso cosmético o disolvente, especialmente aceites, alcoholes grasos y/o ésteres grasos.

Un poliéster de la invención se puede preparar fácilmente, en una única etapa sintética, sin producir desechos, y a un coste bajo.

- 5 Un poliéster que es adecuado para uso en la invención puede estar ventajosamente ramificado para generar una red mediante enmarañamiento de cadenas poliméricas, y de este modo obtener las propiedades deseadas, especialmente en términos de permanencia mejorada y brillo mejorado, y en términos de solubilidad.

Según una realización, una composición de la invención puede comprender al menos dos polímeros que son diferentes entre sí.

10 **Agentes formadores de películas:**

La composición según la invención puede comprender, combinado con el mencionado compuesto A descrito previamente, al menos un agente formador de películas (distinto del mencionado compuesto A) como ingrediente adicional, escogido de resinas de silicona y polímeros formadores de películas.

- 15 En la presente invención, la expresión "agente formador de películas" significa un compuesto que es capaz de formar, por sí mismo o en presencia de un agente formador de películas auxiliar, una película macroscópicamente continua que se adhiere a los materiales queratínicos, preferiblemente una película cohesiva, y todavía mejor una película cuya cohesión y propiedades mecánicas son tales que la mencionada película se puede aislar y manipular aisladamente, por ejemplo cuando la mencionada película se obtiene vertiendo sobre una superficie no pegajosa, por ejemplo una superficie revestida con teflón o revestida con silicona.

- 20 La combinación de un compuesto supramolecular como se describe previamente con un agente formador de películas (distinto del compuesto supramolecular) hace posible especialmente, en particular en composiciones para el maquillaje o el cuidado de materiales queratínicos, y en particular la piel o los labios, obtener un mezclamiento uniforme y un depósito brillante sobre los materiales queratínicos, que muestra buena permanencia del color del depósito y no es pegajoso.

25 **Resinas de silicona**

Según una primera realización, el agente formador de películas combinado con el mencionado compuesto A descrito previamente es una resina de silicona.

- 30 La combinación de un compuesto supramolecular como se describe previamente con una resina de silicona hace especialmente posible, en particular en composiciones para maquillar o cuidar materiales queratínicos, y particularmente la piel o los labios, obtener un mezclamiento uniforme y un depósito brillante sobre los materiales queratínicos, que muestra buena permanencia del color y no es pegajoso.

Más generalmente, el término "resina" significa un compuesto de estructura tridimensional. Las "resinas de silicona" también se denominan como "resinas de siloxano". De este modo, para los fines de la presente invención, un polidimetilsiloxano no es una resina de silicona.

- 35 La nomenclatura de resinas de silicona (también conocidas como resinas de siloxano) es conocida con el nombre "MDTQ", describiéndose la resina como una función de las diversas unidades monoméricas de siloxano que comprende, caracterizando cada una de las letras M, D, T y Q un tipo de unidad.

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

- 40 La letra D significa una unidad difuncional $R_1R_2SiO_{2/2}$ en la que el átomo de silicio está enlazado por dos átomos de oxígeno.

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

- 45 Tales resinas se describen, por ejemplo, en Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley & Sons, Nueva York (1989), p. 265-270 y en los documentos US 2.676.182, US 3.627.851, US 3.772.247, US 5.248.739 o US 5.082.706, US 5.319.040, US 5.302.685 y US 4.935.484.

En las unidades M, D y T definidas previamente, R, es decir, R_1 y R_2 , representa un radical a base de hidrocarbano (especialmente alquilo) que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo.

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

A partir de estas diversas unidades se pueden obtener diversas resinas de silicona con diferentes propiedades, variando las propiedades de estos polímeros como una función del tipo de monómero (o unidad), de la naturaleza y número del radical R, de la longitud de la cadena polimérica, del grado de ramificación y del tamaño de las cadenas laterales.

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

Resinas MQ:

10 Como ejemplos de resinas de silicona de tipo MQ, se puede hacer mención de los alquil siloxisilicatos de fórmula $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$ (unidades MQ), en la que x e y son números enteros que oscilan de 50 a 80, y de manera que el grupo R1 representa un radical como se define previamente, y es preferiblemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo, preferiblemente un grupo metilo.

15 - Como ejemplos de resinas de silicona sólidas de tipo MQ del tipo trimetiltrioxisilicato, se puede hacer mención de las vendidas con la referencia SR1000 por la compañía General Electric, con la referencia TMS 803 por la compañía Wacker, con el nombre KF-7312J por la compañía Shin-Etsu, o DC 749 y DC 593 por la compañía Dow Corning.

- Como resinas de silicona que comprenden unidades MQ de siloxisilicato, también se puede hacer mención de resinas de fenilalquil siloxisilicatos, tales como fenilpropil dimetilsiloxisilicato (Silshine 151 vendido por la compañía General Electric). La preparación de tales resinas se describe especialmente en la patente US 5.817.302.

20 Resinas T:

Como ejemplos de resinas de silicona de tipo T, se puede hacer mención de polisilsesquioxanos de fórmula $(RSiO_{3/2})_x$ (unidades T) en la que x es mayor que 100, y de manera que el grupo R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, comprendiendo también posiblemente dichos polisilsesquioxanos grupos terminales Si-OH.

25 Preferiblemente se puede hacer uso de resinas de polimetilsilsesquioxanos en las que R representa un grupo metilo, por ejemplo aquellas vendidas:

- por la compañía Wacker con la referencia Resina MK tal como Belsil PMS MK: polímero que comprende unidades que se repiten $CH_3SiO_{3/2}$ (unidades T), que también puede comprender hasta 1% en peso de unidades $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ (unidades D), y con un peso molecular medio de alrededor de 10000 g/mol, o

30 - por la compañía Shin-Etsu con la referencia KR-220L, que son compuestos de unidades T de fórmula $CH_3SiO_{3/2}$ y contienen grupos terminales Si-OH (silanol), con la referencia KR-242A, que comprende 98% de unidades T y 2% de unidades D dimetílicas y contiene grupos terminales Si-OH, o con la referencia KR-251, que comprende 88% de unidades T y 12% de unidades D dimetílicas y contiene grupos terminales Si-OH.

Resinas MQT:

35 Las resinas que comprenden unidades MQT que se conocen especialmente son aquellas mencionadas en el documento US 5.110.890.

Una forma preferida de resinas de tipo MQT son resinas MQT-propilo (también conocidas como MQTPr). Tales resinas, que se pueden usar en las composiciones según la invención, son especialmente aquellas descritas y preparadas en la solicitud de patente WO 2005/075542.

40 La resina MQ-T-propilo comprende preferiblemente las siguientes unidades:

(i)



(ii)



45 (iii)



y

(iv)



con

5 R1, R2 y R3 representando independientemente un radical a base de hidrocarbano (especialmente alquilo) que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo, y preferiblemente un radical alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo fenilo,

estando a entre 0,05 y 0,5,

estando b entre 0 y 0,3,

siendo c mayor que 0,

estando d entre 0,05 y 0,6,

10 $a + b + c + d = 1$, y siendo a, b, c y d fracciones en moles,

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

Preferiblemente, la resina de siloxano comprende las siguientes unidades:

(i)



15 (iii)



y

(iv)



20 con

R1 y R3 representando independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, siendo R1 preferiblemente un grupo metilo y siendo R3 preferiblemente un grupo propilo,

estando a entre 0,05 y 0,5, preferiblemente entre 0,15 y 0,4,

siendo c mayor que 0, preferiblemente entre 0,15 y 0,4,

25 estando d entre 0,05 y 0,6, preferiblemente entre 0,2 y 0,6, o entre 0,2 y 0,55,

$a + b + c + d = 1$, y siendo a, b, c y d fracciones en moles,

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

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

30 A) una resina MQ que comprende al menos 80% en moles de unidades $(\text{R1}_3\text{SiO}_{1/2})_a$ y $(\text{SiO}_{4/2})_d$,

representando R1 un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,

siendo a y d mayores que 0,

estando la relación a/d entre 0,5 y 1,5;

35 y

B) una resina T-propilo que comprende al menos 80% en moles de unidades $(\text{R3SiO}_{3/2})_c$,

representando R3 un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,

siendo c mayor que 0,

con la condición de que al menos 40% en moles de los grupos R3 sean grupos propilo,

en las que la relación másica A/B está entre 95/5 y 15/85, y la relación másica A/B es preferiblemente 30/70.

Ventajosamente, la relación másica A/B está entre 95/5 y 15/85. Preferiblemente, la relación A/B es menor o igual a 70/30. Se ha encontrado que estas relaciones preferidas dan depósitos cómodos debido a la ausencia de percolación de las partículas rígidas de la resina MQ en el depósito.

De este modo, preferiblemente, la resina de silicona se escoge del grupo que comprende:

a) una resina de tipo MQ, escogida especialmente de (i) alquil siloxisilicatos, que pueden ser trimetil siloxisilicatos, de fórmula $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$, en la que x e y son números enteros que oscilan de 50 a 80, y de tal manera que el grupo R1 represente un radical a base de hidrocarbano que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo, y preferiblemente es un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo, y (ii) resinas de fenilalquil siloxisilicatos, tales como fenilpropildimetil siloxisilicato, y/o

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

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

representando R1, R2 y R3 independientemente un radical a base de hidrocarbano, especialmente alquilo, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo, y preferiblemente un radical alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo fenilo,

estando a entre 0,05 y 0,5,

estando b entre 0 y 0,3,

siendo c mayor que 0,

estando d entre 0,05 y 0,6,

a + b + c + d = 1, y siendo a, b, c y d fracciones en moles,

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

Preferiblemente, la resina de silicona está presente en la composición según la invención en un contenido de sólidos de la resina total que oscila desde 1% hasta 40% en peso, preferiblemente que oscila desde 2% hasta 30% en peso, y todavía mejor que oscila desde 3% hasta 25% en peso con respecto al peso total de la composición.

Polímeros formadores de películas

Según una segunda realización, el agente formador de películas combinado con el mencionado compuesto A descrito previamente es un polímero formador de películas.

Preferiblemente, el polímero formador de películas se escoge del grupo que comprende:

- un copolímero etilénico de bloques formador de películas,
- un polímero vinílico que comprende al menos una unidad a base de dendrímero de carbosiloxano,
- una dispersión de partículas de homopolímero o copolímero de radical acrílico o vinílico dispersas en dicha fase grasa líquida.

En la presente invención, la expresión "polímero formador de películas" significa un polímero que es capaz de formar, por sí mismo o en presencia de un agente formador de películas auxiliar, una película macroscópicamente continua que se adhiere a materiales queratínicos, y preferiblemente una película cohesiva, y todavía mejor una película cuya cohesión y propiedades mecánicas son tales que la mencionada película se puede aislar y manipular aisladamente, por ejemplo cuando la mencionada película se prepara mediante vertido sobre una superficie no pegajosa tal como una superficie revestida con teflón o una superficie revestida con silicona.

La combinación de un compuesto supramolecular como se describe previamente con un polímero formador de películas hace posible especialmente, en particular en composiciones para maquillar o cuidar materiales queratínicos, particularmente la piel o los labios, obtener un mezclamiento uniforme y un depósito brillante sobre los materiales queratínicos, que muestra buena permanencia del color y no es pegajoso.

1. Copolímero etilénico de bloques:

Según una primera realización de la invención, el polímero formador de películas es un copolímero etilénico de bloques, que contiene al menos un primer bloque con una temperatura de transición vítrea (Tg) mayor o igual a 40°C y que deriva total o parcialmente de uno o más primeros monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 40°C, y al menos un segundo bloque con una temperatura de transición vítrea menor o igual a 20°C y que deriva total o parcialmente de uno o más segundos monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea menor o igual a 20°C, estando dicho primer bloque y dicho segundo bloque enlazados juntos vía un segmento intermedio al azar que comprende al menos uno de los mencionados primeros monómeros constituyentes del primer bloque y al menos uno de los mencionados segundos monómeros constituyentes del segundo bloque, y teniendo el mencionado copolímero de bloques un índice de polidispersidad I mayor que 2.

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

La expresión “al menos un bloque” significa uno o más bloques.

La expresión “polímero de bloques” significa un polímero que comprende al menos dos bloques diferentes, y preferiblemente al menos tres bloques diferentes.

La expresión “polímero etilénico” significa un polímero obtenido mediante polimerización de monómeros etilénicamente insaturados.

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

Esto significa que el polímero etilénico de bloques usado según la presente invención no contiene monómeros multifuncionales, que pueden romper la linealidad de un polímero para obtener un polímero ramificado o incluso reticulado, dependiendo del contenido de monómero multifuncional. El polímero usado según la invención no contiene tampoco ningún macromonómero (el término “macromonómero” significa un monómero monofuncional que contiene un grupo colgante de naturaleza polimérica, y que tiene preferiblemente una masa molecular mayor que 500 g/mol, o, como alternativa, un polímero que comprende en uno solo de sus extremos un grupo terminal polimerizable (o un grupo etilénicamente insaturado)), que se usan en la preparación de un polímero injertado.

Se señala que, en el texto aquí anteriormente y aquí más abajo, las expresiones “primer bloque” y “segundo bloque” no condicionan de ningún modo el orden de los mencionados bloques en la estructura del polímero.

El primer bloque y el segundo bloque del polímero usado en la invención pueden ser ventajosamente incompatibles de forma mutua.

La expresión “bloques mutuamente incompatibles” significa que la mezcla formada por un polímero que corresponde al primer bloque y por un polímero que corresponde al segundo bloque es inmiscible en el disolvente de polimerización presente en la mayoría del peso del polímero de bloques, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (10⁵ Pa), para un contenido de la mezcla polimérica mayor o igual a 5% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de los mencionados polímeros y del mencionado disolvente de polimerización, entendiéndose que:

i) los mencionados polímeros están presentes en la mezcla en un contenido tal que la relación en peso respectiva oscila de 10/90 a 90/10, y que

ii) cada uno de los polímeros que corresponde a los bloques primero y segundo tiene una masa molecular media (media ponderal o media numérica) igual a la del polímero de bloques \pm 15%.

En el caso de una mezcla de disolventes de polimerización, en el caso de que estén presentes dos o más disolventes en proporciones másicas idénticas, la mencionada mezcla de polímeros es inmiscible en al menos uno de ellos.

Es innecesario decir que, en el caso de una polimerización llevada a cabo en un único disolvente, este disolvente es el disolvente mayoritario.

El polímero de bloques según la invención comprende al menos un primer bloque y al menos un segundo bloque enlazados juntos vía un segmento intermedio que comprende al menos un monómero constituyente del primer bloque y al menos un monómero constituyente del segundo bloque. El segmento intermedio (también conocido como el bloque intermedio) tiene una temperatura de transición vítrea Tg que está entre las temperaturas de transición vítrea de los bloques primero y segundo.

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

“compatibilicen”.

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

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

El término “esencialmente” significa al menos 85%, preferiblemente al menos 90%, todavía mejor 95%, e incluso todavía mejor 100%.

El polímero de bloques según la invención es ventajosamente un polímero etilénico de bloques formador de películas.

10 La expresión “polímero etilénico” significa un polímero obtenido mediante polimerización de monómeros etilénicamente insaturados.

La expresión “polímero formador de películas” significa un polímero que es capaz de formar, por sí mismo o en presencia de un agente auxiliar formador de películas, una película continua que se adhiere a un soporte, especialmente a materiales queratínicos.

15 Preferentemente, el polímero según la invención no comprende átomos de silicio en su cadena principal. La expresión “cadena principal” significa la cadena principal del polímero, en oposición a las cadenas laterales colgantes.

20 Preferiblemente, el polímero según la invención no es soluble en agua, es decir, el polímero no es soluble en agua o en una mezcla de agua y de monoalcoholes inferiores lineales o ramificados que contienen de 2 a 5 átomos de carbono, por ejemplo etanol, isopropanol o n-propanol, sin modificación del pH, a un contenido de material activo de al menos 1% en peso, a temperatura ambiente (25°C).

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

25 La expresión “polímero no elastomérico” significa un polímero que, cuando se somete a una restricción destinada a tirar de él (por ejemplo, en un 30% con respecto a su longitud inicial), no vuelve a una longitud sustancialmente idéntica a su longitud inicial cuando la restricción cesa.

Más específicamente, la expresión “polímero no elastomérico” representa un polímero con una recuperación instantánea $R_i < 50\%$ y una recuperación retrasada $R_{2h} < 70\%$ después de haber sido sometido a un alargamiento del 30%. Preferiblemente, R_i es $< 30\%$ y $R_{2h} < 50\%$.

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

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

De este modo se obtiene una película de alrededor de 100 μm de grosor, a partir de la cual se cortan probetas rectangulares (por ejemplo usando un punzón) de 15 mm de ancho y 80 mm de longitud.

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

Las probetas se estiran a una velocidad de 50 mm/min. y la distancia entre las mordazas es 50 mm, que corresponde a la longitud inicial (l_0) de la probeta.

La recuperación instantánea R_i se determina de la siguiente manera:

- la probeta se estira en un 30% (ϵ_{max}), es decir, alrededor de 0,3 veces su longitud inicial (l_0)

40 - la restricción se libera aplicando una velocidad de retorno igual a la velocidad de tracción, es decir, 50 mm/min., y se mide el alargamiento residual de la probeta como un porcentaje, tras volver a un estrés de carga cero (ϵ_i).

La recuperación instantánea en porcentaje (R_i) se da mediante la siguiente fórmula:

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

45 Para determinar la recuperación retrasada, se mide el alargamiento residual, en porcentaje, de la probeta (ϵ_{2h}) tras 2 horas (2 horas después de volver a esfuerzo de carga cero).

La recuperación retrasada en porcentaje (R_{2h}) se da mediante la siguiente fórmula:

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

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

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

- 5 Ventajosamente, el polímero de bloques usado en las composiciones según la invención tiene un índice de polidispersidad I mayor que 2, por ejemplo que oscila de 2 a 9, preferiblemente mayor o igual a 2,5, por ejemplo que oscila de 2,5 a 8, y todavía mejor mayor o igual a 2,8, especialmente que oscila de 2,8 a 6.

El índice de polidispersidad I del polímero es igual a la relación de la masa media ponderal M_w a la masa media numérica M_n .

- 10 La masa molar media ponderal (M_w) y la masa molar media numérica (M_n) se determinan mediante cromatografía de líquidos de permeación en gel (disolvente THF, curva de calibración establecida con patrones de poliestireno lineal, detector refractométrico).

La masa media ponderal (M_w) del polímero según la invención es preferiblemente menor o igual a 300000; por ejemplo, oscila de 35000 a 200000, y todavía mejor de 45000 a 150000 g/mol.

- 15 La masa media numérica (M_n) del polímero según la invención es preferiblemente menor o igual a 70000; por ejemplo, oscila de 10000 a 60000, y todavía mejor de 12000 a 50000 g/mol.

Preferiblemente, el índice de polidispersidad del polímero según la invención es mayor que 2, por ejemplo que oscila de 2 a 9, preferiblemente mayor o igual a 2,5, por ejemplo que oscila de 2,5 a 8, y todavía mejor mayor o igual a 2,8, especialmente de 2,8 a 6.

- 20 **Primer bloque con una Tg mayor o igual a 40°C**

El bloque con una Tg mayor o igual a 40°C tiene, por ejemplo, una Tg que oscila de 40 a 150°C, preferiblemente mayor o igual a 50°C, por ejemplo que oscila de 50°C a 120°C, y todavía mejor mayor o igual a 60°C, por ejemplo que oscila de 60°C a 120°C.

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

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

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

Excepto que se indique de otro modo, los valores de Tg indicados para los bloques primero y segundo en la presente solicitud de patente son valores de Tg teóricos.

- 35 La diferencia entre las temperaturas de transición vítrea para los bloques primero y segundo es generalmente mayor que 10°C, preferiblemente mayor que 20°C, y todavía mejor mayor que 30°C.

En la presente invención, la expresión "entre ... y ..." pretende representar un intervalo de valores para los cuales se excluyen los límites mencionados, y "de ... a ..." y "que oscila de ... a ..." pretenden representar un intervalo de valores para los cuales están incluidos los límites.

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

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

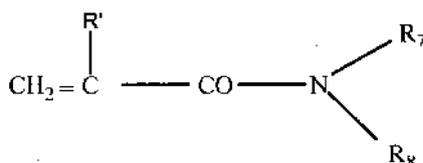
- 45 Cuando este bloque es un homopolímero, deriva de monómeros que son tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen temperaturas de transición vítrea mayores o iguales a 40°C. Este primer bloque puede ser un homopolímero, formado a partir de un solo tipo de monómero (cuya Tg del homopolímero correspondiente es mayor o igual a 40°C).

En el caso de que el primer bloque sea un copolímero, puede derivar total o parcialmente de uno o más monómeros cuya naturaleza y concentración se escogen de manera que la Tg del copolímero resultante es mayor o igual a 40°C. El copolímero puede comprender, por ejemplo:

- monómeros que son tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen valores de T_g mayores o iguales a 40°C, por ejemplo una T_g que oscila de 40 a 150°C, preferiblemente mayor o igual a 50°C, por ejemplo que oscila de 50°C a 120°C, y todavía mejor mayor o igual a 60°C, por ejemplo que oscila de 60°C a 120°C, y
- 5 - monómeros que son tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen valores de T_g menores que 40°C, escogidos de monómeros con una T_g de entre 20°C y 40°C y/o monómeros con una T_g menor o igual a 20°C, por ejemplo una T_g que oscila de -100°C a 20°C, preferiblemente menor que 15°C, especialmente que oscila de -80°C a 15°C, y todavía mejor menor que 10°C, por ejemplo que oscila de -50°C a 0°C, como se describe más tarde.

10 Los primeros monómeros cuyos homopolímeros tienen una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 40°C se escogen preferiblemente de los siguientes monómeros, también conocidos como los monómeros principales:

- metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$
en la que R₁ representa un grupo alquilo no sustituido, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, o R₁ representa un grupo cicloalquilo de C₄ a C₁₂, preferiblemente un grupo cicloalquilo de C₈ a C₁₂, tal como metacrilato de isobornilo,
- 15 - acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$
en la que R₂ representa un grupo cicloalquilo de C₄ a C₁₂, tal como un grupo isobornilo o un grupo terc-butilo,
- (met)acrilamidas de fórmula:



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

y R' representa H o metilo. Los ejemplos de monómeros que se pueden mencionar incluyen N-butilacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N,N-dibutilacrilamida,

- 25 - y sus mezclas.

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

Según una realización, el primer bloque se obtiene de:

- i) al menos un monómero de acrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$, en la que R₂ representa un grupo cicloalquilo de C₄ a C₁₂, preferiblemente un cicloalquilo de C₈ a C₁₂, tal como isobornilo,
- 35 ii) y al menos un monómero de metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$, en la que R'₂ representa un grupo cicloalquilo de C₄ a C₁₂, preferiblemente un cicloalquilo de C₈ a C₁₂, tal como isobornilo.

Según una realización, el primer bloque se obtiene de al menos un monómero de acrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$, en la que R₂ representa un cicloalquilo de C₈ a C₁₂, tal como isobornilo, y de al menos un monómero de metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$, en la que R'₂ representa un cicloalquilo de C₈ a C₁₂, tal como isobornilo.

40 Preferiblemente, R₂ y R'₂ representan, simultánea o independientemente, un grupo isobornilo.

Preferiblemente, el copolímero de bloques comprende de 50% a 80% en peso de metacrilato/acrilato de isobornilo, de 10% a 30% en peso de acrilato de isobutilo, y de 2% a 10% en peso de ácido acrílico.

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

El monómero de acrilato y el monómero de metacrilato están preferiblemente en proporciones másicas de entre 30/70 y 70/30, preferiblemente entre 40/60 y 60/40, y especialmente de alrededor de 50/50.

La proporción del primer bloque oscila ventajosamente de 20% a 90%, todavía mejor de 30% a 80%, e incluso todavía mejor de 60% a 80% en peso del polímero.

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

Segundo bloque con una temperatura de transición vítrea menor que 20°C

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

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

- 15 Este bloque también se puede denominar como "bloque flexible".

El monómero con una T_g menor o igual a 20°C (conocido como el segundo monómero) se escoge preferiblemente de los siguientes monómeros:

- los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_3$,
representando R_3 un grupo alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ no sustituido, lineal o ramificado, con la excepción de un grupo terc-butilo, en el cual se intercala o intercalan opcionalmente uno o más heteroátomos escogidos de O, N y S;
- 20 - los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,
representando R_4 un grupo alquilo de $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ no sustituido, lineal o ramificado, en el que se intercala o intercalan opcionalmente uno o más heteroátomos escogidos de O, N y S;
- ésteres de vinilo de fórmula $\text{R}_5\text{-CO-O-CH}=\text{CH}_2$,
- 25 en la que R_5 representa un grupo alquilo de $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ lineal o ramificado;
- éteres de alcohol vinílico y de un alcohol de C_4 a C_{12} ;
- N-(alquilo de $\text{C}_4\text{-C}_{12}$)acrilamidas, tal como N-octilacrilamida;
- y sus mezclas.

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

Cada uno de los bloques primero y segundo puede contener en proporción minoritaria al menos un monómero constituyente del otro bloque.

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

- 35 Cada uno de los bloques primero y/o segundo puede comprender, además de los monómeros indicados anteriormente, uno o más monómeros adicionales, conocidos como monómeros adicionales, que son diferentes de los monómeros principales mencionados previamente.

La naturaleza y cantidad de este monómero o monómeros adicionales se escogen de manera que el bloque en el que están presentes tenga la temperatura de transición vítrea deseada.

- 40 Estos monómeros adicionales se escogen, por ejemplo, de:

- monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos una función amina terciaria, por ejemplo 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo y dimetilaminopropilmetacrilamida, y sus sales,
- metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$,
- 45 en la que R_6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal

como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, estando dicho grupo alquilo sustituido con uno o más sustituyentes escogidos de grupos hidroxilo (por ejemplo metacrilato de 2-hidroxiopropilo y metacrilato de 2-hidroxietilo) y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F), tal como metacrilato de trifluoroetilo,

- metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,

5 representando R_9 un grupo alquilo de C_6 a C_{12} lineal o ramificado en el que están intercalados opcionalmente uno o más heteroátomos escogidos de O, N y S, estando dicho grupo alquilo sustituido con uno o más sustituyentes escogidos de grupos hidroxilo y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F),

- acrilatos de fórmula $\text{CH}_2\text{-CHCOOR}_{10}$,

10 representando R_{10} un grupo alquilo de C_1 a C_{12} lineal o ramificado, sustituido con uno o más sustituyentes escogidos de grupos hidroxilo y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F), tal como acrilato de 2-hidroxiopropilo y acrilato de 2-hidroxietilo, o R_{10} representa alquilo de C_1 a C_{12} -O-POE (polioxietileno) con repetición de la unidad oxietilénica 5 a 10 veces, por ejemplo metoxi-POE, o R_{10} representa un grupo polioxietileno que comprende de 5 a 10 unidades de óxido de etileno.

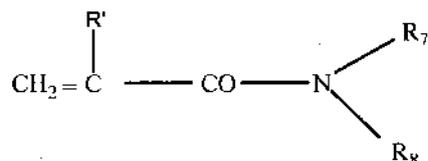
En particular, el primer bloque puede comprender como monómero adicional:

15 - ácido (met)acrílico, preferiblemente ácido acrílico,

- acrilato de terc-butilo,

- los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ en la que R_1 representa un grupo alquilo no sustituido, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo,

- (met)acrilamidas de fórmula:



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

25 y R' representa H o metilo. Los ejemplos de monómeros que se pueden mencionar incluyen N-butilacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N,N-dibutilacrilamida,

- y sus mezclas.

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

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

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

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

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

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

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

El copolímero de bloques puede comprender ventajosamente más de 2% en peso de monómeros de ácido acrílico, especialmente de 2% a 15% en peso, por ejemplo de 3% a 15% en peso, en particular de 4% a 15% en peso, o incluso de 4% a 10% en peso de monómeros de ácido acrílico, con respecto al peso total del mencionado copolímero.

- 5 Los monómeros constituyentes del segundo bloque y sus proporciones se escogen de manera que la temperatura de transición vítrea del segundo bloque es menor o igual a 20°C.

Segmento intermedio

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

- 10 i) del primer monómero o monómeros, y opcionalmente del monómero o monómeros adicionales, que todavía están disponibles tras su polimerización hasta un grado máximo de conversión de 90% para formar el primer bloque,
- ii) y del segundo monómero o monómeros, y opcionalmente el monómero o monómeros adicionales, añadidos a la mezcla de reacción.

- 15 La formación del segundo bloque se inicia cuando los primeros monómeros ya no reaccionan o ya no se incorporan en la cadena polimérica, ya sea debido a que se han consumido totalmente o debido a que su reactividad ya no permite que lo sean.

De este modo, el segmento intermedio comprende los primeros monómeros disponibles, que resultan de un grado de conversión de estos primeros monómeros menor o igual a 90%, durante la introducción del segundo monómero o monómeros durante la síntesis del polímero.

El segmento intermedio del polímero de bloques es un polímero al azar (que también se puede denominar como bloque al azar). Esto significa que comprende una distribución aleatoria del primer monómero o monómeros y del segundo monómero o monómeros, y también del monómero o monómeros adicionales opcionalmente presentes.

De este modo, el segmento intermedio es un bloque al azar, como lo son el primer bloque y el segundo bloque si no son homopolímeros (es decir, si ambos están formados a partir de al menos dos monómeros diferentes).

Procedimiento para preparar el copolímero:

El copolímero etilénico de bloques según la invención se prepara mediante polimerización de radicales libres, según las técnicas bien conocidas para este tipo de polimerización.

La polimerización de radicales libres se lleva a cabo en presencia de un iniciador cuya naturaleza es apropiada, de manera conocida, como una función de la temperatura deseada de la polimerización y del disolvente de la polimerización. En particular, el iniciador se puede escoger de iniciadores que contienen una función peróxido, parejas redox, u otros iniciadores de la polimerización radicalica conocidos por los expertos en la técnica.

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

- 35 a. peroxiésteres, tales como peroxiacetato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (Trigonox 21S de Akzo Nobel) y 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetil-hexano (Trigonox 141 de Akzo Nobel);
- b. peroxidicarbonatos, tales como peroxidicarbonato de diisopropilo;
- c. peroxicetonas, tales como peróxido de metil etil cetona;
- d. hidroperóxidos, tales como peróxido de hidrógeno (H₂O₂) e hidroperóxido de terc-butilo;
- 40 e. peróxidos de diacilo, tales como peróxido de acetilo y peróxido de benzoilo;
- f. peróxidos de dialquilo, tales como peróxido de di-terc-butilo;
- g. peróxidos inorgánicos, tales como peroxodisulfato de potasio (K₂S₂O₈).

Un ejemplo de un iniciador en forma de una pareja redox que se puede mencionar es la pareja de tiosulfato de potasio + peroxodisulfato de potasio.

45 Según una realización preferida, el iniciador se escoge de peróxidos orgánicos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono. Preferiblemente, el iniciador usado es 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetil-hexano, vendido con la referencia Trigonox® 141 por la compañía Akzo Nobel.

El copolímero de bloques usado según la invención se prepara mediante polimerización de radicales libres en vez de polimerización controlada o viviente. En particular, la polimerización del copolímero etilénico de bloques se lleva a cabo en ausencia de agentes de control, y en particular en ausencia de agentes de control usados convencionalmente en procedimientos de polimerización viviente o controlada, por ejemplo nitroxidos, alcoxiaminas, ditioésteres, ditiocarbamatos, ditiocarbonatos o xantatos, tritiocarbonatos y catalizadores a base de cobre.

Como se indicó previamente, el segmento intermedio es un bloque al azar, como lo son el primer bloque y el segundo bloque si no son homopolímeros (es decir, si ambos están formados de al menos dos monómeros diferentes).

El copolímero de bloques se puede preparar mediante polimerización de radicales libres, y en particular vía un procedimiento que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un disolvente de la polimerización, un iniciador, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 40°C y al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea menor o igual a 20°C, según la siguiente secuencia:

- parte del disolvente de la polimerización y opcionalmente parte del iniciador y de los monómeros de la primera adición se colocan en el reactor, y la mezcla se calienta hasta una temperatura de reacción de entre 60 y 120°C,
- el mencionado al menos un primer monómero con una Tg mayor o igual a 40°C y opcionalmente parte del iniciador se introducen entonces, en una primera adición, y la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo T que corresponde a un grado máximo de conversión de los mencionados monómeros de 90%,
- entonces se coloca en el reactor, en una segunda adición, más iniciador de la polimerización y el mencionado al menos un segundo monómero con una temperatura de transición vítrea menor o igual a 20°C, y la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo T', después de lo cual el grado de conversión de los mencionados monómeros alcanza una meseta,
- la mezcla de reacción se enfría hasta la temperatura ambiente.

Preferiblemente, el copolímero se puede preparar mediante polimerización de radicales libres, en particular vía un procedimiento que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un disolvente de la polimerización, un iniciador, un monómero de ácido acrílico, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea menor o igual a 20°C, al menos un monómero de acrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$, en la que R_2 representa un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} , y al menos un monómero de metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$, en la que R'_2 representa un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} , según la siguiente secuencia de etapas:

- se coloca en el reactor parte del disolvente de la polimerización y opcionalmente parte del iniciador y de los monómeros de la primera adición, y la mezcla se calienta hasta una temperatura de reacción de entre 60 y 120°C,
- entonces se introducen, en una primera adición, el al menos un monómero de acrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ y el al menos un monómero de metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ como monómeros con una Tg mayor o igual a 40°C, y opcionalmente parte del iniciador, y la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo T que corresponde a un grado máximo de conversión de los mencionados monómeros de 90%,
- entonces se colocan en el reactor, en una segunda adición, más iniciador de la polimerización, el monómero de ácido acrílico y el mencionado al menos un segundo monómero con una temperatura de transición vítrea menor o igual a 20°C, y la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo T', después de lo cual el grado de conversión de los mencionados monómeros alcanza una meseta,
- la mezcla de reacción se enfría hasta la temperatura ambiente.

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

- cetonas que son líquidas a temperatura ambiente, tales como metil etil cetona, metil isobutil cetona, diisobutil cetona, isoforona, ciclohexanona o acetona;
- éteres de propilenglicol que son líquidos a temperatura ambiente, tales como éter monometílico de propilenglicol, acetato de éter monometílico de propilenglicol, o éter mono-n-butílico de dipropilenglicol ;
- ésteres de cadena corta (que contienen en total de 3 a 8 átomos de carbono) tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de n-butilo o acetato de isopentilo;
- éteres que son líquidos a temperatura ambiente, tales como éter dietílico, éter dimetílico o éter diclorodietílico;
- alcanos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como decano, heptano, dodecano, isododecano, ciclohexano o isohexadecano;

- compuestos aromáticos cíclicos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como tolueno o xileno;
 - aldehídos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como benzaldehído o acetaldehído;
- y sus mezclas.

5 Convencionalmente, el disolvente de polimerización es un aceite volátil con un punto de inflamación menor que 80°C. El punto de inflamación se mide en particular según el estándar ISO 3679.

El disolvente de la polimerización se puede escoger especialmente de acetato de etilo, acetato de butilo, alcoholes tales como isopropanol o etanol, y alcanos alifáticos tales como isododecano, y sus mezclas. Preferiblemente, el disolvente de la polimerización es una mezcla de acetato de butilo e isopropanol o isododecano.

10 Según otra realización, el copolímero se puede preparar mediante polimerización de radicales libres según el procedimiento de preparación que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un disolvente de la polimerización, un iniciador, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea menor o igual a 20°C, y al menos un monómero con una Tg mayor o igual a 40°C, según la siguiente secuencia de etapas:

- 15 - se colocan en el reactor parte del disolvente de la polimerización y opcionalmente parte del iniciador y de los monómeros de la primera adición, y la mezcla se calienta hasta una temperatura de reacción de entre 60 y 120°C,
- entonces se introducen el mencionado al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea menor o igual a 20°C y opcionalmente parte del iniciador, en una primera adición, y la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo T que corresponde a un grado máximo de conversión de los mencionados monómeros de 90%,
- 20 - entonces se introducen en el reactor, en una segunda adición, más iniciador de la polimerización y el al menos un monómero con una Tg mayor o igual a 40°C, y la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo T', después de lo cual el grado de conversión de los mencionados monómeros alcanza una meseta,
- la mezcla de reacción se enfría hasta la temperatura ambiente.

25 Según una realización preferida, el copolímero se puede preparar mediante polimerización de radicales libres según un procedimiento de preparación que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un disolvente de la polimerización, un iniciador, un monómero de ácido acrílico, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea menor o igual a 20°C, al menos un monómero con una Tg mayor o igual a 40°C, y, en particular como monómeros con una Tg mayor o igual a 40°C, al menos un monómero de acrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$, en la que R₂ representa un grupo cicloalquilo de C₄ a C₁₂, y al menos un monómero de metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$, en la que R'₂ representa un grupo cicloalquilo de C₄ a C₁₂, según la siguiente secuencia de etapas:

- 30 - se colocan en el reactor parte del disolvente de la polimerización y opcionalmente parte del iniciador y de los monómeros de la primera adición, y la mezcla se calienta hasta una temperatura de reacción de entre 60 y 120°C,
- 35 - entonces se introducen, en una primera adición, el monómero de ácido acrílico y el mencionado al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea menor o igual a 20°C, y opcionalmente parte del iniciador, y la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo T que corresponde a un grado máximo de conversión de los mencionados monómeros de 90%,
- entonces se añaden en el reactor, en una segunda adición, más iniciador de la polimerización, el mencionado al menos un monómero de acrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$, y el mencionado al menos un monómero de metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ como monómeros con una Tg mayor o igual a 40°C, y la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo T', después de lo cual el grado de conversión de los mencionados monómeros alcanza una meseta,
- 40 - la mezcla de reacción se enfría hasta la temperatura ambiente.

La temperatura de polimerización es preferiblemente alrededor de 90°C.

45 El tiempo de reacción después de la segunda adición está preferiblemente entre 3 y 6 horas.

Preferiblemente, el copolímero etilénico de bloques está presente en la composición en un contenido de material activo que oscila de 0,1% a 60%, todavía mejor de 0,5% a 50%, todavía mejor de 1% a 30%, o incluso todavía mejor de 1% a 40% en peso con respecto al peso total de la composición.

Destilación del disolvente de síntesis

50 Es posible realizar una etapa de eliminación total o parcial del mencionado aceite o disolvente volátil

(convencionalmente isododecano). Esto se lleva a cabo entonces en particular mediante destilación, opcionalmente a vacío, y con adición opcional de un aceite de éster a base de hidrocarburo no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar menor que 650 g/mol, tal como neopentanoato de octildodecilo (especialmente neopentanoato de 2-octildodecilo).

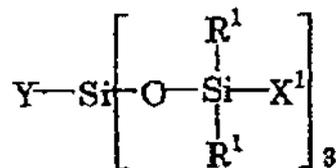
- 5 Esta etapa se lleva a cabo a temperatura elevada y opcionalmente a vacío para separar por destilación una cantidad máxima de disolvente de síntesis volátil, y es conocida por los expertos en la técnica.

2. Polímero vinílico que comprende al menos una unidad a base de dendrímero de carbosiloxano

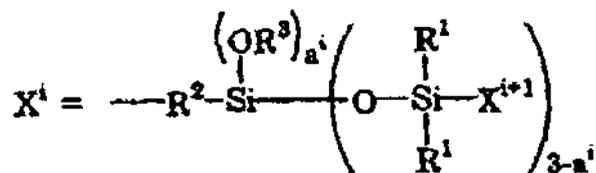
Según una segunda realización de la invención, el polímero formador de películas presente en la composición según la invención es un polímero vinílico que comprende al menos una unidad a base de dendrímero de carbosiloxano.

- 10 El polímero vinílico puede tener especialmente una cadena principal y al menos una cadena lateral, que comprende una estructura de dendrímero de carbosiloxano. La expresión "estructura de dendrímero de carbosiloxano", en el contexto de la presente invención, representa una estructura molecular con grupos ramificados de masas moleculares elevadas con elevada regularidad en la dirección radial partiendo del enlace a la cadena principal. Tales estructuras de dendrímero de carbosiloxano se describen en forma de un copolímero de siloxano-sililalquileo altamente ramificado en la solicitud de patente japonesa abierta al público Kokai 9-171.154.

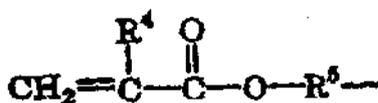
El polímero vinílico contiene unidades a base de dendrímero de carbosiloxano que se pueden representar mediante la siguiente fórmula general:



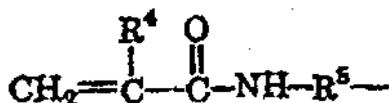
- 20 en la que R^1 representa un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, y X^1 representa un grupo sililalquileo que, cuando $i = 1$, está representado por la fórmula:



- 25 en la que R^1 es el mismo como se define anteriormente, R^2 representa un grupo alquileo que contiene de 2 a 10 átomos de carbono, R^3 representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, X^{i+1} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo o el grupo sililalquileo definido anteriormente con $i = i + 1$; i es un número entero de 1 a 10 que representa la generación del mencionado grupo sililalquileo, y a^i es un número entero de 0 a 3; Y representa un grupo orgánico que se puede polimerizar usando radicales escogidos del grupo que consiste en un grupo orgánico que contiene un grupo metacrílico o un grupo acrílico y que está representado por las fórmulas:

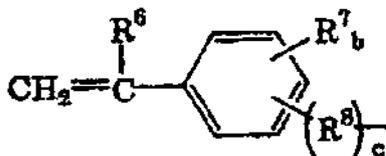


- 30 y



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

un grupo orgánico que contiene un grupo estirilo y que está representado por la fórmula:

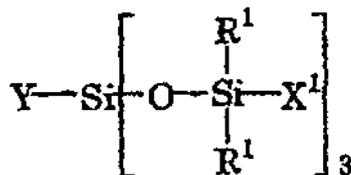


5 en la que R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R^7 representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, grupo etilo, un grupo propilo o un grupo butilo, prefiriéndose el grupo metilo, R^8 representa un grupo alquileo que contiene de 1 a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

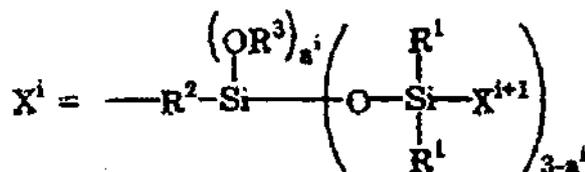
10 R^1 representa un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, en el que el grupo alquilo está representado preferiblemente por un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo, y en el que el grupo arilo está representado preferiblemente por un grupo fenilo y un grupo naftilo, en el que los grupos metilo y fenilo son más particularmente preferidos, y entre todos se prefiere el grupo metilo.

El polímero vinílico que contiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano puede ser el producto de polimerización de

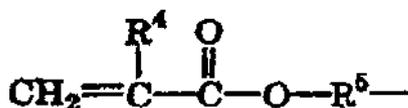
- 15 (A) de 0 a 99,9 partes en peso de un monómero de tipo vinílico; y
 (B) de 100 a 0,1 partes en peso de un dendrímero de carbosiloxano que contiene un grupo orgánico que se puede polimerizar usando radicales, representado por la fórmula general:



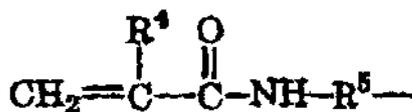
20 en la que Y representa un grupo orgánico que se puede polimerizar usando radicales, R^1 representa un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, y X^1 representa un grupo sililalquilo que, cuando $i = 1$, está representado por la fórmula:



25 en la que R^1 es el mismo como se define anteriormente, R^2 representa un grupo alquileo que contiene de 2 a 10 átomos de carbono, R^3 representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, X^{i+1} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, o el grupo sililalquilo definido anteriormente con $i = i + 1$; i es un número entero de 1 a 10 que representa la generación del mencionado grupo sililalquilo, y a^i es un número entero de 0 a 3; en el que el mencionado grupo orgánico que se puede polimerizar con radicales contenido en el componente (B) se escoge del grupo que consiste en un grupo orgánico que contiene un grupo metacrílico o un grupo acrílico y
 30 que está representado por las fórmulas:

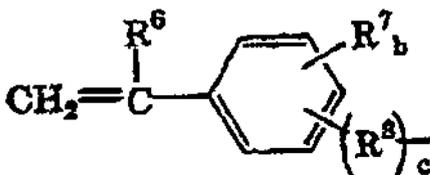


y



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

un grupo orgánico que contiene un grupo estirilo y que está representado por la fórmula:



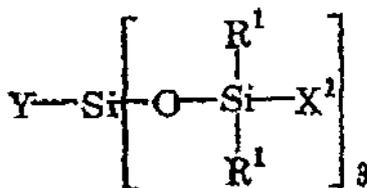
5 en la que R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R^7 representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, R^8 representa un grupo alquileo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, b es un número entero de 0 a 4, y c es 0 ó 1. Cuando c es 0, $-(\text{R}^8)_c-$ representa un enlace.

10 El monómero de tipo vinílico que es el componente (A) en el polímero vinílico es un monómero de tipo vinílico que contiene un grupo vinilo polimerizable mediante radicales. No hay limitación particular alguna con respecto al tipo de tal monómero. Los siguientes son ejemplos de este tipo de monómero vinílico: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo o un metacrilato de un análogo de alquilo inferior; metacrilato de glicidilo; metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de n-hexilo, ácido metacrílico, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo o un metacrilato de un análogo superior; acetato de vinilo, propionato de vinilo o un éster de vinilo de un análogo de ácido graso inferior; caproato de vinilo, 2-etilhexoato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo o un éster de un análogo de ácido graso superior; estireno, viniltolueno, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenoxietilo, vinilpirrolidona o monómeros vinilaromáticos similares; metacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-metoximetilmetacrilamida, isobutoximetoximetacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida o monómeros similares de tipo vinílico que contienen grupos amida; metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo o monómeros similares de tipo vinílico que contienen grupos hidroxilo; ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico o monómeros similares de tipo vinílico que contienen un grupo ácido carboxílico; metacrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de butoxietilo, metacrilato de etoxidietilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, monometacrilato de polipropilenglicol, hidroxibutil vinil éter, cetil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter o un monómero similar de tipo vinílico con enlaces éter; metacriloxipropiltrimetoxisilano, polidimetilsiloxano que contiene un grupo metacrílico en uno de sus extremos moleculares, polidimetilsiloxano que contiene un grupo estirilo en uno de sus extremos moleculares, o un compuesto similar de silicona que contiene grupos insaturados; butadieno; cloruro de vinilo; cloruro de vinilideno; metacrilonitrilo; fumarato de dibutilo; ácido maleico anhídrido; ácido succínico anhídrido; metacrilato glicidil éter; una sal orgánica de una amina, una sal amónica, y una sal de metal alcalino de ácido metacrílico, de ácido itacónico, de ácido crotónico, de ácido maleico o de ácido fumárico; un monómero insaturado polimerizable mediante radicales que contiene un grupo ácido sulfónico, tal como un grupo ácido estirenosulfónico; una sal de amonio cuaternario derivada de ácido metacrílico, tal como cloruro de 2-hidroxi-3-metacriloxipropiltrimetilamonio; y un éster de ácido metacrílico con un alcohol que contiene un grupo amina terciaria, tal como éster de ácido metacrílico con dietilamina.

35 También se pueden usar monómeros multifuncionales de tipo vinílico. Lo siguiente representa ejemplos de tales compuestos: trimetacrilato de trimetilopropano, trimetacrilato de pentaeritrito, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de neopentilglicol, metacrilato de trimetilopropano-trioxietilo, dimetacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxi-3-metacriloxipropiltrimetilamonio); y un éster de ácido metacrílico con un alcohol que contiene un grupo amina terciaria, tal como éster de ácido metacrílico con dietilamina.

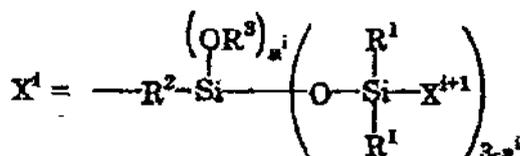
40 en los extremos con grupos estirilo que contienen grupos divinilbenceno en ambos extremos, o compuestos similares de silicona que contienen grupos insaturados.

El dendrímero de carbosiloxano, que es el componente (B), está representado por la siguiente fórmula:



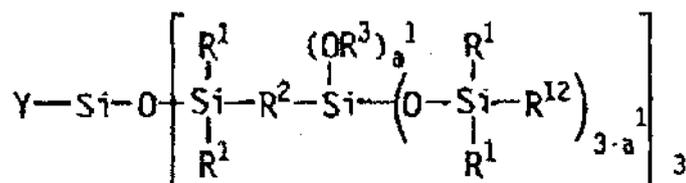
Lo siguiente representa los ejemplos preferidos del grupo orgánico Y polimerizable mediante radicales: un grupo acriloximetilo, un grupo 3-acriloxipropilo, un grupo metacriloximetilo, un grupo 3-metacriloxipropilo, un grupo 4-vinilfenilo, un grupo 3-vinilfenilo, un grupo 4-(2-propenil)fenilo, un grupo 3-(2-propenil)fenilo, un grupo 2-(4-vinilfenil)etilo, un grupo 2-(3-vinilfenil)etilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo metalilo y un grupo 5-hexenilo.

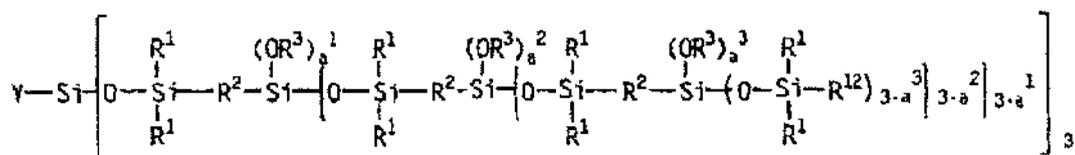
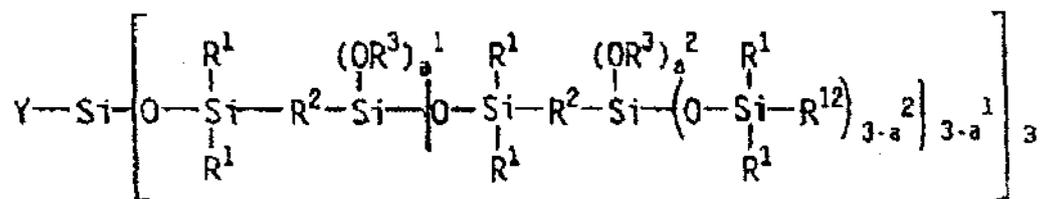
R¹ representa un grupo alquilo o un grupo arilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, en el que el grupo alquilo puede ser un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo; y el grupo arilo puede ser un grupo fenilo o un grupo naftilo. Se prefieren particularmente los grupos metilo y fenilo, prefiriéndose entre todos se el grupo metilo. X¹ representa un grupo sililalquilo que está representado por la siguiente fórmula, cuando i es igual a 1:



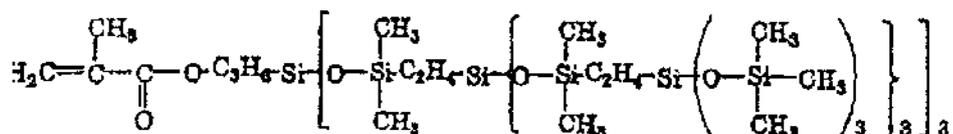
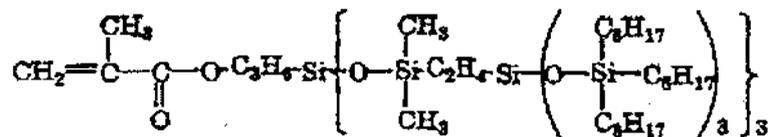
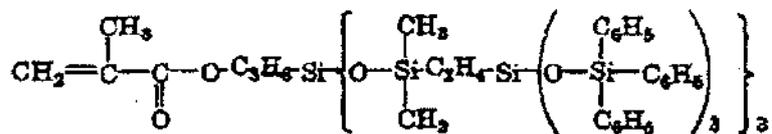
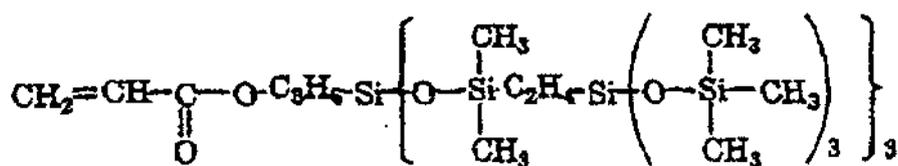
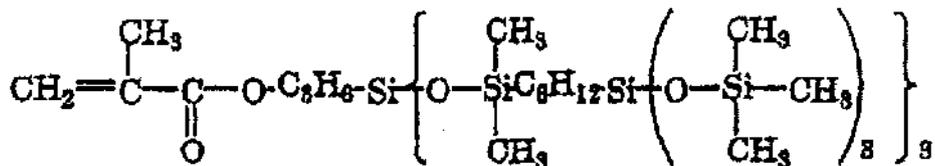
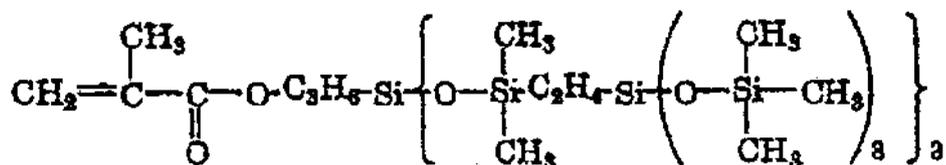
en la que R² representa un grupo alquileo que contiene de 2 a 10 átomos de carbono tal como un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo butileno, un grupo hexileno o un grupo alquileo lineal similar; un grupo metilmetileno, un grupo metiletileno, un grupo 1-metilpentileno, un grupo 1,4-dimetilbutileno o un grupo alquileo ramificado similar. Entre todos se prefieren los grupos etileno, metiletileno, hexileno, 1-metilpentileno y 1,4-dimetilbutileno. R³ representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, tal como los grupos metilo, etilo, propilo, butilo e isopropilo. R¹ es el mismo como se define anteriormente. Xⁱ⁺¹ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo o el grupo sililalquilo con i = i + 1; aⁱ es un número entero de 0 a 3, e i es un número entero de 1 a 10 que indica el número de generación, que representa el número de repeticiones del grupo sililalquilo.

Por ejemplo, cuando el número de generación es igual a 1, el dendrímero de carbosiloxano se puede representar mediante la primera fórmula general mostrada más abajo, en la que Y, R¹, R² y R³ son iguales a como se definen anteriormente, R¹² representa un átomo de hidrógeno o es idéntico a R¹; a¹ es idéntico a a¹. Preferiblemente, el número total medio de grupos OR³ en una molécula está en el intervalo de 0 a 7. Cuando el número de generación es igual a 2, el dendrímero de carbosiloxano se puede representar mediante la siguiente fórmula general mostrada más abajo, en la que Y, R¹, R², R³ y R¹² son los mismos como se definen anteriormente; a¹ y a² representan el aⁱ de la generación indicada. Preferiblemente, el número total medio de grupos OR³ en una molécula está en el intervalo de 0 a 25. Cuando el número de generación es igual a 3, el dendrímero de carbosiloxano se representa por la tercera fórmula general mostrada más abajo, en la que Y, R¹, R², R³ y R¹² son los mismos como se definen anteriormente, a¹, a² y a³ representan el aⁱ de la generación indicada. Preferiblemente, el número medio total de grupos OR³ en una molécula está en el intervalo de 0 a 79.



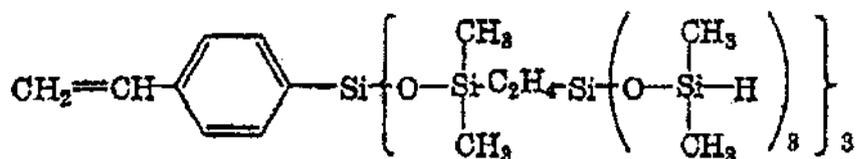
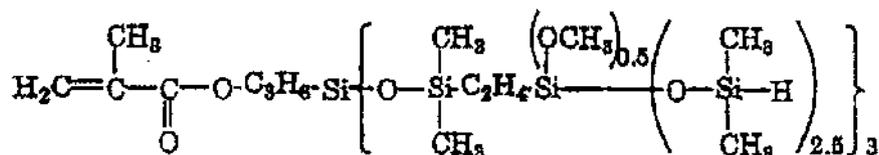
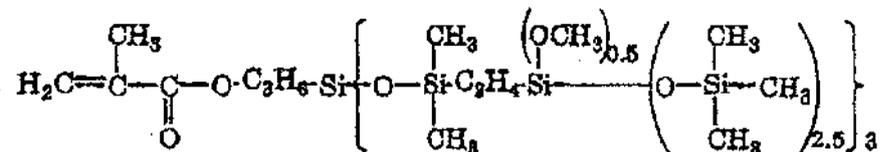
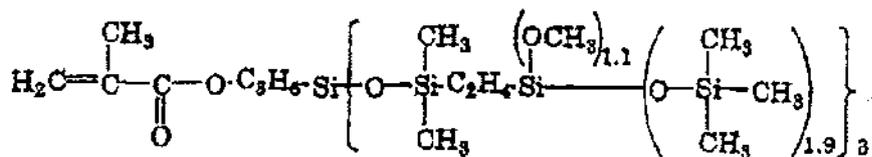
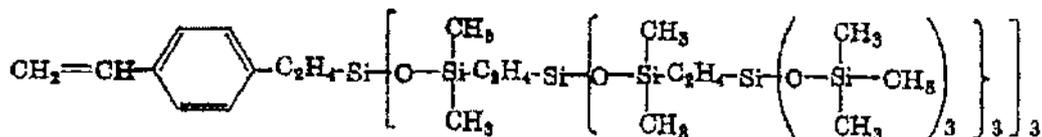
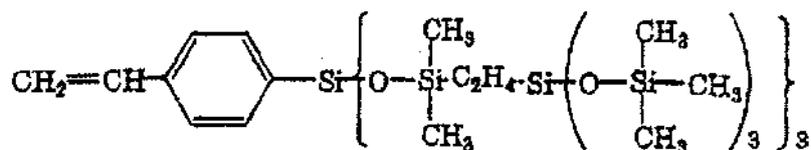
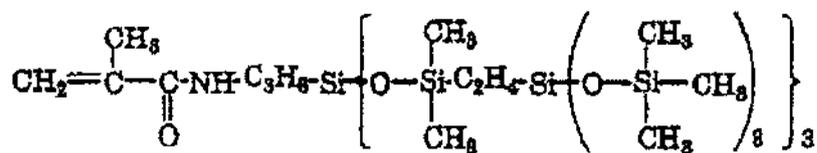
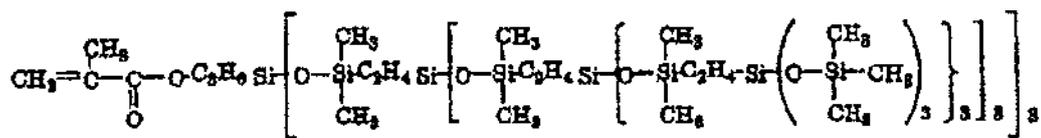


Un dendrímero de carbosiloxano que contiene un grupo orgánico polimerizable mediante radicales se puede representar por las siguientes fórmulas estructurales medias:



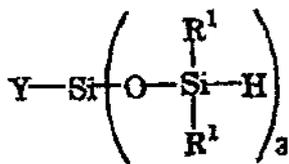
5

10



5

- 10 El dendrímero de carbosiloxano se puede fabricar según el procedimiento para fabricar un siloxano silalquilénico ramificado descrito en la solicitud de patente japonesa Hei 9-171.154. Por ejemplo, se puede producir sometiendo un compuesto de organosilicio que contiene un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo de silicio, representado mediante la siguiente fórmula general:



y un compuesto de organosilicio que contiene un grupo alqueno, a una reacción de hidrosilación. En la fórmula anterior, el compuesto de organosilicio se puede representar mediante 3-metacriloxipropiltris(dimetil-siloxi)silano, 3-acriloxipropiltris(dimetilsiloxi)-silano y 4-vinilfeniltris(dimetilsiloxi)silano. El compuesto de organosilicio que contiene un grupo alqueno se puede representar mediante viniltris(trimetilsiloxi)silano, viniltris(dimetilfenilsiloxi)silano, y 5-hexenil-tris(trimetilsiloxi)silano. La reacción de hidrosilación se lleva a cabo en presencia de un ácido cloroplatínico, un complejo de vinilsiloxano y de platino, o un catalizador de metal de transición similar.

En el polímero vinílico que contiene una estructura de dendrímero, la relación de polimerización entre los componentes (A) y (B), en términos de la relación en peso entre (A) y (B), puede estar en el intervalo de 0/100 a 99,9/0,1, y preferiblemente en el intervalo de 1/99 a 99/1. Una relación entre los componentes (A) y (B) de 0/100 significa que el compuesto se convierte en un homopolímero del componente (B).

El polímero vinílico contiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano, y este polímero se puede obtener mediante copolimerización de los componentes (A) y (B), o mediante polimerización del componente (B) solo. La polimerización puede ser una polimerización mediante radicales libres o una polimerización iónica, pero se prefiere la polimerización mediante radicales libres. La polimerización se puede llevar a cabo provocando una reacción entre los componentes (A) y (B) en una disolución durante un período de 3 a 20 horas en presencia de un iniciador de radicales a una temperatura de 50°C a 150°C. Un disolvente adecuado para este fin es hexano, octano, decano, ciclohexano o un hidrocarburo alifático similar; benceno, tolueno, xileno o un hidrocarburo aromático similar; éter dietílico, éter dibutílico, tetrahidrofurano, dioxano o éteres similares; acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, diisobutil cetona o cetonas similares; acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo o ésteres similares; metanol, etanol, isopropanol, butanol o alcoholes similares; octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano u oligómero de organosiloxano similar. Un iniciador de radicales puede ser cualquier compuesto conocido en la técnica para reacciones de polimerización mediante radicales libres estándar. Los ejemplos específicos de tales iniciadores de radicales son 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) o compuestos similares de tipo azobis; peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo o un peróxido orgánico similar. Estos iniciadores de radicales libres se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Los iniciadores de radicales se pueden usar en una cantidad de 0,1 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de los componentes (A) y (B). Se puede añadir un agente de transferencia de cadena. El agente de transferencia de cadena puede ser 2-mercaptoetanol, butilmercaptano, n-dodecilmercaptano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, un polidimetilsiloxano que contiene un grupo mercaptopropilo o un compuesto similar de tipo mercapto; cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, bromuro de butilo, 3-cloropropiltrimetoxisilano o un compuesto halogenado similar. En la fabricación del polímero de tipo vinílico, tras la polimerización, el monómero vinílico sin reaccionar residual se puede eliminar en condiciones de calentamiento a vacío.

Para facilitar la preparación de la mezcla del material de partida de productos cosméticos, la masa molecular media numérica del polímero vinílico que contiene un dendrímero de carbosiloxano se puede escoger en el intervalo entre 3000 y 2000000, y preferiblemente entre 5000 y 800000. Puede ser un líquido, una goma, una pasta, un sólido, un polvo o cualquier otra forma. Las formas preferidas son disoluciones que consisten en la dilución de una dispersión o de un polvo en disolventes.

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

El polímero vinílico que tiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano en su cadena molecular lateral, en esta realización, es el mismo que el descrito anteriormente. El líquido puede ser un aceite de silicona, un aceite orgánico, un alcohol o agua. El aceite de silicona puede ser un dimetilpolisiloxano con los dos extremos moleculares tapados con grupos trimetilsiloxi, un copolímero de metilfenilsiloxano y de dimetilsiloxano que tiene los dos extremos moleculares tapados con grupos trimetilsiloxi, un copolímero de metil-3,3,3-trifluoropropilsiloxano y de dimetilsiloxano que tiene los dos extremos moleculares tapados con grupos trimetilsiloxi, o aceites de silicona lineales no reactivos similares, y también hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano o un compuesto cíclico similar. Además de los aceites de silicona no reactivos, se pueden usar polisiloxanos modificados que contienen grupos funcionales modificados que contienen grupos funcionales tales como grupos silanol, grupos amino y grupos poliéter en los extremos o en las cadenas moleculares laterales.

Los aceites orgánicos pueden ser parafina líquida, isoparafina, laurato de hexilo, miristato de isopropilo, miristato de miristilo, miristato de cetilo, miristato de 2-octildodecilo; palmitato de isopropilo, palmitato de 2-etilhexilo, estearato de butilo, oleato de decilo, oleato de 2-octildodecilo, lactato de miristilo, lactato de cetilo, acetato de lanolina, alcohol estearílico, alcohol cetostearílico, alcohol oleílico, aceite de aguacate, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de cacao, aceite de jojoba, aceite de goma, aceite de girasol, aceite de haba de soja, aceite de camelia, escualeno, aceite de ricino, aceite de visón, aceite de semilla de algodón, aceite de coco, aceite de yema de huevo, sebo de res, manteca, monooleato de polipropilenglicol, 2-etilhexanoato de noopentilglicol o un aceite de éster de glicol similar; isoestearato de triglicerilo, el triglicérido de un ácido graso de aceite de coco, o un aceite similar de un éster de alcohol polihidroxilado; éter laurílico de polioxietileno, éter cetílico de polioxipropileno o un éter polioxialquilénico similar.

El alcohol puede ser cualquier tipo que sea adecuado para uso en combinación con un material de partida de producto cosmético. Por ejemplo, puede ser metanol, etanol, butanol, isopropanol o alcoholes inferiores similares. Una disolución o una dispersión del alcohol debería tener una viscosidad en el intervalo de 10 a 10^9 mPa a 25°C. Para mejorar las propiedades de uso sensoriales en el producto cosmético, la viscosidad debería estar en el intervalo de 100 a 5×10^8 mPa.s.

Las disoluciones y dispersiones se pueden preparar fácilmente mezclando el polímero vinílico que tiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano con un aceite de silicona, un aceite orgánico, un alcohol o agua. Los líquidos pueden estar presentes en la etapa de polimerización del polímero de tipo vinílico que tiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano. En este caso, el monómero vinílico residual sin reaccionar debería ser eliminado completamente mediante tratamiento térmico de la disolución o dispersión a presión atmosférica o a presión reducida. En el caso de una dispersión, la dispersidad del polímero de tipo vinílico se puede mejorar añadiendo un tensioactivo. Tal agente puede ser ácido hexilbencenosulfónico, ácido octilbencenosulfónico, ácido decilbencenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido cetilbencenosulfónico, ácido miristilbencenosulfónico o tensioactivos aniónicos de las sales sódicas de estos ácidos; hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de dodeciltrimetilamonio, hidróxido de hexadeciltrimetilamonio, hidróxido de octildimetilbencilamonio, hidróxido de decildimetilbencilamonio, hidróxido de dioctadecildimetilamonio, hidróxido de (sebo de ternera)-trimetilamonio, hidróxido de (aceite de coco)-trimetilamonio, o un tensioactivo catiónico similar; un éter alquílico de polioxialquilenol, un polioxialquilenalquilfenol, un éster alquílico de polioxialquilenol, el éster de sorbitol de polioxialquilenol, polietilenglicol, polipropilenglicol, un aditivo de óxido de etileno de dietilenglicol trimetilnonanol, y tensioactivos no iónicos de tipo poliéster, y también mezclas. Además, los disolventes y dispersiones se pueden combinar con óxido de hierro adecuado para uso con productos cosméticos, o un pigmento similar, y también óxido de cinc, óxido de titanio, óxido de silicio, mica, talco, u óxidos minerales similares en forma de polvo. En la dispersión, el diámetro medio de partículas del polímero de tipo vinílico puede estar en un intervalo entre 0,001 y 100 micrómetros, y preferiblemente entre 0,01 y 50 micrómetros. La razón de esto es que, fuera del intervalo recomendado, un producto cosmético mezclado con la emulsión no tendrá una sensación suficientemente agradable sobre la piel o al tacto, o propiedades de extensión suficientes, o una sensación placentera.

El polímero vinílico contenido en la dispersión o la disolución puede tener una concentración en el intervalo entre 0,1% y 95% en peso, y preferiblemente entre 5% y 85% en peso. Sin embargo, para facilitar la manipulación y la preparación de la mezcla, el intervalo debería estar preferiblemente entre 10% y 75% en peso.

El polímero vinílico puede ser uno de los polímeros descritos en los ejemplos de la solicitud de patente EP 0.963.751, o, por ejemplo, el producto TIB-4-200 vendido por Dow Corning.

Según una realización, el polímero vinílico también comprende al menos un grupo organofluorado.

Se prefieren particularmente estructuras en las que las unidades vinílicas polimerizadas constituyen la cadena principal, y las estructuras dendríticas de carbosiloxano y también los grupos organofluorados están unidos a las cadenas laterales.

Los grupos organofluorados se pueden obtener sustituyendo con átomos de flúor todos o algunos de los átomos de hidrógeno de los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo y otros grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, y también grupos alquioxialquilenol de 6 a 22 átomos de carbono.

Los grupos representados por la fórmula: $-(CH_2)_x-(CF_2)_y-R^{13}$ se sugieren como ejemplos de grupos fluoroalquílicos obtenidos sustituyendo átomos de hidrógeno de los grupos alquilo por átomos de flúor. En la fórmula, el índice "x" es 0, 1, 2 ó 3, e "y" es un número entero de 1 a 20. R^{13} es un átomo o un grupo escogido de un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, $-CH(CF_3)_2-$ y $CF(CF_3)_2$. Tales grupos alquilo sustituidos con flúor se ejemplifican mediante grupos polifluoroalquílicos o perfluoroalquílicos lineales o ramificados representados por las fórmulas presentadas a continuación.

$-CF_3$, $-C_2F_5$, $-nC_3F_7$, $-CF(CF_3)_2$, $-nC_4F_9$, $CF_2CF(CF_3)_2$, $-nC_5F_{11}$, $-nC_6F_{13}$, $-nC_8F_{17}$, $-CH_2CF_3$, $-CH(CF_3)_2$, $CH_2CH(CF_3)_2$, $CH_2(CF_2)_2F$, $-CH_2(CF_2)_3F$, $-CH_2(CF_2)_4F$, $-CH_2(CF_2)_6F$, $-CH_2(CF_2)_8F$, $-CH_2CH_2CF_3$, $-CH_2CH_2(CF_2)_2F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_3F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_4F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_6F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_8F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_{10}F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_{12}F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_{14}F$, -

$\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{16}\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$, y $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{H}$.

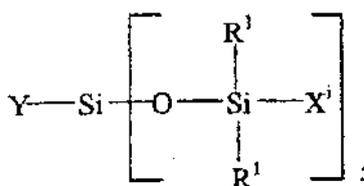
Los grupos representados por $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_m\text{-CFR}_{14}\text{-[OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n\text{-OC}_3\text{F}_7$ se sugieren como grupos fluoroalquiloxi-fluoroalquilenos obtenidos sustituyendo átomos de hidrógeno de grupos alquiloalquilénicos por átomos de flúor. En la fórmula, el índice "m" es 0 ó 1, "n" es 0, 1, 2, 3, 4 ó 5, y R^{14} es un átomo de flúor CF_3 . Tales grupos fluoroalquiloxi-fluoroalquilénicos se ejemplifican mediante los grupos perfluoroalquiloxi-fluoroalquilénicos representados por las fórmulas presentadas a continuación:



El peso molecular medio numérico del polímero vinílico usado en la presente invención puede estar entre 3000 y 2000000 y más preferiblemente entre 5000 y 800000.

Este tipo de polímero vinílico fluorado se puede obtener mediante adición de

- un monómero vinílico (B) que no contiene ningún grupo organofluorado en la molécula
- a un monómero vinílico que contiene grupos organofluorados en la molécula (A), y
- un dendrímero de carbosiloxano (C) que contiene grupos orgánicos polimerizables mediante radicales representado por la fórmula general (III):



en la que Y es un grupo orgánico polimerizable por radicales, y R^1 y X^1 son como anteriormente, y sometiéndolos a una copolimerización.

Los monómeros vinílicos (A) que contienen grupos organofluorados en la molécula son preferiblemente monómeros representados por la fórmula general: $-(\text{CH}_2)=\text{CR}^{15}\text{COOR}^f$. En la fórmula, R^{15} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^f es un grupo organofluorado ejemplificado por los grupos fluoroalquilo y fluoroalquiloxi-fluoroalquilenos descritos anteriormente. Los compuestos representados por las fórmulas presentadas más abajo se sugieren como ejemplos específicos del componente (A). En las fórmulas presentadas a continuación, "z" es un número entero de 1 a 4.

$\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-C}_2\text{F}_5$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-nC}_3\text{F}_7$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-nC}_4\text{F}_9$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-nC}_5\text{F}_{11}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-nC}_6\text{F}_{13}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-nC}_8\text{F}_{17}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{14}\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{16}\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-[OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_z\text{-OC}_3\text{F}_7$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-[OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_z\text{-OC}_3\text{F}_7$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-C}_2\text{F}_5$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-nC}_3\text{F}_7$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-nC}_4\text{F}_9$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-nC}_5\text{F}_{11}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-nC}_6\text{F}_{13}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-nC}_8\text{F}_{17}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{14}\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{16}\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-[OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_z\text{-OC}_3\text{F}_7$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-[OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_z\text{-OC}_3\text{F}_7$.

Entre estos, son preferibles los polímeros vinílicos representados por las fórmulas presentadas a continuación:

$\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CF}_3$.

Son particularmente preferibles los polímeros vinílicos representados por las fórmulas presentadas a continuación.

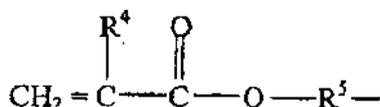


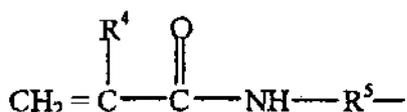
Los monómeros vinílicos (B) que no contienen ningún grupo organofluorado en la molécula pueden ser cualquier monómero que contenga grupos vinílicos polimerizables mediante radicales, ilustrados, por ejemplo, por acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-propilo, metacrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, y otros acrilatos o metacrilatos de alquilo inferior; acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo; acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo, metacrilato de octilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, y otros acrilatos y metacrilatos superiores; acetato de vinilo, propionato de vinilo y otros ésteres vinílicos de ácidos grasos inferiores; butirato de vinilo, caproato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, y otros ésteres de ácidos grasos superiores; estireno, viniltolueno, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, vinilpirrolidona, y otros monómeros vinilaromáticos; acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, y otros monómeros aminovinílicos, acrilamida, metacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-metoximetilacrilamida, N-metoximetilmetacrilamida, isobutoximetoxiacrilamida, isobutoximetoximetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, y otros monómeros vinilamídicos; acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, alcohol hidroxipropílico con ácido acrílico, alcohol hidroxipropílico con ácido metacrílico, y otros monómeros hidroxivinílicos; ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico, y otros monómeros de ácidos vinilcarboxílicos; acrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de butoxietilo, metacrilato de butoxietilo, acrilato de etoxidietilenglicol, metacrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de polietilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, monoacrilato de polipropilenglicol, monometacrilato de polipropilenglicol, hidroxibutil vinil éter, cetil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter, y otros monómeros vinílicos que contienen un enlace de éter; acriloxipropiltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, polidimetilsiloxanos que contienen grupos acrilato o metacrilato en uno de los extremos, polidimetilsiloxanos que contienen grupos alquénarílicos en uno de los extremos, y otros compuestos de silicona que contienen grupos insaturados; butadieno; cloruro de vinilo; cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo; fumarato de dibutilo; anhídrido maleico; anhídrido dodecilsuccínico; acril glicidil éter, metacril glicidil éter, acrilato de 3,4-epoxi-ciclohexilmetilo, metacrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, sales de metales alcalinos, sales de amonio y sales de aminas orgánicas de ácido acrílico, de ácido metacrílico, de ácido itacónico, de ácido crotonico, de ácido fumárico, de ácido maleico y de otros ácidos carboxílicos insaturados polimerizables mediante radicales, monómeros insaturados polimerizables mediante radicales que contienen grupos ácido sulfónico, tales como ácido estirenosulfónico, y también las sales de metales alcalinos de los mismos, las sales de amonio de los mismos y las sales de aminas orgánicas de los mismos; las sales de amonio cuaternario derivadas de ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como cloruro de 2-hidroxi-3-metacriloxipropiltrimetilamonio, ésteres de ácido metacrílico de un alcohol de amina terciaria, tal como éster dietilamínico de ácido metacrílico, y sus sales de amonio cuaternario.

Además, también es posible usar como monómeros vinílicos (B) los monómeros vinílicos polifuncionales ilustrados, por ejemplo, mediante triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritilo, trimetacrilato de pentaeritritilo, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, acrilato de trimetilolpropanotrioxietilo, metacrilato de trimetilolpropanotrioxietilo, -diacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxi-etilo), dimetacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxi-etilo), triacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxi-etilo), trimetacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxi-etilo), polidimetilsiloxano en el que los dos extremos de la cadena molecular están bloqueados con grupos alquénarílicos, y otros compuestos de silicona que contienen grupos insaturados.

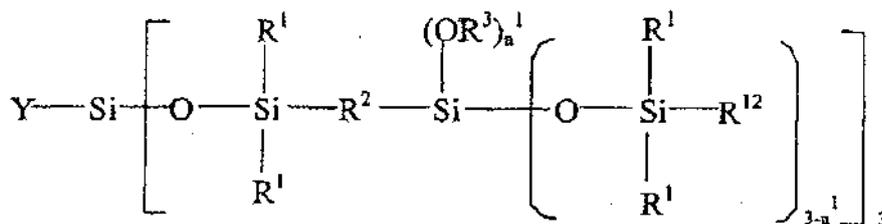
En cuanto a la relación mencionada anteriormente en la que se copolimerizan el componente (A) y el componente (B), la relación en peso de compuesto (A) a compuesto (B) debería estar dentro del intervalo de 0,1:99,9 a 100:0, y preferiblemente en el intervalo 1:99 a 100:0.

El dendrímero de carbosiloxano (C) se representa mediante la fórmula general (III) indicada anteriormente. En la fórmula (III), Y es un grupo orgánico polimerizable mediante radicales, cuyo tipo no está sujeto a ninguna limitación especial con la condición de que sea un grupo orgánico capaz de sufrir una reacción de adición radicalica. Como ejemplos específicos, se sugieren grupos orgánicos que contienen grupos orgánicos acrilato y metacrilato, grupos orgánicos que contienen alquénarilo, o grupos alquénilo de 2 a 10 átomos de carbono, representados por las fórmulas generales presentadas a continuación.

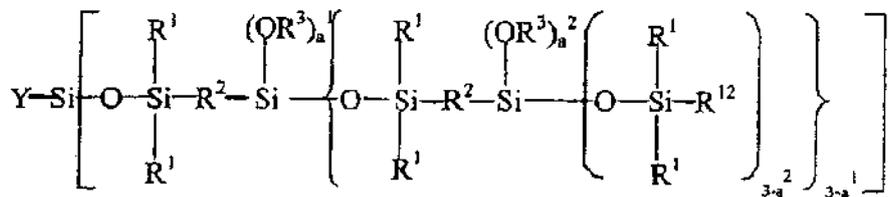




5 En las fórmulas, R⁴ y R⁶ son átomos de hidrógeno o grupos metilo, R⁵ y R⁸ son grupos alqueno de 1 a 10 átomos de carbono, y R⁷ es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono. El índice "b" es un número entero de 0 a 4, y "c" es 0 ó 1. Como ejemplos de tales grupos orgánicos polimerizables mediante radicales, se sugieren acriloximetilo, 3-acriloxipropilo, metacriloximetilo, 3-metacriloxipropilo, 4-vinilfenilo, 3-vinilfenilo, 4-(2-propenil)fenilo, 3-(2-propenil)fenilo, 2-(4-vinilfenil)etilo, 2-(3-vinilfenil)enilo, vinilo, alilo, metalilo, y 5-hexenilo. El índice "i" en la fórmula (II), que es un número entero de 1 a 10, es el número de generaciones del mencionado grupo sililalquilo; en otras palabras, el número de veces que se repite el grupo sililalquilo. De este modo, el dendrímero de carbosiloxano de este componente con un número de generación de 1 se representa mediante la fórmula general:

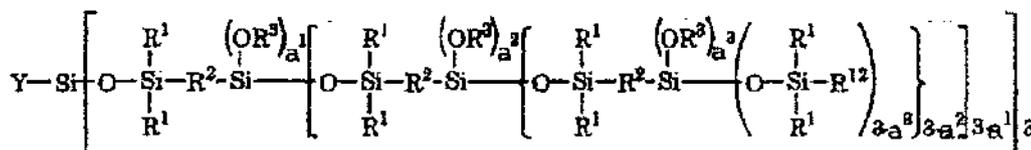


(en la que Y, R¹, R² y R³ son como anteriormente, y R¹² es un átomo de hidrógeno o tal como R¹ descrito anteriormente. El índice "a¹" es un número entero de 0 a 3, siendo la media total de "a¹" por molécula de 0 a 7). Los dendrímeros de carbosiloxano de este componente con un número de generación de 2 se representan mediante la fórmula general:



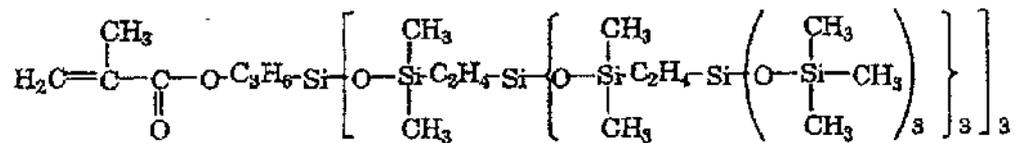
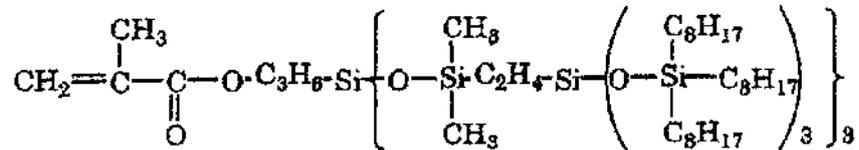
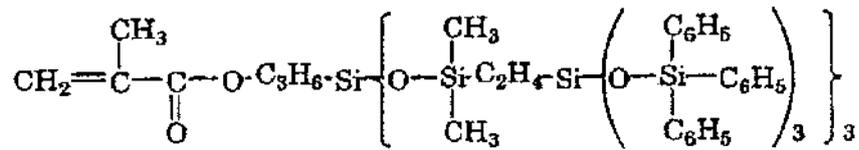
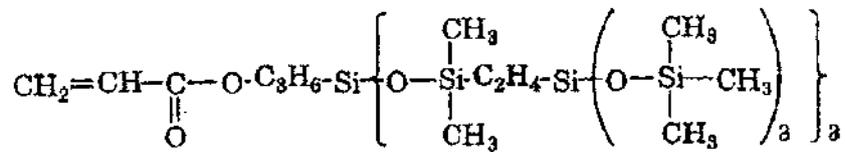
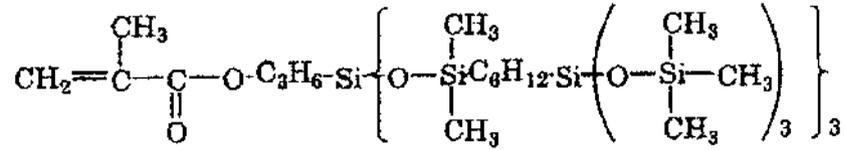
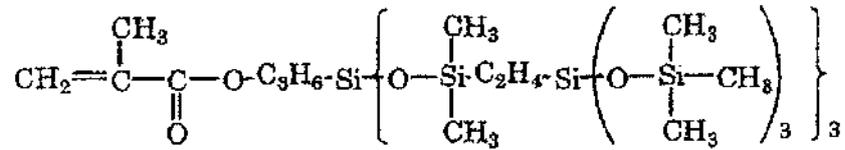
(en la que Y, R¹, R², R³ y R¹² son como anteriormente, y los índices "a¹" y "a²" son números enteros de 0 a 3, siendo la media total de "a¹" y de "a²" de 0 a 25).

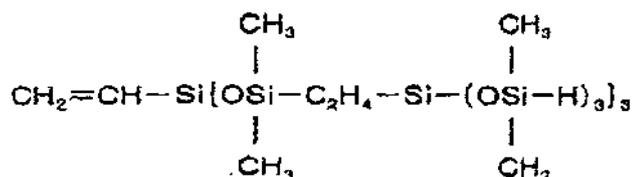
Los dendrímeros de carbosiloxano de este componente con un número de generación de 3 se representan mediante la fórmula general:



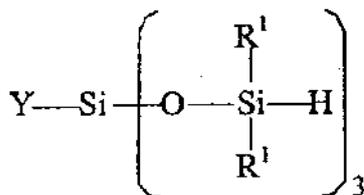
(en la que Y, R¹, R², R³ y R¹² son como anteriormente, y los índices "a¹" y "a²" y "a³" son números enteros de 0 a 3, siendo la media total de "a¹", "a²" y "a³" de 0 a 79).

El componente (C) se ilustra mediante dendrímeros de carbosiloxano representados por fórmulas de composición media representada a continuación.





5 Los dendrímeros de carbosiloxano del componente (C) se pueden preparar usando el procedimiento para preparar copolímeros ramificados de siloxano/sililalquileo descrito en el documento EP 1.055.674. Por ejemplo, se pueden preparar sometiendo siliconas alquénicas orgánicas y compuestos de silicona que comprenden átomos de hidrógeno enlazados a silicio, representados por la fórmula general:



10 (en la que R¹ e Y son como anteriormente) a una reacción de hidrosililación. Por ejemplo, como compuestos de silicio representados por la fórmula anterior, se usan 3-metacriloxipropiltris(dimetilsiloxi)silano, 3-acriloxipropiltris(dimetilsiloxi)silano y 4-vinilfeniltris(dimetilsiloxi)silano. Como compuestos alquénicos de organosilicio, se usan viniltris(trimetilsiloxi)silano, viniltris(dimetilfenilsiloxi)silano y 5-hexeniltris(trimetilsiloxi)-silano. Además, es preferible llevar a cabo la reacción de hidrosililación en presencia de un catalizador de metal de transición, tal como ácido cloroplátnico y el complejo de platino/vinilsiloxano.

15 La relación de copolimerización del componente (C), en términos de su relación en peso con respecto al peso total del compuesto (A) y (B), debería estar dentro del intervalo de 0,1:99,9 a 99,9:0,1, preferiblemente en el intervalo 1:99 a 99:1, e incluso más preferiblemente en el intervalo de 5:95 a 95:5.

20 Se pueden introducir grupos amino en las cadenas laterales del polímero vinílico usando, incluidos en el componente (B), monómeros vinílicos que contienen grupos amino, tales como acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo y metacrilato de dietilaminoetilo, seguido de la realización de una modificación con monoclóruo de acetato de potasio, monoclóruo de acetato de amonio, la sal aminometilpropanóica de ácido monoclóruoacético, la sal trietanolamínica de ácido monobromoacético, monoclóruo propionato de sodio, y otras sales de metales alcalinos de ácidos grasos halogenados; de otro modo, los grupos ácido carboxílico se pueden introducir en las cadenas laterales del polímero vinílico usando, incluidos en el componente (B), monómeros vinílicos que contienen ácidos carboxílicos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido fumárico y ácido maleico, y similares, seguido de la neutralización del producto con trietilamina, dietilamina, trietanolamina y otras aminas.

El polímero vinílico fluorado puede ser uno de los polímeros descritos en los ejemplos de la solicitud de patente WO 03/045.337, o, por ejemplo, el producto TIB-4-100 vendido por Dow Corning.

30 El polímero vinílico puede estar presente en un contenido que oscila de 0,1% a 70% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferiblemente que oscila de 0,5% a 50% en peso, preferentemente que oscila de 1% a 40% en peso, y más preferiblemente que oscila de 5% a 15% en peso.

El polímero vinílico puede estar presente en la composición en una proporción de al menos 3% en peso en la composición, preferiblemente entre 5% y 25% en peso, más preferiblemente entre 5% y 15% en peso, y especialmente alrededor de 10% en peso.

35 **3. Dispersión de partículas de homopolímero o de copolímero de radical acrílico o vinílico dispersas en la mencionada fase grasa líquida**

Según una tercera realización de la invención, el polímero formador de películas presente en la composición según la invención es una dispersión de partículas de homopolímero o copolímero radical acrílico o vinílico dispersas en la fase grasa líquida de la composición.

40 Según la invención, el polímero en forma de partículas dispersas en la fase grasa líquida volátil es un sólido que es insoluble en la fase grasa líquida de la composición incluso en su punto de reblandecimiento, a diferencia de una cera incluso de origen polimérico, que es soluble ella misma en la fase orgánica líquida (o fase grasa) en su punto de fusión.

- La composición según la invención comprende ventajosamente al menos una dispersión estable de partículas poliméricas generalmente esféricas de uno o más polímeros, en una fase grasa líquida volátil. Estas dispersiones pueden estar especialmente en forma de nanopartículas poliméricas en dispersión estable en la mencionada fase orgánica líquida. Las nanopartículas tienen preferiblemente un tamaño medio de entre 5 y 800 nm, y todavía mejor entre 50 y 500 nm. Sin embargo, es posible obtener partículas poliméricas que oscilan hasta un tamaño de 1 μm .
- Preferiblemente, las partículas poliméricas en dispersión son insolubles en alcoholes solubles en agua, por ejemplo etanol.
- Los polímeros en la dispersión que se pueden usar en la composición de la invención tienen preferiblemente un peso molecular de alrededor de 2000 a 10000000 g/mol y una Tg de -100°C a 300°C , todavía mejor de -50°C a 100°C , y preferiblemente de -10°C a 50°C .
- Es posible usar polímeros formadores de películas que tienen preferiblemente una baja Tg, menor o igual a la temperatura de la piel, y especialmente menor o igual a 40°C .
- Preferiblemente, el polímero usado es formador de películas, es decir, es capaz de formar una película aislable, por sí mismo o en combinación con un plastificante. Sin embargo, es posible usar un polímero no formador de películas.
- La expresión "polímero no formador de películas" significa un polímero que es incapaz de formar por sí mismo una película aislable. Este polímero puede, en combinación con un compuesto no volátil del tipo aceite, formar un depósito uniforme continuo sobre la piel y/o los labios.
- Entre los polímeros formadores de películas que se pueden mencionar están los homopolímeros o copolímeros radicálicos acrílicos o vinílicos, preferiblemente con una Tg menor o igual a 40°C , y especialmente que oscila de -10°C a 30°C , usados solos o como una mezcla.
- Entre los polímeros no formadores de películas que se pueden mencionar están los homopolímeros o copolímeros radicálicos vinílicos o acrílicos opcionalmente reticulados, preferiblemente con una Tg mayor que 40°C , y especialmente que oscila de 45°C a 150°C , usados solos o como una mezcla.
- La expresión "polímero radicálico" significa un polímero obtenido mediante polimerización de monómeros insaturados, y especialmente etilénicos, siendo capaz cada monómero de homopolimerizarse (a diferencia de los policondensados). Los polímeros radicálicos pueden ser especialmente polímeros o copolímeros vinílicos, especialmente polímeros acrílicos.
- Los polímeros acrílicos pueden resultar de la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo ácido y/o ésteres de estos monómeros ácidos y/o amidas de estos ácidos.
- Los monómeros que poseen un grupo ácido que se pueden usar incluyen ácidos carboxílicos insaturados α,β -etilénicos tales como ácido acrílico, ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido maleico o ácido itacónico. Preferiblemente se usan ácido (met)acrílico y ácido crotónico, y más preferiblemente ácido (met)acrílico.
- Los ésteres de monómeros ácidos se escogen ventajosamente de ésteres de ácido (met)acrílico (también conocidos como (met)acrilatos), por ejemplo (met)acrilatos de alquilo, en particular de un alquilo de C_1 - C_{20} y preferiblemente C_1 - C_8 , (met)acrilatos de arilo, en particular de un arilo de C_6 - C_{10} , (met)acrilatos de hidroxialquilo, en particular de un hidroxialquilo de C_2 - C_{16} . (Met)acrilatos de alquilo que se pueden mencionar incluyen (met)acrilato de metilo, etilo, butilo, isobutilo, 2-etilhexilo y laurilo. Los (met)acrilatos de hidroxialquilo que se pueden mencionar incluyen (met)acrilato de hidroxietilo y (met)acrilato de 2-hidroxipropilo. Los (met)acrilatos de arilo que se pueden mencionar incluyen acrilato de bencilo o de fenilo.
- Los ésteres de ácido (met)acrílico que se prefieren particularmente son los (met)acrilatos de alquilo.
- Los polímeros radicálicos que se usan preferiblemente incluyen copolímeros de ácido (met)acrílico y de (met)acrilato de alquilo, especialmente de un alquilo de C_1 - C_4 . Más preferentemente, se pueden usar acrilatos de metilo copolimerizados opcionalmente con ácido acrílico.
- Las amidas de los monómeros ácidos que se pueden mencionar incluyen (met)acrilamidas, especialmente N-alquil(met)-acrilamidas, en particular de un alquilo de C_2 - C_{12} , tal como N-etilacrilamida, N-t-butilacrilamida y N-octilacrilamida; N-dialquil (C_1 - C_4)(met)acrilamidas.
- Los polímeros acrílicos también pueden resultar de la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo amina, en forma libre o en forma parcial o totalmente neutralizada, o, como alternativa, en forma parcial o totalmente cuaternizada. Tales monómeros pueden ser, por ejemplo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, dimetilaminoetil(met)acrilamida, vinilamina, vinilpiridina o cloruro de dialildimetilamonio.
- Los polímeros vinílicos también pueden resultar de la homopolimerización o copolimerización de al menos un monómero escogido de ésteres vinílicos y monómeros de estireno. En particular, estos monómeros se pueden polimerizar con monómeros ácidos y/o sus ésteres y/o sus amidas, tales como los mencionados previamente. Los

ejemplos de ésteres vinílicos que se pueden mencionar incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, neodecanoato de vinilo, pivalato de vinilo, benzoato de vinilo y t-butil-benzoato de vinilo. Los monómeros de estireno que se pueden mencionar incluyen estireno y α -metilestireno.

- 5 La lista de monómeros dada no es limitante, y es posible usar cualquier monómero conocido por los expertos en la técnica incluido en las categorías de monómeros acrílicos y vinílicos (incluyendo monómeros modificados con una cadena de silicona).

Como otros monómeros vinílicos que se pueden usar, también se puede hacer mención de:

- N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, vinil-N-(alquil C₁-C₆)pirroles, viniloxazoles, viniltiazoles, vinilpirimidinas y vinilimidazoles,
- 10 - olefinas tales como etileno, propileno, butileno, isopreno o butadieno

El polímero vinílico se puede reticular con uno o más monómeros difuncionales que comprenden especialmente al menos dos insaturaciones etilénicas, tal como di(met)acrilato de etilenglicol o ftalato de dialilo.

El polímero o polímeros en la dispersión en la fase líquida orgánica puede representar, como sólidos, de 1% a 60%, preferiblemente de 2% a 50%, y todavía mejor de 5% a 40% del peso de la composición.

- 15 Preferiblemente se escoge para usar una dispersión de partículas poliméricas formadoras de películas, estando las partículas dispersas en un aceite volátil.

Según una realización, la composición contiene un estabilizante que es sólido a temperatura ambiente. Las partículas poliméricas están preferiblemente estabilizadas en la superficie por medio de un estabilizante que puede ser un polímero de bloques, un polímero injertado y/o un polímero aleatorio, solo o como una mezcla. La estabilización puede tener lugar por cualquier medio conocido, y en particular mediante adición directa del polímero de bloques, polímero injertado y/o polímero aleatorio durante la polimerización.

- 20 El estabilizante está también presente preferiblemente en la mezcla antes de la polimerización del polímero. Sin embargo, también es posible añadirlo continuamente, especialmente cuando los monómeros también se añaden de forma continua.

- 25 Se puede usar 2-30% en peso, y preferiblemente 5-20% en peso de estabilizante, con respecto a la mezcla monomérica inicial.

Entre los polímeros injertados que se pueden mencionar están polímeros de silicona injertados con una cadena a base de hidrocarbano; polímeros a base de hidrocarbano injertados con una cadena de silicona.

- 30 De este modo, se pueden usar así copolímeros de bloques injertados o copolímeros de bloques que comprenden al menos un bloque de tipo poliorganosiloxánico y al menos un bloque de un radical polimérico, por ejemplo copolímeros injertados de tipo acrílico/silicona, que se pueden usar especialmente cuando el medio no acuoso se basa en silicona.

- 35 También es posible usar copolímeros de bloques injertados o de bloques que comprenden al menos un bloque de tipo poliorganosiloxánico y al menos un bloque de un poliéter. El bloque poliorganosiloxánico puede ser especialmente un polidimetilsiloxano o un polialquil (C₂-C₁₈)metilsiloxano; el bloque de poliéter puede ser un polialquilenol (C₂-C₁₈), en particular polioxi-etileno y/o polioxi-propileno. En particular, se pueden usar copolios de dimeticona o copolios de alquil (C₂-C₁₈)dimeticona, tales como los vendidos con el nombre Dow Corning 3225C por la compañía Dow Corning, y laurilmeticonas tales como las vendidas con el nombre Dow Corning Q2-5200 por la compañía Dow Corning.

- 40 Los copolímeros de bloques injertados o de bloques que también se pueden mencionar incluyen aquellos que comprenden al menos un bloque que resulta de la polimerización de al menos un monómero etilénico que contiene uno o más enlaces etilénicos opcionalmente conjugados, por ejemplo etileno o dienos tales como butadieno e isopreno, y de al menos un bloque de un polímero vinílico, y todavía mejor un polímero estirénico. Cuando el monómero etilénico comprende varios enlaces etilénicos opcionalmente conjugados, las insaturaciones etilénicas residuales tras la polimerización se hidrogenan generalmente. De este modo, de manera conocida, la polimerización de isopreno conduce, tras la hidrogenación, a la formación de un bloque de etileno-propileno, y la polimerización de butadieno conduce, tras la hidrogenación, a la formación de un bloque de etileno-butileno. Entre estos polímeros que se pueden mencionar están los copolímeros de bloques, especialmente de tipo "dibloques" o "tribloques", tales como poliestireno/poliisopreno (SI), poliestireno/polibutadieno (SB) tal como los vendidos con el nombre Luvitol HSB por BASF, o del tipo tal como poliestireno/copoli(etileno-propileno) (SEP) tal como los vendidos por Kraton por Shell Chemical Co., o del tipo tal como poliestireno/copoli(etileno-butileno) (SEB). En particular, se pueden usar Kraton G1650 (SEBS), Kraton G1651 (SEBS), Kraton G1652 (SEBS), Kraton G1657X (SEBS), Kraton G1701X (SEP), Kraton G1702X (SEP), Kraton G1726X (SEB), Kraton D-1101 (SBS), Kraton D-1102 (SBS) y Kraton D-1107 (SIS). Los polímeros se conocen generalmente como copolímeros de dieno hidrogenados o no hidrogenados.

También se pueden usar Permethyl gelificado 99A-750, 99A-753-59 y 99A-753-58 (mezcla de tribloque y de polímero estrella), Versagel 5960 de Penreco (tribloque + polímero de estrella); OS129880, OS129881 y OS84383 de Lubrizol (copolímero de estireno/metacrilato).

5 Como copolímeros de bloques injertados o de bloques que comprenden al menos un bloque que resulta de la polimerización de al menos un monómero etilénico que contiene uno o más enlaces etilénicos y de al menos un bloque de un polímero acrílico, se puede hacer mención de copolímeros de dibloques o tribloques de poli(metacrilato de metilo)/poliisobutileno, o copolímeros injertados que contienen un esqueleto de poli(metacrilato de metilo) e injertos de poliisobutileno.

10 Como copolímeros de bloques injertados o de bloques que comprenden al menos un bloque que resulta de la polimerización de al menos un monómero etilénico que contiene uno o más enlaces etilénicos y de al menos un bloque de un poliéter tal como un polialquileno de C₂-C₁₈ (especialmente polietileno y/o polioxipropileno), se puede hacer mención de copolímeros de dibloques o de tribloques de polioxietileno/polibutadieno o polioxietileno/poliisobutileno.

15 De este modo, se pueden usar copolímeros basados en alquilacrilatos o (met)acrilatos derivados de alcoholes de C₁-C₄, y basados en alquilacrilatos o (met)acrilatos derivados de alcoholes de C₈-C₃₀. Se puede hacer mención en particular de copolímero de (met)acrilato de estearilo/metacrilato de metilo.

20 Cuando el disolvente de síntesis líquido comprende al menos un aceite de silicona, el estabilizante se escoge preferiblemente del grupo que consiste en copolímeros de bloques injertados o de bloques que comprenden al menos un bloque de tipo poliorganosiloxánico y al menos un bloque de un polímero de radicales libres o de un poliéter o de un poliéster, por ejemplo bloques de polioxipropileno y/o polioxietileno.

Cuando la fase orgánica líquida no comprende ningún aceite de silicona, el estabilizante se escoge preferiblemente del grupo formado por:

- (a) copolímeros de bloques injertados o de bloques que comprenden al menos un bloque de tipo poliorganosiloxánico y al menos un bloque de un polímero radicalico o de un poliéter o un poliéster,
- 25 - (b) copolímeros de alquilacrilatos o metacrilatos derivados de alcoholes de C₁-C₄ y de alquilacrilatos o metacrilatos derivados de alcoholes de C₈-C₃₀,
- (c) copolímeros de bloques injertados o de bloques que comprenden al menos un bloque que resulta de la polimerización de al menos un monómero etilénico que contiene enlaces etilénicos conjugados

y al menos un bloque de un polímero vinílico o acrílico o de un poliéter o de un poliéster, o sus mezclas.

30 Como estabilizante, preferiblemente se usan polímeros de dibloques.

35 Cuando el polímero tiene una temperatura de transición vítrea que es demasiado elevada para la aplicación pretendida, se puede combinar con él un plastificante. El plastificante se puede escoger de los plastificantes usados habitualmente en el campo de aplicación, y especialmente de compuestos susceptibles de ser disolventes para el polímero. También se pueden usar coalescentes, a fin de ayudar al polímero a formar un depósito continuo y homogéneo.

Los coalescentes o los plastificantes que se pueden usar en la invención son especialmente aquellos mencionados en el documento FR-A-2.782.917.

40 La composición puede contener un plastificante polimérico para reducir la T_g de la película polimérica y para mejorar la adhesión de la película polimérica a su soporte, en particular a materiales queratínicos. El plastificante reduce especialmente la temperatura de transición vítrea del polímero en al menos 2, 3 ó 4°C, y preferiblemente de 5°C a 20°C. En una realización preferida, el plastificante reduce especialmente la temperatura de transición vítrea del polímero en al menos 2, 3 ó 4°C, y preferiblemente de 5°C a 20°C, cuando el plastificante representa no más del 10% en peso del polímero.

45 Según una realización, el compuesto se puede escoger de ésteres de al menos un ácido carboxílico que comprende 1 a 7 átomos de carbono y de un poliol que comprende al menos cuatro grupos hidroxilo.

El poliol según la invención puede ser un sacárido o un poliol a base de sacárido, tal como eritritol, xilitol o sorbitol. El polímero puede ser un monosacárido o un polisacárido que comprende 1 a 10 sacáridos, preferiblemente de 1 a 4, y más preferiblemente 1 ó 2 sacáridos. El poliol se puede escoger de eritritol, xilitol, sorbitol, glucosa y sacarosa.

50 El poliol según la invención es preferiblemente un disacárido. Entre los disacáridos que se pueden mencionar están sacarosa (α -D-glucopiranosil-(1-2)- β -D-fructofuranosa), lactosa (β -D-galactopiranosil-(1-4)- β -D-glucopiranososa) y maltosa (α -D-glucopiranosil-(1-4)- β -D-glucopiranososa).

El plastificante se puede formar a partir de un poliol sustituido con al menos dos ácidos monocarboxílicos diferentes,

o con al menos tres ácidos monocarboxílicos diferentes. El ácido es preferiblemente un ácido monocarboxílico escogido en particular de ácidos que comprenden 1 a 7 átomos de carbono, y preferiblemente 1 a 5 átomos de carbono, por ejemplo ácido acético, ácido n-propanoico, ácido isopropanoico, ácido n-butanoico, ácido isobutanoico, ácido terc-butanoico, ácido n-pentanoico y ácido benzoico.

- 5 Según una realización preferida, el éster es hexaquis(2-metilpropanoato) de diacetato de sacarosa.

Disolvente de síntesis para las partículas poliméricas

La dispersión polimérica se puede fabricar como se describe en el documento EP-A-749.747.

- 10 Se prepara una mezcla que comprende los monómeros iniciales y también un iniciador de radicales. Esta mezcla se disuelve en un disolvente, denominado aquí en lo sucesivo en la presente descripción como el "disolvente de síntesis". Cuando la fase grasa es un aceite no volátil, la polimerización se puede llevar a cabo en un disolvente orgánico apolar (disolvente de síntesis), seguido de la adición del aceite no volátil (que debería ser miscible con el mencionado disolvente de síntesis) y la separación selectivamente por destilación del disolvente de síntesis.

- 15 Se escoge un disolvente de síntesis que es tal que los monómeros iniciales y el iniciador de radicales son solubles en él, y las partículas poliméricas obtenidas son insolubles en él, de manera que precipitan durante su formación. En particular, el disolvente de síntesis se puede escoger de alcanos tales como heptano, isododecano y ciclohexano.

Cuando la fase grasa escogida es un aceite volátil, la polimerización se puede llevar a cabo directamente en el mencionado aceite, que también actúa de este modo como disolvente de síntesis. Los monómeros deberían ser también solubles en él, como lo debería de ser el iniciador de radicales, y el polímero obtenido debería ser insoluble en él.

- 20 Los monómeros están presentes preferiblemente en el disolvente de síntesis, antes de la polimerización, en una proporción de 5-20% en peso de la mezcla de reacción. La cantidad total de monómeros puede estar presente en el disolvente antes del comienzo de la reacción, o se puede añadir gradualmente parte de los monómeros a medida que transcurre la reacción de polimerización.

El iniciador de radicales puede ser especialmente azobisisobutironitrilo o hexanoato de terc-butilperoxi-2-etilo.

- 25 La fase volátil de la composición se puede formar a partir de o puede comprender el disolvente de síntesis para las partículas poliméricas dispersas.

Agente estructurante

- 30 La composición según la invención puede comprender, como ingrediente adicional, combinado con el compuesto A descrito previamente, al menos un agente estructurante escogido de polímeros semicristalinos y espesantes que comprenden al menos un grupo, y preferiblemente al menos dos grupos, capaces de establecer interacciones de hidrógeno, escogidos de espesantes poliméricos y agentes organogelantes. La presencia de tal agente estructurante puede hacer posible especialmente mejorar las cualidades de aplicación de la composición y la comodidad del depósito cuando se aplica a materiales queratínicos.

Polímero semicristalino

- 35 Según una primera realización, el agente estructurante es un polímero semicristalino.

La combinación de un compuesto supramolecular como se describe previamente con un polímero semicristalino hace especialmente posible, en particular en composiciones para maquillar o cuidar materiales queratínicos, y particularmente la piel o los labios, obtener un mezclamiento uniforme y un depósito brillante, no pegajoso, sobre los materiales queratínicos.

- 40 Preferiblemente, la cantidad total de polímero o polímeros semicristalinos representa de 0,1% a 50%, todavía mejor de 0,5% a 40%, e incluso todavía mejor de 1% a 20% del peso total de la composición.

Para los fines de la invención, el término "polímeros" significa compuestos que contienen al menos dos unidades que se repiten, preferiblemente al menos tres unidades que se repiten, y más especialmente al menos diez unidades que se repiten.

- 45 Para los fines de la invención, la expresión "polímeros semicristalinos" significa polímeros que comprenden una porción cristalizable y una porción amorfa de la cadena principal, y que tienen una temperatura de cambio de fase reversible de primer orden, en particular de fusión (transición de sólido a líquido). La porción cristalizable es una cadena lateral (o cadena colgante) o un bloque en la cadena principal.

- 50 Cuando la porción cristalizable del polímero semicristalino es un bloque de la cadena principal polimérica, este bloque cristalizable tiene una naturaleza química diferente de la de los bloques amorfos; en este caso, el polímero semicristalino es un copolímero de bloques, por ejemplo del tipo dibloques, tribloques o múltiples bloques. Cuando la

porción cristalizable es una cadena que cuelga de la cadena principal, el polímero semicristalino puede ser un homopolímero o un copolímero.

5 Las expresiones “compuesto orgánico” y “que tiene una estructura orgánica” significan compuestos que contienen átomos de carbono y átomos de hidrógeno y opcionalmente heteroátomos tales como S, O, N o P, solos o en combinación.

El punto de fusión del polímero semicristalino es preferiblemente menor que 150°C.

El punto de fusión del polímero semicristalino es preferiblemente mayor o igual a 30°C y menor que 100°C. Más preferiblemente, el punto de fusión del polímero semicristalino es preferiblemente mayor o igual a 30°C y menor que 60°C.

10 El polímero o polímeros semicristalinos según la invención son sólidos a temperatura ambiente (25°C) y a presión atmosférica (760 mmHg), con un punto de fusión mayor o igual a 30°C. Los valores del punto de fusión corresponden al punto de fusión medido usando calorimetría diferencial de barrido (DSC), tal como el calorímetro vendido con el nombre DSC 30 por la compañía Mettler, con una elevación de temperatura de 5 ó 10°C por minuto. (El punto de fusión bajo consideración es el punto que corresponde a la temperatura del pico más endotérmico del termograma).

15 El polímero o polímeros semicristalinos según la invención tienen preferiblemente un punto de fusión que es mayor que la temperatura del soporte queratinoso destinado a recibir dicha composición, en particular la piel o los labios.

El polímero o polímeros semicristalinos según la invención pueden ser capaces, solos o como una mezcla, de estructurar la composición sin la adición de un tensioactivo particular, o una carga o cera.

20 Según la invención, los polímeros semicristalinos son ventajosamente solubles en la fase grasa, especialmente hasta al menos 1% en peso, a una temperatura que es mayor que su punto de fusión. Además de las cadenas o bloques cristalizables, los bloques de los polímeros son amorfos.

25 Para los fines de la invención, la expresión “cadena o bloque cristalizable” significa una cadena o bloque que, si se obtuvo solo, cambiaría desde el estado amorfo hasta el estado cristalino de forma reversible, dependiendo de si estamos por encima o por debajo del punto de fusión.

Para los fines de la invención, una “cadena” es un grupo de átomos, que cuelgan o están lateralmente con respecto a la cadena principal polimérica. Un “bloque” es un grupo de átomos que pertenece a la cadena principal, constituyendo este grupo una de las unidades que se repiten del polímero.

Preferiblemente, la cadena principal polimérica de los polímeros semicristalinos es soluble en la fase grasa.

30 Preferiblemente, los bloques o cadenas cristalizables de los polímeros semicristalinos representan al menos 30% del peso total de cada polímero, y todavía mejor al menos 40%. Los polímeros semicristalinos que contienen cadenas laterales cristalizables son homopolímeros o copolímeros. Los polímeros semicristalinos de la invención que contienen bloques cristalizables son copolímeros de bloques o de múltiples bloques. Se pueden obtener polimerizando un monómero que contiene dobles enlaces reactivos (o etilénicos), o mediante policondensación.

35 Cuando los polímeros de la invención son polímeros que contienen cadenas laterales cristalizables, estas cadenas laterales están ventajosamente en forma aleatoria o estadística. Preferiblemente, los polímeros semicristalinos de la invención son de origen sintético. Según una realización preferida de la invención, los polímeros semicristalinos de la invención no comprenden una cadena principal de polisacárido.

Según una realización preferida, el polímero semicristalino se escoge de:

- 40
- homopolímeros y copolímeros que comprenden unidades que resultan de la polimerización de uno o más monómeros que poseen cadenas laterales hidrófobas cristalizables,
 - polímeros que poseen en la cadena principal al menos un bloque cristalizable,
 - policondensados de tipo poliéster alifático o aromático o alifático/aromático,
 - homopolímeros y/o copolímeros de etileno y/o de propileno preparados vía catálisis metalocénica.

45 Los polímeros semicristalinos que se pueden usar en la invención se pueden escoger en particular de:

- copolímeros de bloques de poliolefinas de cristalización controlada, cuyos monómeros se describen en el documento EP-A-0.951.897,
- policondensados, especialmente de tipo poliéster alifático o aromático o de tipo poliéster alifático/aromático,
- homopolímeros y/o copolímeros de etileno y/o de propileno preparados vía catálisis metalocénica,

- homopolímeros o copolímeros que poseen al menos una cadena lateral cristalizable, y homopolímeros o copolímeros que poseen al menos un bloque cristalizable en la cadena principal, por ejemplo los descritos en el documento US-A-5.156.911,
- 5 - homopolímeros o copolímeros que poseen al menos una cadena lateral cristalizable, en particular que poseen un grupo o grupos fluoro, tales como los descritos en el documento WO-A-01/19333,
- y sus mezclas.

En los dos últimos casos, la cadena o cadenas laterales o bloque o bloques cristalizables son hidrófobos.

A) Polímeros semicristalinos que contienen cadenas laterales cristalizables

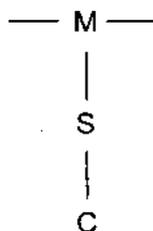
Se puede hacer mención en particular de los definidos en los documentos US-A-5.156.911 y WO-A-01/19333.

- 10 Son homopolímeros o copolímeros que comprenden de 50% a 100% en peso de unidades que resultan de la polimerización de uno o más monómeros que poseen una cadena lateral hidrófoba cristalizable.

Estos homopolímeros o copolímeros son de cualquier naturaleza, con la condición de que satisfagan las condiciones mencionadas aquí más abajo con, en particular, la característica de ser solubles o dispersables en la fase grasa, calentando por encima de su punto de fusión p.f. Pueden resultar:

- 15 - de la polimerización, especialmente la polimerización mediante radicales libres, de uno o más monómeros que contienen doble enlace o dobles enlaces reactivos o etilénicos con respecto a una polimerización, a saber, un grupo vinilo, (met)acrílico o alílico,
- de la policondensación de uno o más monómeros que poseen grupos correactivos (ácido carboxílico, ácido sulfónico, alcohol, amina o isocianato), por ejemplo poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliureas o
- 20 poliamidas.

- a) En general, las unidades cristalizables (cadenas o bloques) de los polímeros semicristalinos según la invención derivan de monómero o monómeros que contienen bloque o bloques o cadena o cadenas cristalizables, usados para fabricar polímeros semicristalinos. Estos polímeros se escogen especialmente de homopolímeros y copolímeros que resultan de la polimerización de al menos un
- 25 monómero que contiene cadena o cadenas cristalizables que se pueden representar por la fórmula X:



representando M un átomo de la cadena principal polimérica,

representando S un espaciador, y

representando C un grupo cristalizable.

- 30 Las cadenas cristalizables “-S-C” pueden ser alifáticas o aromáticas, y opcionalmente fluoradas o perfluoradas. “S” representa especialmente un grupo (CH₂)_n, (CH₂CH₂O)_n o (CH₂O)_n, que puede ser lineal o ramificado o cíclico, siendo n un número entero que oscila de 0 a 22. Preferiblemente, “S” es un grupo lineal. Preferiblemente, “S” y “C” son diferentes.

- 35 Cuando las cadenas cristalizables son cadenas alifáticas a base de hidrocarburos, comprenden cadenas alquílicas a base de hidrocarburos que contienen al menos 11 átomos de carbono y no más de 40 átomos de carbono, y todavía mejor no más de 24 átomos de carbono. Son especialmente cadenas alifáticas o cadenas alquílicas que contienen al menos 12 átomos de carbono, y son preferiblemente cadenas alquílicas de C₁₄-C₂₄, preferiblemente C₁₆-C₂₂. Cuando son cadenas fluoroalquílicas o perfluoroalquílicas, contienen al menos 11 átomos de carbono, de los cuales al menos 6 de los átomos de carbono están fluorados.

- 40 Como ejemplos de homopolímeros o copolímeros semicristalinos que contienen cadena o cadenas cristalizables, se puede hacer mención de aquellos que resultan de la polimerización de uno o más de los siguientes monómeros: (met)acrilatos de alquilo saturados, siendo el grupo alquilo C₁₄-C₂₄, (met)acrilatos de perfluoroalquilo con un grupo perfluoroalquilo de C₁₁-C₁₅, N-alquil(met)acrilamidas, siendo el grupo alquilo C₁₄ a C₂₄ con o sin un átomo de flúor, ésteres vinílicos que contienen cadenas alquílicas o perfluoroalquílicas, siendo el grupo alquilo C₁₄ a C₂₄ (con al

menos 6 átomos de flúor por cadena perfluoroalquílica), éteres vinílicos que contienen cadenas alquílicas o perfluoroalquílicas, siendo el grupo alquilo C₁₄ a C₂₄ y al menos 6 átomos de flúor por cadena perfluoroalquílica, α -olefinas de C₁₄ a C₂₄ tales como, por ejemplo, octadeceno, para-alquilestirenos con un grupo alquilo que contiene de 12 a 24 átomos de carbono, y sus mezclas.

- 5 Cuando los polímeros resultan de una policondensación, las cadenas cristalizables a base de hidrocarburos y/o fluoradas como se definen anteriormente están portadas por un monómero que puede ser un diácido, un diol, una diamina o un diisocianato.

Cuando los polímeros que son el objeto de la invención son copolímeros, contienen adicionalmente de 0 a 50% de grupos Y o Z que resultan de la copolimerización:

- 10 α) de Y, que es un monómero polar o no polar, o una mezcla de los dos;

cuando Y es un monómero polar, es un monómero que posee grupos polioxialquilenados (especialmente grupos oxietilenados y/u oxipropilenados), un (met)acrilato de hidroxialquilo, por ejemplo acrilato de hidroxietilo, (met)acrilamida, una N-alquil(met)acrilamida, una N,N-dialquil(met)acrilamida tal como, por ejemplo, N,N-diisopropilacrilamida o N-vinilpirrolidona (NVP), N-vinilcaprolactama, un monómero que posee al menos un grupo

15 ácido carboxílico, por ejemplo ácido (met)acrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, o que posee un grupo anhídrido de ácido carboxílico, por ejemplo anhídrido maleico, y sus mezclas.

Cuando Y es un monómero no polar, puede ser un éster del tipo (met)acrilato de alquilo lineal, ramificado o cíclico, un éster vinílico, un alquil vinil éter, una α -olefina, estireno o estireno sustituido con un grupo alquilo de C₁ a C₁₀, por ejemplo α -metilestireno, o un macromonómero del tipo poliorganosiloxano que contiene insaturación vinílica.

- 20 Para los fines de la invención, el término "alquilo" significa un grupo saturado especialmente de C₈ a C₂₄, excepto que se mencione de otro modo.

β) de Z, con un monómero polar o una mezcla de monómeros polares. En este caso, Z tiene la misma definición que el "Y polar" definido anteriormente.

- 25 Preferiblemente, los polímeros semicristalinos que contienen una cadena lateral cristalizable son homopolímero de (met)acrilato de alquilo o alquil(met)acrilamida con un grupo alquilo como se define anteriormente, y especialmente de C₁₄-C₂₄, copolímeros de estos monómeros con un monómero hidrófilo preferiblemente de diferente naturaleza de ácido (met)acrílico, por ejemplo N-vinilpirrolidona o (met)acrilato de hidroxietilo, y sus mezclas.

- 30 Ventajosamente, el polímero o polímeros semicristalinos que contiene una cadena lateral cristalizable tiene una masa molecular media ponderal M_p que oscila de 5000 a 1000000, preferiblemente de 10000 a 800000, preferentemente de 15000 a 500000, y más preferiblemente de 100000 a 200000.

Como ejemplo particular de un polímero semicristalino que se puede usar en la composición según la invención, se puede hacer mención de los productos Intelimer® de la compañía Landec descritos en el folleto "Intelimer® polymers", Landec IP22 (Rev. 4-97). Estos polímeros están en forma sólida a temperatura ambiente (25°C). Poseen cadenas laterales cristalizables y tienen la fórmula anterior X.

- 35 Por ejemplo, se escoge el producto Intelimer® IPA 13-1 de la compañía Landec, que es un acrilato de poliestearilo con un peso molecular de alrededor de 145000 y un punto de fusión de 49°C.

- 40 Los polímeros semicristalinos pueden ser especialmente aquellos descritos en los Ejemplos 3, 4, 5, 7 y 9 de la patente US-A-5.156.911, que contienen un grupo -COOH, que resultan de la copolimerización de ácido acrílico y de un (met)acrilato de alquilo de C₅ a C₁₆ con un punto de fusión que oscila de 20°C a 35°C, y más particularmente de la copolimerización:

- de ácido acrílico, de acrilato de hexadecilo y de acrilato de isodecilo en una relación 1/16/3,
- de ácido acrílico y de acrilato de pentadecilo en una relación 1/19,
- de ácido acrílico, de acrilato de hexadecilo y de acrilato de etilo en una relación 2,5/76,5/20,
- de ácido acrílico, de acrilato de hexadecilo y de acrilato de metilo en una relación 5/85/10,
- 45 - de ácido acrílico y de un (met)acrilato de polioctadecilo en una relación 2,5/97,5.

También es posible usar el polímero Structure "O" de National Starch, tal como el producto descrito en el documento US-A-5.736.125 con un punto de fusión de 44°C.

- 50 Los polímeros semicristalinos pueden ser en particular polímeros semicristalinos con cadenas colgantes cristalizables que comprenden grupos fluoro, como se describe en los Ejemplos 1, 4, 6, 7 y 8 del documento WO-A-01/19333.

También es posible usar los polímeros semicristalinos obtenidos mediante copolimerización de acrilato de estearilo y de ácido acrílico o de NVP, como se describe en los documentos US-A-5.519.063 o EP-A-550.745.

5 También es posible usar los polímeros semicristalinos obtenidos mediante copolimerización de acrilato de behenilo y de ácido acrílico o de NVP, como se describe en los documentos US-A-5.519.063 y EP-A-550.745, y más especialmente aquellos descritos en los Ejemplos 3 y 4 más abajo, de preparación de polímeros.

B) Polímeros que poseen al menos un bloque cristizable en la cadena principal

Este es también un caso de polímeros que son solubles o dispersables en la fase grasa calentando por encima de su punto de fusión p.f. Estos polímeros son especialmente copolímeros de bloques que consisten en al menos dos bloques de naturaleza química diferente, una de las cuales es cristizable.

10 El polímero que posee al menos un bloque cristizable en la cadena principal se puede escoger de copolímeros de bloques de olefina o de cicloolefina que contienen una cadena cristizable, por ejemplo los derivados de la polimerización en bloque de:

- 15 - ciclobuteno, ciclohexeno, cicloocteno, norborneno (es decir biciclo(2.2.1)-2-hepteno), 5-metilnorborneno, 5-etilnorborneno, 5,6-dimetilnorborneno, 5,5,6-trimetilnorborneno, 5-etilidennorborneno, 5-fenilnorborneno, 5-bencilnorborneno, 5-vinilnorborneno, 1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahidronaftaleno, dicitlopentadieno, o sus mezclas, con
- etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno o 1-eicoseno, o sus mezclas,

20 y en particular bloques de copoli(etileno/norborneno) y terpolímeros de bloques de (etileno/propileno/etilidennorborneno). También se pueden usar aquellos que resultan de la copolimerización en bloque de al menos dos α -olefinas de C₂-C₁₆, todavía mejor C₂-C₁₂, tales como las mencionadas anteriormente, y en particular bipolímeros de bloques de etileno y de 1-octeno.

25 El polímero que posee al menos un bloque cristizable en la cadena principal se puede escoger de copolímeros que contienen al menos un bloque cristizable, siendo el resto del copolímero amorfo (a temperatura ambiente). Estos copolímeros también pueden contener dos bloques cristizables de naturaleza química diferente.

Los copolímeros preferidos son aquellos que contienen simultáneamente a temperatura ambiente un bloque cristizable y un bloque amorfo que son tanto hidrófobo como lipófilo, distribuidos secuencialmente; se puede hacer mención, por ejemplo, de polímeros que contienen uno de los bloques cristizables y uno de los bloques amorfos a continuación:

- 30 - bloque que es cristizable por naturaleza, de tipo poliéster, por ejemplo poli(tereftalato de alquileo), o de tipo poliolefina, por ejemplo polietilenos o polipropilenos.
- Bloque amorfo y lipófilo, por ejemplo: poliolefinas o copoli(olefina)s amorfas tales como poli(isobutileno), polibutadieno hidrogenado o poli(isopreno) hidrogenado.

35 Como ejemplos de tales copolímeros que contienen un bloque cristizable y un bloque amorfo, se puede hacer mención de:

- α) copolímeros de bloques de poli(ϵ -caprolactona)-b-poli(butadieno), preferiblemente usados hidrogenados, tales como los descritos en el artículo D6 "Melting behavior of poly(-caprolactone)-block-polybutadiene copolymers" de S. Nojima, *Macromolecules*, 32, 3727-3734 (1999),
- 40 β) los copolímeros de bloques hidrogenados o de múltiples bloques del bloque poli(tereftalato de butileno)-b-poli(isopreno) citados en el artículo D7 "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" por B. Boutevin et al., *Polymer Bulletin*, 34, 117-123 (1995),
- 45 γ) los copolímeros de bloques de poli(etileno)-b-copoli(etileno/propileno) citados en los artículos D8 "Morphology of semicrystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)" por P. Rangarajan et al., *Macromolecules*, 26, 4640-4645 (1993) y D9 "Polymer aggregates with crystalline cores: the system poly(ethylene)-poly(ethylenepropylene)" por P. Richter et al., *Macromolecules*, 30, 1053-1068 (1997),
- δ) los copolímeros de bloques de poli(etileno)-b-poli(etileno) citados en el artículo general D10 "Crystallization in block copolymers" por I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, Vol. 148, 113-137 (1999).

C) Policondensados de tipo poliéster alifático o aromático o alifático/aromático

50 Los policondensados de poliéster se pueden escoger de poliésteres alifáticos. Su masa molar es preferiblemente mayor o igual a 200 y menor o igual a 10000, y más preferiblemente mayor o igual a 300 y menor o igual a 5000,

preferiblemente mayor o igual a 500 y mayor o igual a 2000 g/mol.

Los policondensados de poliéster se escogen en particular de policaprolactonas. En particular, las policaprolactonas se pueden escoger de homopolímeros de ϵ -caprolactona. La homopolimerización se puede iniciar con un diol, especialmente un diol que contiene de 2 a 10 átomos, tal como dietilenglicol, 1,4-butanodiol o neopentilglicol.

5 Se pueden usar policaprolactonas por ejemplo, especialmente aquellas vendidas con el nombre

10 CAPA® 240 (punto de fusión de 68°C y peso molecular de 4000), 223 (punto de fusión de 48°C y peso molecular de 2000), 222 (punto de fusión de 48°C y peso molecular de 2000), 217 (punto de fusión de 44°C y peso molecular de 1250), 2125 (punto de fusión de 45°C y peso molecular de 1250), 212 (punto de fusión de 45°C y peso molecular de 1000), 210 (punto de fusión de 38°C y peso molecular de 1000), 205 (punto de fusión de 39°C y peso molecular de 830) por la compañía Solvay, o PCL-300 y PCL-700 por la compañía Union Carbide.

En particular, se puede usar CAPA® 2125, cuyo punto de fusión está entre 35 y 45°C y cuyo peso molecular es igual a 1250.

15 Los polímeros semicristalinos en la composición de la invención pueden estar o no parcialmente reticulados, con la condición de que el grado de reticulación no interfiera con su disolución o dispersión en la fase grasa al calentar por encima de su punto de fusión. Entonces puede ser una reticulación química, mediante reacción con un monómero multifuncional durante la polimerización. También puede ser una reticulación física, la cual puede ser debida, en este caso, al establecimiento de enlaces de hidrógeno o de tipo dipolar entre grupos portados por el polímero, tales como, por ejemplo, las interacciones dipolares entre ionómeros de carboxilato, siendo estas interacciones de cantidad pequeña y portadas por la cadena principal polimérica; o a una separación de fases entre los bloques 20 cristalizables y los bloques amorfos portados por el polímero.

Preferiblemente, los polímeros semicristalinos en la composición según la invención no están reticulados.

D) Homopolímeros y/o copolímeros de etileno y/o propileno preparados vía catálisis metalocénica

25 El polímero semicristalino de la composición de la invención también puede ser un polímero céreo obtenido vía catálisis metalocénica, tal como los descritos en la patente US 2007/0.031.361, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia.

Estos polímeros son homopolímeros o copolímeros de etileno y/o propileno preparados vía catálisis metalocénica, es decir, mediante polimerización a baja presión y en presencia de un catalizador de metaloceno.

30 El peso molecular medio ponderal (Mw) de las ceras obtenidas vía catálisis metalocénica descritas en este documento es menor o igual a 25000 g/mol, y oscila, por ejemplo, de 2000 a 22000 g/mol, y todavía mejor de 4000 a 20000 g/mol.

La masa molecular media numérica (Mn) de las ceras obtenidas vía catálisis metalocénica descritas en este documento es preferiblemente menor o igual a 15000 g/mol, y oscila, por ejemplo, de 1000 a 12000 g/mol, y todavía mejor de 2000 a 10000 g/mol.

35 El índice de polidispersidad I del polímero es igual a la relación de la masa molecular media ponderal Mw a la masa molecular media numérica Mn.

Preferiblemente, el índice de polidispersidad de los polímeros céreos está entre 1,5 y 10, preferiblemente entre 1,5 y 5, preferiblemente entre 1,5 y 3, y todavía mejor entre 2 y 2,5.

40 Los homopolímeros y copolímeros céreos se pueden obtener de manera conocida a partir de monómeros de etileno y/o propileno, por ejemplo vía catálisis metalocénica según el procedimiento descrito en el documento EP 571.882, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia.

45 Los homopolímeros y copolímeros de etileno y/o propileno preparados vía catálisis metalocénica pueden estar no modificados o modificados de forma "polar" (es decir, modificados de manera que contienen grupos polares). Los homopolímeros y copolímeros céreos modificados de forma polar se pueden preparar de manera conocida a partir de homopolímeros y copolímeros céreos no modificados tales como los descritos previamente por oxidación con gases que contienen oxígeno, tal como aire, o mediante injerto con monómeros polares tales como ácido maleico o ácido acrílico, o como alternativa, derivados de estos ácidos. Estas dos vías permiten la modificación polar de las poliolefinas obtenidas vía catálisis metalocénica como se describe, respectivamente, en los documentos EP 890.583 y US 5.998.547, por ejemplo.

50 Según la presente invención, los homopolímeros y copolímeros de etileno y/o propileno modificados de forma polar, preparados vía catálisis metalocénica, que se prefieren particularmente son polímeros modificados de manera que tienen propiedades hidrófilas. Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen homopolímeros o copolímeros de etileno y/o propileno modificados por la presencia de grupos hidrófilos tales como anhídrido maleico, acrilato, metacrilato, polivinilpirrolidona (PVP), etc.

Se prefieren particularmente homopolímeros o copolímeros de etileno y/o propileno céreos modificados por la presencia de grupos hidrófilos tales como anhídrido maleico o acrilato.

Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen:

- 5 - ceras polipropilénicas modificadas con anhídrido maleico (PPMA) vendidas por la compañía Clariant, o copolímeros de polipropileno-etileno-anhídrido maleico, tales como los vendidos por la compañía Clariant con el nombre LicoCare, por ejemplo LicoCare PP207 LP3349, LicoCare CM401 LP3345, LicoCare CA301 LP3346 y LicoCare CA302 LP3347, o
- las ceras polietilénicas sin modificar vendidas por la compañía Clariant, tales como el producto LicoCare PE 102 LP3329.

10 En el contexto de una composición para los labios, se preferirá un polímero céreo modificado de forma polar con un grado bajo de cristalinidad, preferiblemente menor que 40%.

El uso de estos polímeros céreos hace posible especialmente limitar la pérdida de brillo de composiciones de barra de labios.

15 Preferiblemente, la cantidad total de polímeros céreos modificados o sin modificar representa de 0,1% a 30%, todavía mejor de 0,5% a 20%, e incluso todavía mejor de 1% a 15% del peso total de la composición.

Espesantes capaces de establecer interacciones de hidrógeno

Según otra realización, la composición según la invención puede comprender como agente estructurante al menos un espesante que comprende al menos un grupo y preferiblemente al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, escogido de:

- 20 • espesantes poliméricos, y
- agentes organogelantes,

combinado con el mencionado compuesto A descrito previamente.

25 Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos un espesante que comprende al menos un grupo, y preferiblemente al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, escogido de espesantes poliméricos y agentes organogelantes.

La combinación de un compuesto supramolecular como se describe previamente con un espesante capaz de establecer interacciones de hidrógeno hace especialmente posible, en particular en composiciones para maquillar o cuidar materiales queratínicos, y particularmente la piel o los labios, obtener un mezclamiento uniforme y un depósito brillante y preferiblemente no pegajoso sobre los materiales queratínicos.

30 Preferiblemente, el espesante está presente en la composición en un contenido total:

- que oscila de 0,1% a 70% en peso con respecto al peso total de la composición, preferiblemente que oscila de 0,5% a 50% en peso, y todavía mejor que oscila de 1% a 45% en peso con respecto al peso total de la mencionada composición, cuando se escoge de espesantes poliméricos, o
- 35 - que oscila de 0,1% a 20% en peso, especialmente de 0,5% a 15% en peso, o incluso de 0,5% a 10% en peso, todavía mejor de 1% a 8% en peso, e incluso todavía mejor de 2% a 5% en peso con respecto al peso total de la mencionada composición, cuando se escoge de agentes organogelantes.

Según la invención, los espesantes poliméricos usados que comprenden al menos una unidad que comprende al menos un grupo y preferiblemente al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno pueden pertenecer a las siguientes dos familias:

- 40 1) polímeros que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, estando situados estos dos grupos en la cadena polimérica, y/o
- 2) polímeros que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, estando situados estos dos grupos en injertos o ramificaciones.

45 Para los fines de la invención, el término "polímero" significa un compuesto que contiene al menos dos unidades que se repiten, y preferiblemente al menos tres unidades que se repiten.

Para los fines de la invención, la expresión "unidad que se repite a base de hidrocarbóno" significa una unidad que comprende de 2 a 80 átomos de carbono, y preferiblemente de 2 a 60 átomos de carbono, que posee átomos de hidrógeno y opcionalmente átomos de oxígeno, que puede ser lineal, ramificada o cíclica, y saturada o insaturada. Estas unidades también comprenden cada una uno o más heteroátomos no colgantes que están en la cadena

principal polimérica. Estos heteroátomos se escogen de átomos de nitrógeno, azufre, fósforo y silicio, y sus combinaciones, opcionalmente combinados con uno o más átomos de oxígeno.

Preferiblemente, estos grupos se escogen de grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamato, urea, uretano, tiourea, oxamido, guanidino y biguanidino, y sus combinaciones.

5 Como espesantes poliméricos que se pueden usar, que comprenden al menos una unidad que comprende al menos un grupo y preferiblemente al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, se pueden mencionar ejemplos que incluyen:

- polímeros con una masa molecular media ponderal menor que 100000, que comprenden a) una cadena principal polimérica con unidades que se repiten a base de hidrocarbano que contienen al menos un heteroátomo, y opcionalmente b) al menos una cadena grasa colgante y/o al menos una cadena grasa terminal, opcionalmente funcionalizada, que contiene de 6 a 120 átomos de carbono y que está enlazada a estas unidades a base de hidrocarbano, como se describe en las solicitudes de patentes WO-A-02/056 847 y WO-A-02/47619; en particular (resinas poliamídicas (especialmente que comprenden grupos alquilo que contienen de 12 a 22 átomos de carbono) tales como se describen en el documento US-A-5.783.657,
- 10
- 15 - resinas poliamídicas de silicona, como se describe en la solicitud de patente EP-A-1.266.647, y en la solicitud de patente francesa presentada con el número 0.216.039, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia,
- organopolisiloxanos que comprenden al menos un grupo carboxilo, y preferiblemente organopolisiloxanos que comprenden al menos dos grupos carboxilo, por unidad.

20 Tales espesantes se describen especialmente en la solicitud de patente EP-A-1.400.234, y se describen con mayor detalle aquí más abajo.

Poliamida de silicona

Según una primera realización de la invención, el agente estructurante polimérico que comprende grupos capaces de establecer enlaces de hidrógeno es una poliamida de silicona.

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

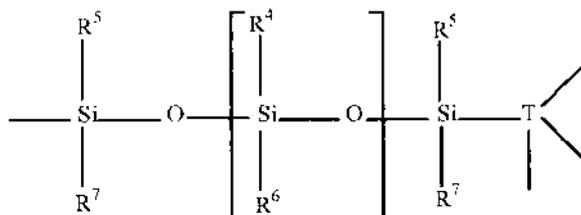
Para los fines de la invención, el término "polímero" significa un compuesto que contiene al menos dos unidades que se repiten, preferiblemente al menos tres unidades que se repiten, y todavía mejor 10 unidades que se repiten.

30 Las poliamidas de silicona de la composición de la invención pueden ser polímeros del tipo poliorganosiloxano, por ejemplo los descritos en los documentos US-A-5.874.069, US-A-5.919.441, US-A-6.051.216 y US-A-5.981.680. Según la invención, los polímeros de silicona pueden pertenecer a las siguientes dos familias:

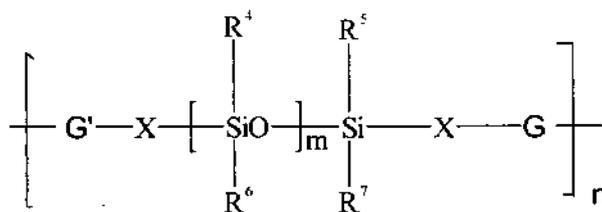
- (1) poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos amida, estando situados estos dos grupos en la cadena polimérica, y/o
- (2) poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos amida, estando situados estos dos grupos en injertos o ramificaciones.

35 A) Según una primera variante, los polímeros de silicona son poliorganosiloxanos como se definen anteriormente en los que las unidades amídicas están situadas en la cadena polimérica.

Las poliamidas de silicona pueden ser más particularmente polímeros que comprenden al menos una unidad que corresponde a la fórmula general I:



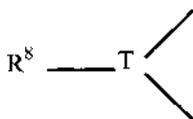
40 poliamidas de silicona que comprenden preferiblemente al menos una unidad que corresponde a la fórmula general I:



(I)

en la que:

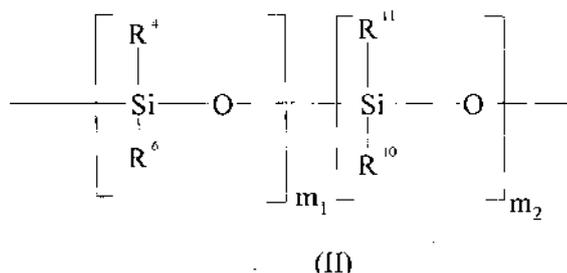
- 1) G' representa C(O) cuando G representa -C(O)-NH-Y-NH-, y G' representa -NH- cuando G representa -NH-C(O)-Y-C(O)-,
- 5 2) R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo escogido de:
- grupos a base de hidrocarburos de C₁-C₄₀, lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que contienen posiblemente en su cadena uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno, y estando posiblemente sustituidos parcial o totalmente con átomos de flúor,
 - grupos arilo de C₆-C₁₀, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo de C₁-C₄,
 - 10 - cadenas de poliorganosiloxano que contienen posiblemente uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno;
- 3) los grupos X, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilenodifilo de C₁-C₃₀ lineal o ramificado, que contiene posiblemente en su cadena uno o más átomos de oxígeno y/o nitrógeno;
- 15 4) Y es un grupo alquileo, arileno, cicloalquileo, alquilarileno o arilalquileo divalente lineal o ramificado de C₁-C₅₀, saturado o insaturado, que comprende posiblemente uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno, y/o que posee como sustituyente uno de los siguientes átomos o grupos de átomos: flúor, hidroxilo, cicloalquilo de C₃-C₈, alquilo de C₁-C₄₀, arilo de C₅-C₁₀, fenilo opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos alquilo de C₁-C₃, hidroxialquilo de C₁-C₃ y aminoalquilo de C₁-C₆; o
- 5) Y representa un grupo que corresponde a la fórmula:



- 20 en la que
- T representa un grupo a base de hidrocarburo trivalente o tetravalente de C₃-C₂₄, lineal o ramificado, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido con una cadena de poliorganosiloxano, y que contiene posiblemente uno o más átomos escogidos de O, N y S, o T representa un átomo trivalente escogido de N, P y Al, y
 - R⁸ representa un grupo alquilo de C₁-C₅₀ lineal o ramificado o una cadena de poliorganosiloxano, que comprende posiblemente uno o más grupos éster, amida, uretano, tiocarbamato, urea, tiourea y/o sulfonamida, que puede estar enlazado posiblemente a otra cadena del polímero;
- 30 6) n es un número entero que oscila de 2 a 500, y preferiblemente de 2 a 200, y m es un número entero que oscila de 1 a 1000, preferiblemente de 1 a 700, y todavía mejor de 6 a 200.

Preferiblemente, m es un número entero que oscila de 50 a 150.

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



en la que

- R^4 y R^6 , que pueden ser idénticos o diferentes, son como se definen anteriormente para la fórmula (I),
- R^{10} representa un grupo como se define anteriormente para R^4 y R^6 , o representa un grupo de fórmula $-X-G-R^{12}$ en la que X y G son como se definen anteriormente para la fórmula (I) y R^{12} representa un átomo de hidrógeno o un grupo a base de hidrocarbano de C_1 a C_{50} lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que comprende opcionalmente en su cadena uno o más átomos escogidos de O, S y N, opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor y/o uno o más grupos hidroxilo, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo de C_1 a C_4 ,
- R^{11} representa un grupo de fórmula $-X-G-R^{12}$ en la que X, G y R^{12} son como se definen anteriormente,
- m_1 es un número entero que oscila de 1 a 998, y
- m_2 es un número entero que oscila de 2 a 500.

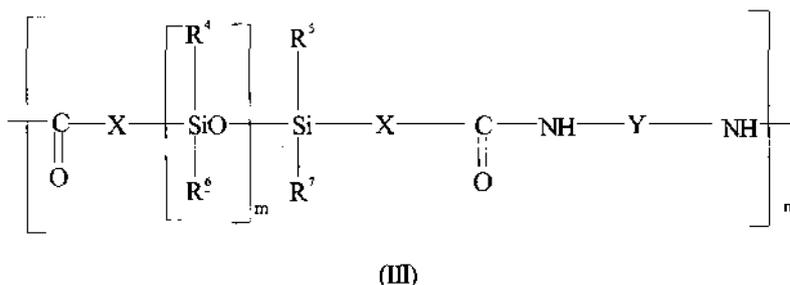
Según la invención, el polímero de silicona usado como agente estructurante puede ser un homopolímero, es decir, un polímero que comprende varias unidades idénticas, en particular unidades de fórmula (I) o de fórmula (II).

- 15 Según la invención, también es posible usar un polímero de silicona formado a partir de un copolímero que comprende varias unidades diferentes de fórmula (I), es decir, un polímero en el que al menos uno de los grupos R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, G, Y, m y n es diferente en una de las unidades. El copolímero también se puede formar a partir de varias unidades de fórmula (II), en la que al menos uno de los grupos R^4 , R^6 , R^{10} , R^{11} , m_1 y m_2 es diferente en al menos una de las unidades.
- 20 También es posible usar un polímero que comprende al menos una unidad de fórmula (I) y al menos una unidad de fórmula (II), siendo posiblemente las unidades de fórmula (I) y las unidades de fórmula (II) idénticas o diferentes entre sí.

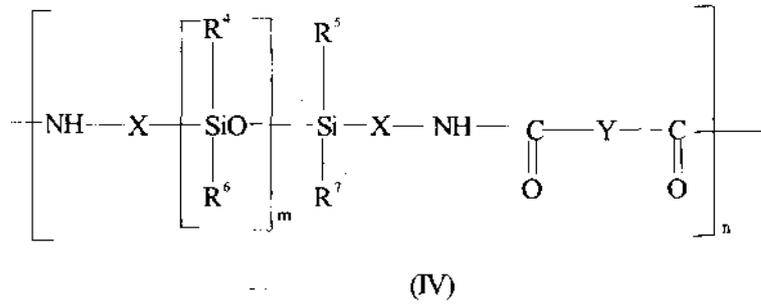
Según una variante de la invención, también es posible usar un polímero que comprende además al menos una unidad a base de hidrocarbano que comprende dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, escogidos de grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamato, urea, uretano, tiourea, oxamido, guanidino y biguanidino, y sus combinaciones.

Estos copolímeros pueden ser polímeros de bloques o polímeros injertados.

- 25 Según una realización ventajosa de la invención, los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno son grupos amida de fórmulas $-C(O)NH-$ y $-HN-C(O)-$. En este caso, el agente estructurante puede ser un polímero que comprende al menos una unidad de fórmula (III) o (IV):
- 30



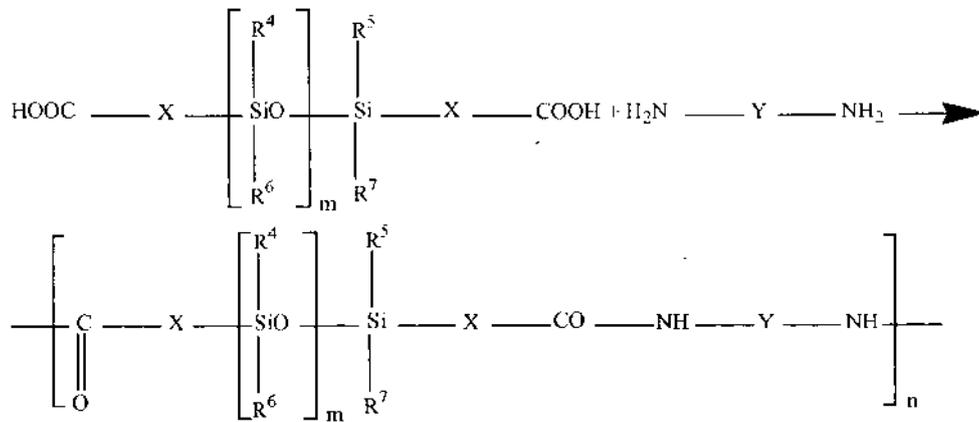
o



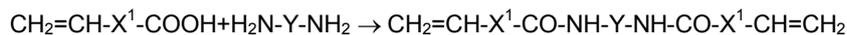
en la que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, X, Y, m y n son como se definen anteriormente.

Tal unidad se puede obtener:

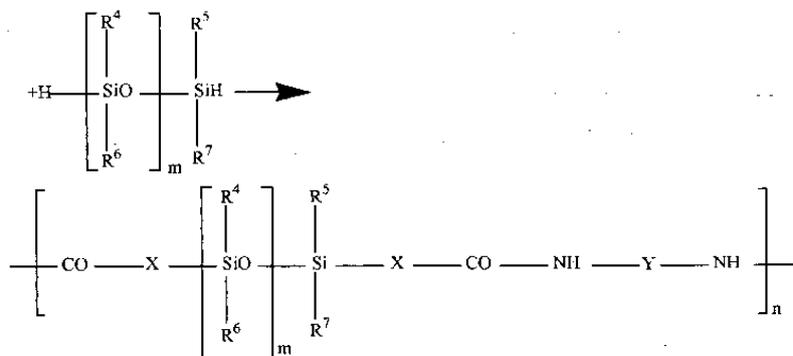
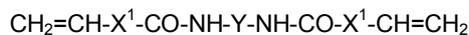
- 5 - vía una reacción de condensación entre una silicona que contiene extremos de ácidos α,ω-carboxílicos y una o más diaminas, según el siguiente esquema de reacción:



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

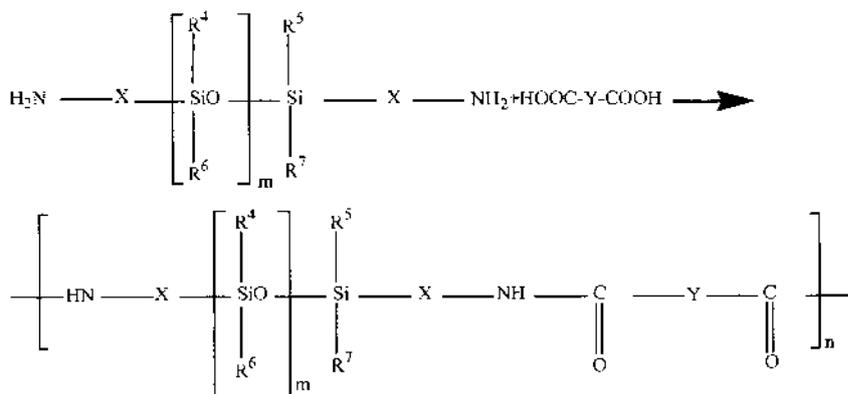


- 10 seguido de la adición de un siloxano a las insaturaciones etilénicas, según el siguiente esquema:



- 15 en las que X¹-(CH₂)₂ corresponde a X definido anteriormente, e Y, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y m son como se definen anteriormente;

- o vía reacción de una silicona que contiene extremos α,ω-NH₂ y un diácido de fórmula HOOC-Y-COOH según el siguiente esquema de reacción:



En estas poliamidas de fórmula (III) o (IV), m está en el intervalo de 1 a 700, en particular de 15 a 500, y especialmente de 50 a 200, y n está en particular en el intervalo de 1 a 500, preferiblemente de 1 a 100, y todavía mejor de 4 a 25,

- 5 - X es preferiblemente una cadena alquilénica lineal o ramificada que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, en particular 1 a 20 átomos de carbono, especialmente de 5 a 15 átomos de carbono, y más particularmente 10 átomos de carbono, e
- Y es preferiblemente una cadena alquilénica que es lineal o ramificada o que comprende posiblemente anillos y/o insaturaciones, que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, en particular de 1 a 20 átomos de carbono, y todavía mejor de 2 a 6 átomos de carbono, en particular 6 átomos de carbono.
- 10

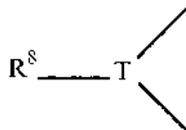
En las fórmulas (III) y (IV), el grupo alquilénico que representa X o Y puede contener opcionalmente en su porción alquilénica al menos uno de los siguientes miembros:

- 1) 1 a 5 grupos amida, urea, uretano o carbamato,
 - 2) un grupo cicloalquilo de C₅ o C₆, y
 - 3) un grupo fenileno opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos alquilo de C₁ a C₃ idénticos o diferentes.
- 15

En las fórmulas (III) y (IV), los grupos alquilenos también pueden estar sustituidos con al menos un miembro escogido del grupo que consiste en:

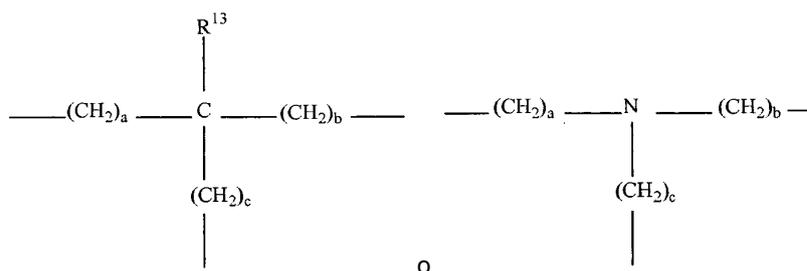
- un grupo hidroxilo,
 - un grupo cicloalquilo de C₃ a C₈,
 - uno a tres grupos alquilo de C₁ a C₄₀,
 - un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno a tres grupos alquilo de C₁ a C₃,
 - un grupo hidroxialquilo de C₁ a C₃, y
 - un grupo aminoalquilo de C₁ a C₆.
- 20

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



25

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

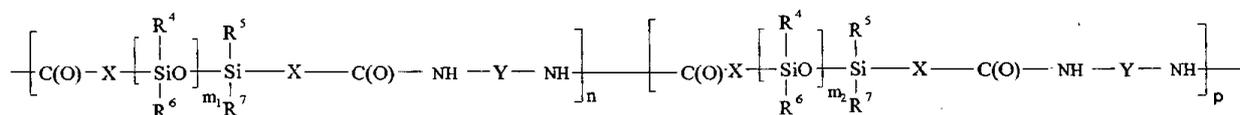


en las que a, b y c son, independientemente, números enteros de 1 a 10, y R¹³ es un átomo de hidrógeno o un grupo tal como los definidos por R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷.

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

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

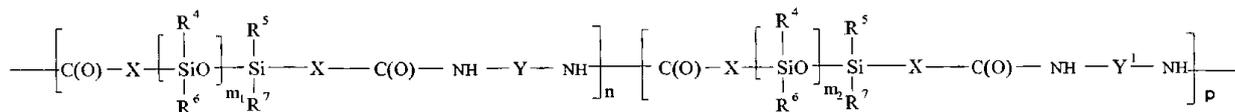
- 10 De este modo, el polímero puede ser una poliamida que contiene varias unidades de fórmula (III) o (IV) de diferentes longitudes, es decir, una poliamida que corresponde a la fórmula (V):



(V)

en la que X, Y, n y R⁴ a R⁷ tienen los significados dados anteriormente, m₁ y m₂, que son diferentes, se escogen en el intervalo de 1 a 1000, y p es un número entero que oscila de 2 a 300.

- 15 En esta fórmula, las unidades se pueden estructurar para formar un copolímero de bloques, o un copolímero aleatorio, o un copolímero alterno. En este copolímero, las unidades pueden tener no sólo longitudes diferentes, sino también estructuras químicas diferentes, por ejemplo conteniendo grupos Y diferentes. En este caso, el polímero puede corresponder a la fórmula VI:

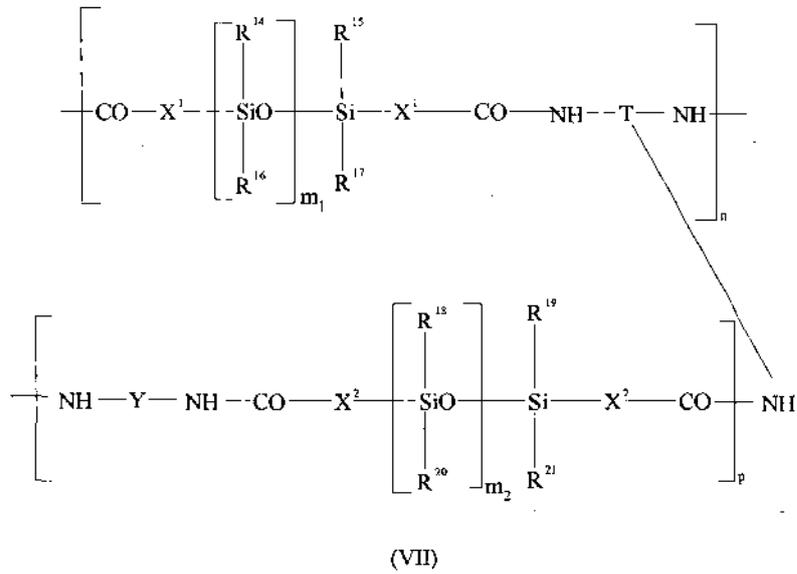


(VI)

- 20 en la que R⁴ a R⁷, X, Y, m₁, m₂, n y p tienen los significados dados anteriormente, e Y¹ es diferente de Y pero se escoge de los grupos definidos para Y. Como antes, las diversas unidades se pueden estructurar para formar un copolímero de bloques, o un copolímero aleatorio, o un copolímero alterno.

- 25 En esta primera realización de la invención, el agente estructurante también puede consistir en un copolímero injertado. De este modo, la poliamida que contiene unidades de silicona se puede injertar y opcionalmente reticular con cadenas de silicona que contienen grupos amida. Tales polímeros se pueden sintetizar como aminas trifuncionales.

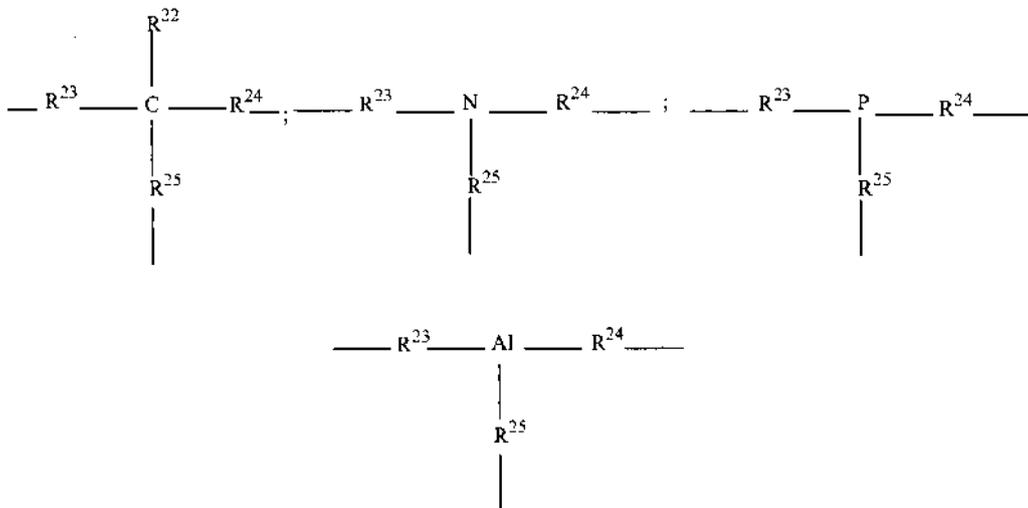
En este caso, el polímero puede comprender al menos una unidad de fórmula (VII):



en la que X¹ y X², que son idénticos o diferentes, tienen el significado dado para X en la fórmula (I), n es como se define en la fórmula (I), Y y T son como se definen en la fórmula (I), R¹⁴ a R²¹ son grupos escogidos del mismo grupo como R⁴ a R⁷, m₁ y m₂ son números en el intervalo de 1 a 1000, y p es un número entero que oscila de 2 a 500.

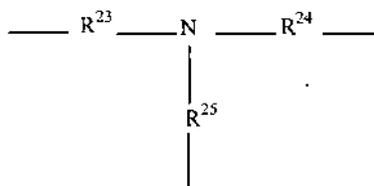
5 En la fórmula (VII), se prefiere que:

- p esté en el intervalo de 1 a 25, y todavía mejor de 1 a 7,
- R¹⁴ a R²¹ son grupos metilos,
- T corresponde a una de las siguientes fórmulas:



10

en las que R²² es un átomo de hidrógeno o un grupo escogido de los grupos definidos para R⁴ a R⁷, y R²³, R²⁴ y R²⁵ son, independientemente, grupos alqueno lineales o ramificados, y más preferiblemente corresponden a la fórmula:



en particular representando R²³, R²⁴ y R²⁵ -CH₂-CH₂-,

- m₁ y m₂ están en el intervalo de 15 a 500, y todavía mejor de 15 a 45,
- X¹ y X² representan -(CH₂)₁₀-, e
- Y representa -CH₂-.

5 Estas poliamidas que contienen una unidad de silicona injertada de fórmula (VII) se pueden copolimerizar con poliamida-siliconas de fórmula (II) para formar copolímeros de bloques, copolímeros alternos o copolímeros aleatorios. El porcentaje en peso de unidades de silicona injertadas (VII) en el copolímero puede oscilar de 0,5% a 30% en peso.

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

15 Según una variante de realización de la invención, se puede usar un copolímero de poliamida de silicona y de poliamida a base de hidrocarburo, o un copolímero que comprende unidades de fórmula (III) o (IV) y unidades de poliamida a base de hidrocarburo. En este caso, las unidades de poliamida-silicona pueden estar situadas en los extremos de la poliamida a base de hidrocarburo.

20 Según una realización preferida, la poliamida de silicona comprende unidades de fórmula III, preferiblemente en la que los grupos R₄, R₅, R₆ y R₇ representan grupos metilo, uno de entre X e Y representa un grupo alqueno de 6 átomos de carbono y el otro representa un grupo alqueno de 11 átomos de carbono, representando n el grado de polimerización DP del polímero.

Los ejemplos de tales poliamidas de silicona que se pueden mencionar incluyen los compuestos vendidos por la compañía Dow Corning con el nombre DC 2-8179 (DP 100) y DC 2-8178 (DP 15), cuyo INCI es copolímeros de nailon-611/dimeticona.

25 Ventajosamente, la composición según la invención comprende al menos un polímero de bloques de polidimetilsiloxano de fórmula general (I) con un índice m de alrededor de 100. El índice "m" corresponde al grado de polimerización de la parte de silicona del polímero.

Más preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos un polímero que comprende al menos una unidad de fórmula (III) en la que m oscila de 50 a 200, en particular de 75 a 150, y es más particularmente alrededor de 100.

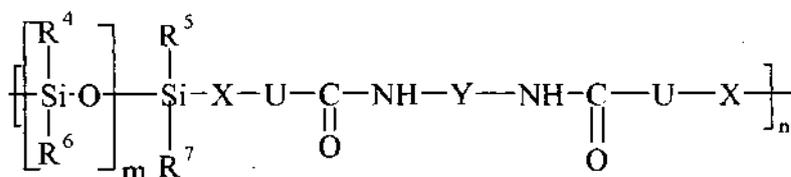
30 También preferiblemente, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ representan independientemente, en la fórmula (III), un grupo alquilo de C₁-C₄₀ lineal o ramificado, preferiblemente un grupo CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇ o isopropilo.

Como ejemplos de polímeros de silicona que se pueden usar, se puede hacer mención de una de las poliamidas de silicona obtenidas según los Ejemplos 1 a 3 del documento US-A-5.981.680.

35 Según un modo preferido, se usa el polímero de silicona poliamídico vendido por la compañía Dow Corning con el nombre DC 2-8179 (DP 100).

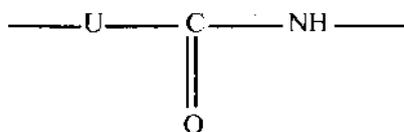
Según una variante de realización de la invención, el polímero se forma a partir de un homopolímero o copolímero que comprende grupos uretano o urea. Estos polímeros se describen con detalle en la solicitud de patente WO 2003/106.614 publicada el 24/12/2003.

40 Como antes, tal polímero puede comprender unidades de poliorganosiloxano que contienen dos o más grupos uretanos y/o urea, ya sea en la cadena principal del polímero o en las cadenas secundarias, o como grupos colgantes. Los polímeros que comprenden al menos dos grupos uretano y/o urea en la cadena principal pueden ser polímeros que comprenden al menos una unidad que corresponde a la siguiente fórmula (VIII):



(VIII)

en la que R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, Y, m y n tienen los significados dados anteriormente para la fórmula (I), y U representa -O- o -NH-, de manera que:



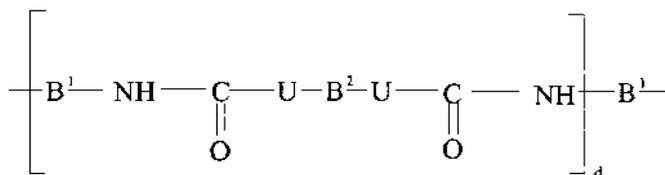
corresponde a un grupo uretano o urea.

- 5 En esta fórmula (VIII), Y puede ser un grupo alquileo de C_1 a C_{40} lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo de C_1 a C_{15} o un grupo arilo de C_5 a C_{10} . Preferiblemente, se usa un grupo $-(CH_2)_6-$.

- 10 Y también puede representar un grupo cicloalifático o cicloaromático de C_5 a C_{12} que puede estar sustituido con un grupo alquilo de C_1 a C_{15} o un grupo arilo de C_5 a C_{10} , por ejemplo un radical escogido del radical metilen-4,4-bisciclohexilo, el radical derivado de diisocianato de isoforona, 2,4-y 2,6-tolilenos, 1,5-naftileno, p-fenileno y 4,4'-bifenilmetano. Generalmente, se prefiere que Y represente un radical alquileo de C_1 a C_{40} lineal o ramificado o un radical cicloalquileo de C_4 a C_{12} .

Y también puede representar un bloque de poliuretano o poliurea que corresponde a la condensación de varias moléculas de diisocianato con una o más moléculas de agentes de acoplamiento del tipo diol o diamina. En este caso, Y comprende varios grupos uretano o urea en la cadena alquilénica.

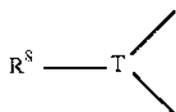
- 15 Puede corresponder a la fórmula (IX):



(IX)

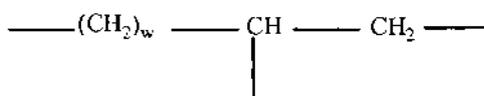
en la que B^1 es un grupo escogido de los grupos dados anteriormente para Y, U es -O- o -NH-, y B^2 se escoge de:

- grupos alquileo de C_1 a C_{40} lineales o ramificados,
 - grupos cicloalquileo de C_5 a C_{12} , que poseen opcionalmente sustituyentes alquílicos, por ejemplo uno a tres grupos metilo o etilo, o alquileo, por ejemplo el radical diol: ciclohexanodimetanol,
 - grupos fenileno que pueden tener opcionalmente sustituyentes alquílicos de C_1 a C_3 , y
 - grupos de fórmula:
- 20

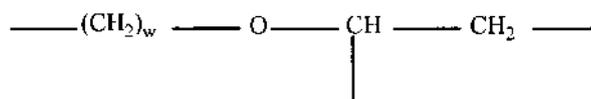


- 25 en la que T es un radical trivalente a base de hidrocarbóno que contiene posiblemente uno o más heteroátomos tales como oxígeno, azufre y nitrógeno, y R^8 es una cadena de poliorganosiloxano o una cadena alquímica de C_1 a C_{50} lineal o ramificada.

T puede representar, por ejemplo:



o

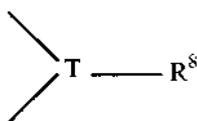


siendo w un número entero que oscila de 1 a 10, y siendo R^8 una cadena de poliorganosiloxano.

Cuando Y es un grupo alquileo de C_1 a C_{40} lineal o ramificado, se prefieren los grupos $-(\text{CH}_2)_2-$ y $-(\text{CH}_2)_6-$.

- 5 En la fórmula dada anteriormente para Y , d puede ser un número entero que oscila de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3, y más preferiblemente igual a 1 ó 2.

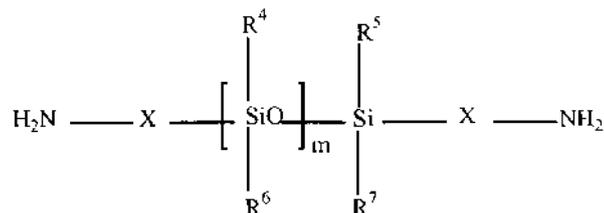
Preferiblemente, B^2 es un grupo alquileo de C_1 a C_{40} lineal o ramificado, en particular $-(\text{CH}_2)_2-$ o $-(\text{CH}_2)_6-$, o un grupo:



siendo R^8 una cadena de poliorganosiloxano.

- 10 Como antes, el polímero de silicona se puede formar a partir de unidades de uretano de silicona y/o urea de silicona de longitud y/o constitución diferentes, y puede estar en forma de copolímeros de bloques o aleatorios.

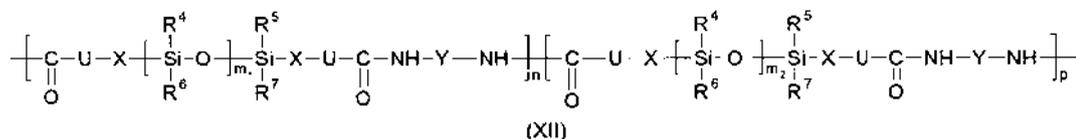
Los polímeros de fórmula (VIII) que comprenden grupos urea o uretano en la cadena del polímero de silicona se pueden obtener mediante reacción entre una silicona que contiene grupos terminales $\alpha,\omega\text{-NH}_2$ u -OH , de fórmula:



- 15 en la que m , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y X son como se definen para la fórmula (I), y un diisocianato OCN-Y-NCO en el que Y tiene el significado dado en la fórmula (I); y opcionalmente un agente de acoplamiento de diol o de diamina de fórmula $\text{H}_2\text{N-B}^2\text{-NH}_2$ o $\text{HO-B}^2\text{-OH}$, en la que B^2 es como se define en la fórmula (IX).

Según las proporciones estequiométricas entre los dos reactivos, diisocianato y agente de acoplamiento, Y puede tener la fórmula (IX) con d igual a 0 o d igual a 1 a 5.

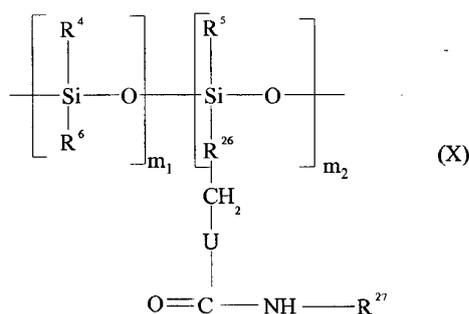
- 20 Como en el caso de las siliconas de poliamidas de fórmula (IV), (II) o (III), es posible usar en la invención siliconas de poliuretano o de poliurea que contienen unidades de diferente longitud y estructura, en particular unidades cuyas longitudes difieren en el número de unidades de silicona. En este caso, el copolímero puede corresponder, por ejemplo, a la fórmula:



- 25 en la que R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X , Y y U son como se definen para la fórmula (VIII), y m_1 , m_2 , n y p son como se definen para la fórmula (V).

Según la invención, la silicona también puede comprender grupos uretano y/o urea que ya no están en la cadena principal sino como ramificaciones laterales.

En este caso, el polímero puede comprender al menos una unidad de fórmula:



en la que R⁴, R⁶, R⁵, m₁ y m₂ tienen los significados dados anteriormente para la fórmula (II), y R⁵ para la fórmula (I).

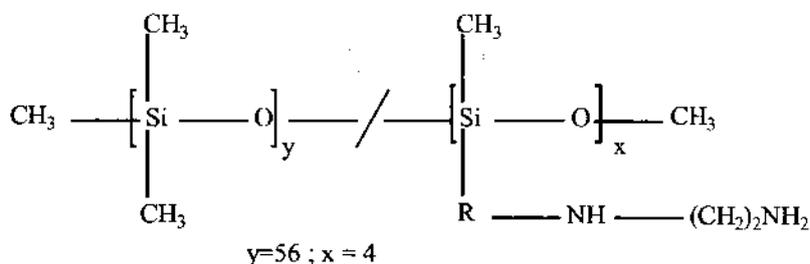
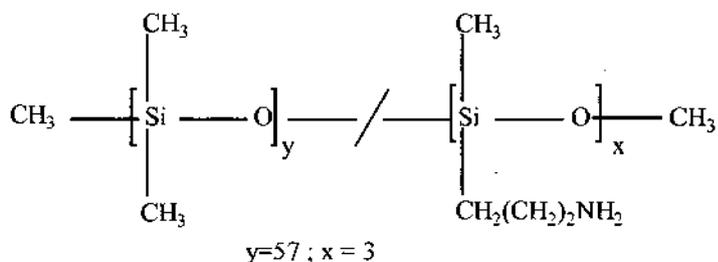
- U representa O o NH,
- R²⁶ representa un grupo alquileo de C₁ a C₄₀, que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos escogidos de O y N, o un grupo fenileno, y
- R²⁷ se escoge de grupos alquilo de C₁ a C₅₀ lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, y grupos fenilo opcionalmente sustituidos con uno a tres grupos alquilo de C₁ a C₃.

Los polímeros que comprenden al menos una unidad de fórmula (X) contienen unidades de siloxano y grupos urea o uretano, y se pueden usar como polímero estructurante en las composiciones de la invención.

- 10 Los polímeros de siloxano pueden tener un único grupo urea o uretano por ramificación, o pueden tener ramificaciones que contienen dos grupos urea o uretano, o como alternativa, pueden contener una mezcla de ramificaciones que contienen un grupo urea o uretano y ramificaciones que contienen dos grupos urea o uretano.

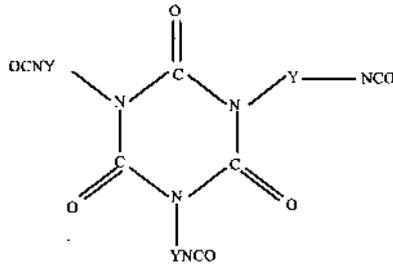
Se pueden obtener a partir de polisiloxanos ramificados, que comprenden uno o dos grupos amino por ramificación, haciendo reaccionar estos polisiloxanos con monoisocianatos.

- 15 Como ejemplos de polímeros de partida de este tipo que contienen ramificaciones amino y diamino, se puede hacer mención de los polímeros que corresponden a las siguientes fórmulas:

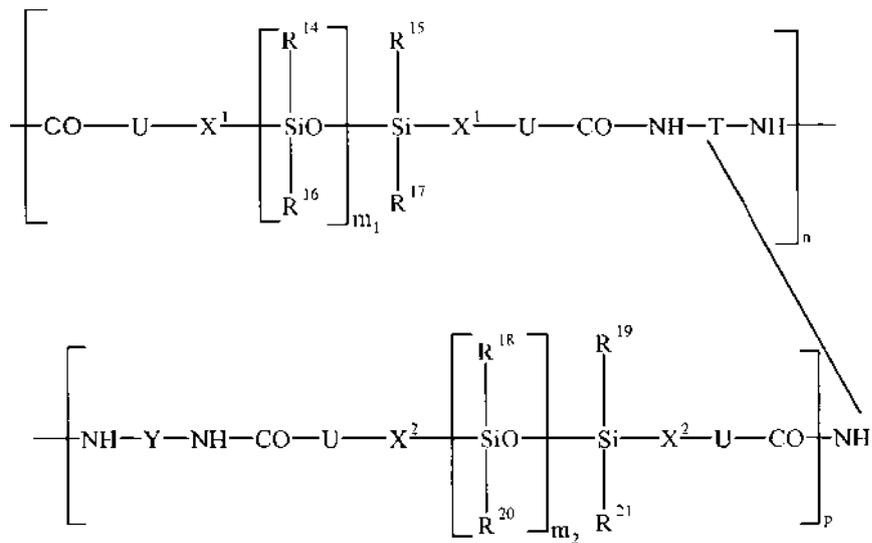


- 20 En estas fórmulas, el símbolo "n" indica que los segmentos pueden ser de diferentes longitudes y pueden estar en un orden aleatorio, y R representa un grupo alifático lineal que contiene preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono, y todavía mejor 1 a 3 átomos de carbono.

Tales polímeros que contienen ramificación se pueden formar haciendo reaccionar un polímero de siloxano, que contiene al menos tres grupos amino por molécula polimérica, con un compuesto que contiene solamente un grupo monofuncional (por ejemplo un ácido, un isocianato o un isotiocianato) para hacer reaccionar este grupo monofuncional con uno de los grupos amino y para formar grupos capaces de establecer interacciones de



De este modo se obtiene una silicona de poliuretano o de poliurea que contiene ramificaciones que comprenden una cadena de organosiloxano con grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno. Tal polímero comprende, por ejemplo, una unidad que corresponde a la fórmula:

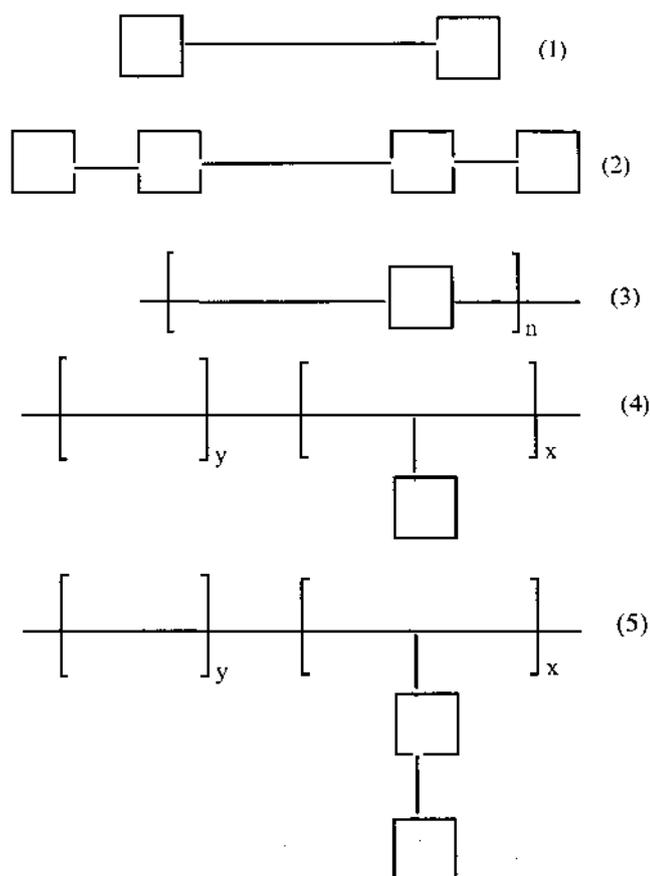


(XIII)

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

10 Como en el caso de las poliamidas, los copolímeros de silicona de poliuretano o de poliurea y de poliuretano o poliurea a base de hidrocarburos se pueden usar en la invención llevando a cabo la reacción para sintetizar el polímero en presencia de un bloque α,ω -difuncional de naturaleza no de silicona, por ejemplo un poliéster, un poliéter o una poliolefina.

15 Como se puede observar previamente, los copolímeros de la invención pueden contener unidades de siloxano en la cadena principal del polímero y grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, ya sea en la cadena principal del polímero o en sus extremos, o en cadenas laterales o ramificaciones de la cadena principal. Esto puede corresponder a las siguientes cinco disposiciones:



en las que la línea continua es la cadena principal del polímero de siloxano, y los cuadrados representan los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno.

5 En el caso (1), los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno están situados en los extremos de la cadena principal. en el caso (2), dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno están situados en cada uno de los extremos de la cadena principal.

En el caso (3), los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno están situados en la cadena principal en unidades que se repiten.

10 En los casos (4) y (5), estos son copolímeros en los que los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno están situados en ramificaciones de la cadena principal de la primera serie de unidades que están copolimerizadas con unidades que no comprenden grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno.

15 Los polímeros y copolímeros usados en la composición de la invención tienen ventajosamente una temperatura de transición desde el estado sólido hasta el estado líquido que oscila de 45°C a 190°C. Preferiblemente tienen una temperatura de transición desde el estado sólido al estado líquido que oscila de 70 a 130°C, y todavía mejor de 80°C a 105°C.

La poliamida de silicona puede estar presente en la primera composición en un contenido total que oscila de 0,5% a 70% en peso con respecto al peso total de la composición, preferiblemente que oscila de 2% a 50% en peso, todavía mejor que oscila de 5% a 45% en peso, y preferiblemente que oscila de 5% a 40% en peso con respecto al peso total de la mencionada composición.

20 La combinación de un compuesto supramolecular como se describe previamente con una poliamida de silicona hace posible especialmente, en particular en composiciones para maquillar o cuidar materiales queratínicos, y particularmente la piel o los labios, obtener un mezclamiento uniforme y un depósito brillante no pegajoso sobre los materiales queratínicos.

POLIAMIDA

25 Según un segundo aspecto de la invención, el agente estructurante polimérico que comprende grupos capaces de establecer enlaces de hidrógeno es un polímero con una masa molecular media ponderal menor que 100000, que comprende a) una cadena principal polimérica con unidades que se repiten a base de hidrocarbano que contienen al

5 menos un heteroátomo, y opcionalmente b) al menos una cadena grasa colgante y/o al menos una cadena grasa terminal, opcionalmente funcionalizada, que contiene de 6 a 120 átomos de carbono y que está enlazada a estas unidades a base de hidrocarburos, como se describe en las solicitudes de patente WO-A-02/056.847 y WO-A-02/47619; en particular resinas poliamídicas (especialmente que comprenden grupos alquilo que contienen de 12 a 22 átomos de carbono), tales como las descritas en el documento US-A-5.783.657.

El polímero estructurante de la composición de la invención es un sólido indeformable a temperatura ambiente (25°C). Es capaz de estructurar la composición sin opacificarla.

10 Para los fines de la invención, la expresión "cadena funcionalizada" significa una cadena alquílica que comprende uno o más grupos funcionales o reactivos escogidos especialmente de grupos hidroxilo, éter, oxialquileno o polioxialquileno, halógeno, incluyendo fluoro o perfluoro, grupos éster, siloxano y polisiloxano. Además, los átomos de hidrógeno de una o más cadenas grasas pueden estar sustituidos al menos parcialmente por átomos de flúor.

Para los fines de la invención, el término "polímero" significa un compuesto que contiene al menos dos unidades que se repiten.

15 Para los fines de la invención, la expresión "unidad que se repite a base de hidrocarburos" significa una unidad que comprende de 2 a 80 átomos de carbono, y preferiblemente de 2 a 60 átomos de carbono, que posee átomos de hidrógeno y opcionalmente átomos de oxígeno, que puede ser lineal, ramificada o cíclica, y saturada o insaturada. Estas unidades también pueden comprender cada una uno o más heteroátomos que son ventajosamente no colgantes y que están en la cadena principal polimérica. Estos heteroátomos se escogen de átomos de nitrógeno, azufre y fósforo, y sus combinaciones, opcionalmente combinados con uno o más átomos de oxígeno. 20 Preferiblemente, las unidades comprenden al menos un átomo de nitrógeno que en particular no es colgante. Estas unidades también comprenden ventajosamente un grupo carbonilo.

25 Las unidades que contienen un heteroátomo son, en particular, unidades amídicas que forman una cadena principal del tipo poliamida, unidades de carbamato y/o de urea que forman una cadena principal de poliuretano, de poliurea y/o de poliurea-uretano. Estas unidades son preferiblemente unidades amídicas. Las cadenas colgantes están ventajosamente enlazadas directamente a al menos uno de los heteroátomos de la cadena principal polimérica.

Entre las unidades a base de hidrocarburos, este polímero puede comprender unidades de silicona o unidades oxialquilénicas.

30 Además, este polímero de la composición de la invención comprende ventajosamente de 40% a 98% de cadenas grasas con respecto al número total de unidades que contienen un heteroátomo y de cadenas grasas, y todavía mejor de 50% a 95%. La naturaleza y proporción de las unidades que contienen un heteroátomo depende de la naturaleza de la fase grasa, y es, en particular, similar a la naturaleza polar de la fase grasa. De este modo, cuanto más polares son las unidades que contienen un heteroátomo y en proporción elevada en este primer polímero, que corresponde a la presencia de varios heteroátomos, mayor es la afinidad del primer polímero por aceites polares. 35 Por otro lado, cuanto menos polar o incluso apolar sean las unidades que contienen un heteroátomo, o menor sea su proporción, mayor es la afinidad del primer polímero por aceites apolares.

Este polímero es ventajosamente una poliamida, preferiblemente un polímero de poliamida con una masa molecular media ponderal menor que 100000, que comprende a) una cadena principal polimérica que contiene unidades que se repiten de amida, y b) opcionalmente al menos una cadena grasa colgante y/o una cadena terminal, que puede estar funcionalizada, que contiene de 8 a 120 átomos de carbono y que está enlazada a estas unidades amídicas.

40 Las cadenas grasas colgantes están enlazadas preferiblemente a al menos uno de los átomos de nitrógeno de las unidades amídicas de este polímero.

En particular, las cadenas grasas de esta poliamida representan de 40% a 98%, y todavía mejor de 50% a 95% del número total de unidades amídicas y de cadenas grasas.

45 Ventajosamente, este polímero, y en particular esta poliamida, de la composición según la invención tiene una masa molecular media ponderal menor que 100000 (especialmente que oscila de 1000 a 100000), en particular menor que 50000 (especialmente que oscila de 1000 a 50000), y más particularmente que oscila de 1000 a 30000, preferiblemente de 2000 a 20000, y todavía mejor de 2000 a 10000.

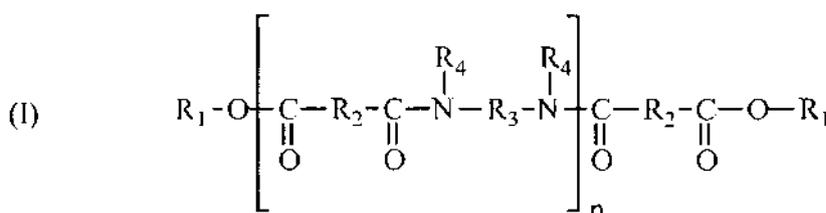
Este polímero, y en particular esta poliamida, es insoluble en agua, especialmente a 25°C. En particular, contiene grupos no iónicos.

50 Como polímeros preferidos que se pueden usar en la invención, se puede hacer mención de poliamidas ramificadas con cadenas grasas colgantes y/o cadenas grasas terminales que contienen de 6 a 120 átomos de carbono, y todavía mejor de 8 a 120, y en particular de 12 a 68 átomos de carbono, estando cada cadena grasa terminal enlazada a la cadena principal poliamídica vía al menos un grupo enlazante, en particular un éster. Estos polímeros comprenden preferiblemente una cadena grasa en cada extremo de la cadena principal polimérica, y en particular de 55 la cadena principal poliamídica. Otros grupos enlazantes que se pueden mencionar son grupos éter, amina, urea,

uretano, tioéster, tiourea y tiouretano.

Estos polímeros son preferiblemente polímeros que resultan de una policondensación entre un ácido dicarboxílico que contiene al menos 32 átomos de carbono (en particular que contiene de 32 a 44 átomos de carbono) y una amina escogida de diaminas que contienen al menos 2 átomos de carbono (en particular de 2 a 36 átomos de carbono) y triaminas que contienen al menos 2 átomos de carbono (en particular de 2 a 36 átomos de carbono). El diácido es preferiblemente un dímero de un ácido graso que contiene insaturación etilénica que contiene al menos 16 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 24 átomos de carbono, por ejemplo ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico. La diamina es preferiblemente etilendiamina, hexilendiamina o hexametilendiamina. La triamina es, preferiblemente, etilentriamina. Para los polímeros que comprenden uno o dos grupos ácido carboxílico terminales, es ventajoso esterificarlos con un monoalcohol que contiene al menos cuatro átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 36 átomos de carbono, todavía mejor de 12 a 24, e incluso mejor de 16 a 24, por ejemplo 18 átomos de carbono.

Estos polímeros son más especialmente aquellos descritos en el documento US-A-5.783.657 de la compañía Union Camp. Cada uno de estos polímeros en particular satisface la fórmula (I) a continuación:



en la que n representa un número de unidades amídicas de manera que el número de grupos éster representa de 10% a 50% del número total de grupos éster y amida; R₁ es, independientemente en cada caso, un grupo alquilo o alqueniilo que contiene al menos 4 átomos de carbono, y en particular de 4 a 24 átomos de carbono; R₂ representa, independientemente en cada caso, un grupo a base de hidrocarburo de C₄ a C₄₂, con la condición de que el 50% de los grupos R₂ represente un grupo a base de hidrocarburo de C₃₀ a C₄₂; R₃ representa, independientemente en cada caso, un grupo orgánico que contiene al menos 2 átomos de carbono, átomos de hidrógeno y opcionalmente uno o más átomos de oxígeno o de nitrógeno; y R₄ representa, independientemente en cada caso, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₁₀ o un enlace directo a R₃ o a otro R₄, de manera que el átomo de nitrógeno al que están unidos tanto R₃ como R₄ forme parte de la estructura heterocíclica definida por R₄-N-R₃, representando al menos 50% de los grupos R₄ un átomo de hidrógeno.

En el caso particular de fórmula (I), las cadenas grasas terminales que están funcionalizadas opcionalmente para los fines de la invención son cadenas terminales enlazadas al último heteroátomo, en este caso nitrógeno, de la cadena principal poliamídica.

En particular, los grupos éster de fórmula (I), que forman parte de las cadenas grasas terminales y/o colgantes para los fines de la invención, representan de 15% a 40% del número total de grupos éster y amida, y todavía mejor de 20% a 35%. Además, n es ventajosamente un número entero que oscila de 1 a 5, y todavía mejor mayor que 2. Preferiblemente, R₁ es un grupo alquilo de C₁₂ a C₂₂, y preferiblemente de C₁₆ a C₂₂. Ventajosamente, R₂ puede ser un grupo (alquilen) a base de hidrocarburo de C₁₀ a C₄₂. Preferiblemente, al menos 50%, y todavía mejor al menos 75% de los grupos R₂ son grupos que contienen de 30 a 42 átomos de carbono. Los otros grupos R₂ son grupos que contienen de C₄ a C₁₉, y todavía mejor de C₄ a C₁₂. Preferiblemente, R₃ representa un grupo a base de hidrocarburo de C₂ a C₃₆, o un grupo polioxialquilen, y R₄ representa un átomo de hidrógeno. Preferiblemente, R₃ representa un grupo a base de hidrocarburo de C₂ a C₁₂.

Los grupos a base de hidrocarburo pueden ser grupos lineales, cíclicos o ramificados, y saturados o insaturados. Además, los grupos alquilo y alquilen pueden ser grupos lineales o ramificados, y saturados o insaturados.

En general, los polímeros de fórmula (I) están en forma de mezclas de polímeros, conteniendo también posiblemente estas mezclas un producto sintético que corresponde a un compuesto de fórmula (I) en la que n es 0, es decir, un diéster.

Como ejemplos de polímeros que se pueden usar en las composiciones según la invención, se puede hacer mención de los productos comerciales vendidos por la compañía Arizona Chemical con los nombres Uniclear 80 y Uniclear 100, cuyo nombre INCI es copolímero de etilendiamina/dilinooleato de dímero de estearilo, o Uniclear 80 V, Uniclear 100 V y Uniclear 100 VG, cuyo nombre INCI es copolímero de etilendiamina/talato de dímero de estearilo. Se venden, respectivamente, en forma de un gel al 80% (en términos de material activo) en un aceite mineral, y un gel al 100% (en términos de material activo). Tienen un punto de reblandecimiento de 88 a 94°C. Estos productos comerciales son una mezcla de copolímeros de un diácido de C₃₆ condensado con una etilendiamina, que tienen una masa molecular media ponderal de alrededor de 6000. Los grupos éster terminales resultan de la esterificación de las terminaciones ácidas que quedan con alcohol cetílico, alcohol estearílico, o sus mezclas (también conocidas

como alcohol cetilestearílico).

5 Como polímeros que se pueden usar en las composiciones según la invención, también se puede hacer mención de resinas poliamídicas que resultan de la condensación de un ácido dicarboxílico alifático y una diamina (incluyendo compuestos que contienen más de 2 grupos carbonilo y 2 grupos amina), condensándose los grupos carbonilo y amina de unidades individuales adyacentes vía un enlace de amida. Estas resinas poliamídicas son, en particular, aquellas vendidas con el nombre Versamid® por las compañías General Mills Inc. y Henkel Corp. (Versamid 930, 744 ó 1655) o por la compañía Olin Mathieson Chemical Corp. con el nombre Onamid®, en particular Onamid S o C. Estas resinas tienen una masa molecular media ponderal que oscila de 6000 a 9000. Para información adicional con respecto a estas poliamidas, se puede hacer referencia a los documentos US-A-3.645.705 y US-A-3.148.125. Más especialmente se usa Versamid® 930 ó 744.

También se pueden usar las poliamidas vendidas por la compañía Arizona Chemical con las referencias Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623 y 2662) y el producto vendido con la referencia Macromelt 6212 por la compañía Henkel. Para información adicional con respecto a estas poliamidas, se puede hacer referencia al documento US-A-5.500.209.

15 También es posible usar resinas poliamídicas, tales como las descritas en las patentes US-A-5.783.657 y US-A-5.998.570.

El polímero presente en la composición según la invención tiene ventajosamente un punto de reblandecimiento mayor que 65°C, que puede ser hasta 190°C. Preferiblemente tiene un punto de reblandecimiento que oscila de 70°C a 130°C, y todavía mejor de 80°C a 105°C. El primer polímero es en particular un polímero no céreo.

20 El polímero o polímeros que se pueden usar según la invención tienen, como resultado de su cadena o cadenas grasas, buena solubilidad en aceites, y de este modo conducen a composiciones macroscópicamente homogéneas, incluso con un contenido elevado (al menos 25%) de polímero.

25 Este copolímero puede estar presente en la composición según la invención en un contenido que oscila de 0,5% a 70% en peso con respecto al peso total de la composición, preferiblemente que oscila de 2% a 50% en peso, todavía mejor que oscila de 5% a 45% en peso, y preferiblemente que oscila de 5% a 40% en peso con respecto al peso total de la mencionada composición.

30 La combinación de un compuesto supramolecular como se describe previamente con una poliamida hace especialmente posible, en particular en composiciones para maquillar o cuidar materiales queratínicos, y en particular la piel o los labios, obtener un mezclamiento uniforme y un depósito brillante sobre los materiales queratínicos.

Agentes organogelantes:

Según una segunda realización de la invención, el espesante que comprende grupos capaces de establecer enlaces de hidrógeno es no polimérico, combinado con el mencionado compuesto A descrito previamente.

Según esta realización, el espesante no polimérico es preferiblemente un agente organogelante.

35 Los agentes organogelantes son espesantes en medio oleoso, y en particular agentes gelantes orgánicos moleculares no poliméricos. Los agentes organogelantes son compuestos cuyas moléculas son capaces de establecer interacciones físicas entre sí, en particular enlaces de H en el contexto de la presente invención, conduciendo a una autoagregación de las moléculas con formación de una red tridimensional supramolecular que es responsable de la gelación del aceite o aceites (también conocido como la fase grasa líquida).

40 La red supramolecular puede resultar de la formación de una red de fibrillas (provocada por el apilamiento o agregación de moléculas organogelantes), que inmoviliza a las moléculas de la fase grasa líquida.

La capacidad para formar esta red de fibrillas, y de este modo para gelificar, depende de la naturaleza (o clase química) del agente organogelante, de la naturaleza de los sustituyentes portados por sus moléculas para una clase química dada, y de la naturaleza de la fase grasa líquida.

45 Las interacciones físicas son de naturaleza diversa, pero excluyen la cocrystalización. Estas interacciones físicas son en particular interacciones de tipo interacción de hidrógeno autocomplementaria, en el contexto de la presente invención. También pueden estar implicados otros tipos de interacción, tales como interacciones π entre anillos insaturados, interacciones dipolares, enlaces de coordinación con derivados organometálicos, y sus combinaciones. En general, cada molécula de un agente organogelante puede establecer varios tipos de interacción física con una molécula vecina.

Según la invención, las moléculas de los agentes organogelantes según la invención comprenden al menos un grupo capaz de establecer enlaces de hidrógeno, y todavía mejor al menos dos grupos, al menos un anillo aromático, y todavía mejor al menos dos anillos aromáticos, al menos uno o más enlaces etilénicamente insaturados y/o al menos uno o más carbonos asimétricos. Preferiblemente, los grupos capaces de formar enlaces de hidrógeno

se escogen de grupos hidroxilo, carbonilo, amina, ácido carboxílico, amida, urea y bencilo, y sus combinaciones.

El agente o agentes organogelantes según la invención son solubles en la fase grasa líquida tras el calentamiento, para obtener una fase líquida uniforme transparente. Pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente y presión atmosférica.

- 5 El agente o agentes organogelantes moleculares que se pueden usar en la composición según la invención son especialmente los descritos en el documento "Specialist Surfactants" editado por D. Robb, 1997, p. 209-263, Capítulo 8 por P. Terech, solicitudes de patente europea EP-A-1.068.854 y EP-A-1.086.945, o como alternativa, en la solicitud de patente WO-A-02/47031.

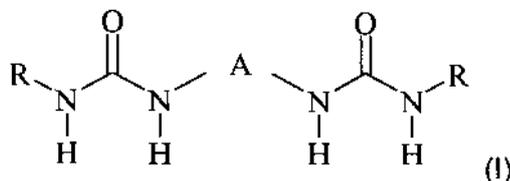
10 Se puede hacer especialmente mención, entre estos agentes organogelantes, de amidas de ácidos carboxílicos, en particular de ácidos tricarbóxicos, por ejemplo ciclohexanotricarboxamidas (véase la solicitud de patente europea EP-A-1.068.854), diamidas con cadenas a base de hidrocarburos, conteniendo cada una de 1 a 22 átomos de carbono, por ejemplo de 6 a 18 átomos de carbono, estando dichas cadenas no sustituidas o sustituidas con al menos un sustituyente escogido de grupos éster, urea y fluoro (véase la solicitud de patente EP-A-1.086.945), y especialmente diamidas que resultan de la reacción de diaminociclohexano, en particular diaminociclohexano en forma trans, y de un cloruro de ácido, por ejemplo N,N'-bis-(dodecanoil)-1,2-diaminociclohexano, en particular N-acilaminoácidos, por ejemplo las diamidas que resultan de la acción de un N-acilaminoácido con aminas que contienen de 1 a 22 átomos de carbono, por ejemplo las descritas en el documento WO-93/23008, y especialmente amidas de ácido N-acilglutámico, en las que el grupo acilo representa un grupo alquilo de C₈ a C₂₂, tal como dibutilamida del ácido N-lauroil-L-glutámico, fabricada o vendida por la compañía Ajinomoto con el nombre GP-1, y sus mezclas.

En particular, puede ser ventajoso combinar las resinas según la invención con agentes organogelantes particulares, y especialmente los compuestos de tipo bis-urea.

Ventajosamente, el espesante usado en la composición según la invención es un agente organogelante de tipo bis-urea.

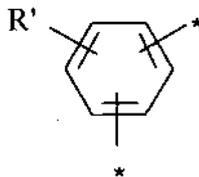
- 25 En particular, el agente organogelante de tipo bis-urea se puede escoger de:

- las bis-ureas de fórmula general (I):



en la que:

- A es un grupo de fórmula:

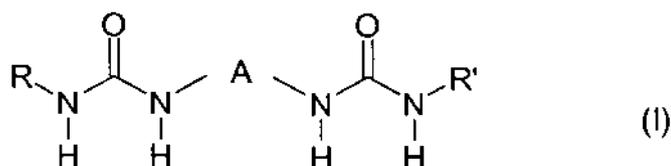


30 siendo R' un radical alquilo de C₁-C₄ lineal o ramificado, y simbolizando los * los puntos de unión del grupo A a cada uno de los dos átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (I), y

- R es un radical alquilo de C₆ a C₁₅ saturado o insaturado, no cíclico, monorramificado, cuya cadena a base de hidrocarburo está opcionalmente interrumpida con 1 a 3 heteroátomos escogidos de O, S y N, o

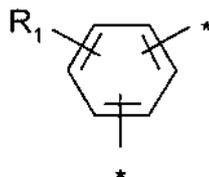
35 una sal o isómero de los mismos descrito especialmente en la solicitud de patente FR-A-2.892.303.

- Los derivados de bis-urea de silicona de fórmula general (I), o una sal y/o isómero de los mismos:



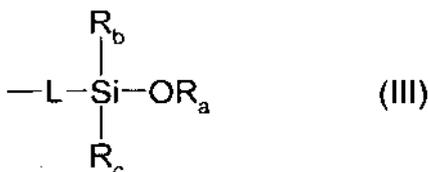
en la que:

- A es un grupo de fórmula (II):



- 5 siendo R₁ un radical alquilo de C₁-C₄ lineal o ramificado, y simbolizando los * los puntos de unión del grupo A a cada uno de los dos átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (I), y

- R y R', que pueden ser idénticos o diferentes, se escogen de:
 - i) los radicales de fórmula (III):

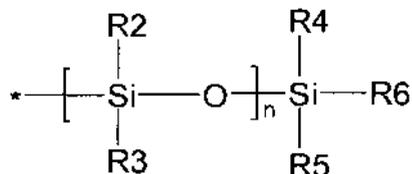


10 en la que:

- L es un enlace sencillo o un radical a base de carbono divalente, especialmente un radical a base de carbono saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico (alquileo), que contiene 1 a 18 átomos de carbono, y que comprende posiblemente 1 a 4 heteroátomos escogidos de N, O y S;
- R_a es:

- 15 a) un radical a base de carbono, especialmente un radical (alquilo) a base de hidrocarburo, lineal, ramificado y/o cíclico, saturado o insaturado, que contiene 1 a 18 átomos de carbono, y que comprende posiblemente 1 a 8 heteroátomos escogidos de N, O, Si y S; o

b) un radical de silicona de fórmula:



20 estando n entre 0 y 100, especialmente entre 1 y 80, o incluso 2 a 20;

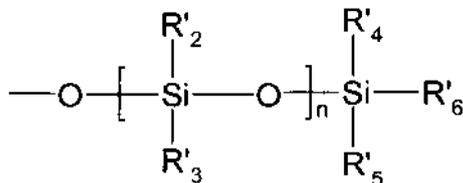
y siendo R₂ a R₆, independientemente entre sí, radicales a base de carbono, especialmente radicales (alquilo) a base de hidrocarburos lineales o ramificados que contienen 1 a 12, y especialmente 1 a 6 átomos de carbono, y que comprenden posiblemente 1 a 4 heteroátomos, especialmente O;

- R_b y R_c se escogen, independientemente entre sí, de:

a) radicales a base de carbono, especialmente radicales (alquilo) a base de hidrocarburos

lineales, ramificados y/o cíclicos, saturados o insaturados, que contienen 1 a 18 átomos de carbono, y que comprenden posiblemente 1 a 4 heteroátomos escogidos de N, O, Si y S;

b) los radicales de fórmula:



5 estando n entre 0 y 100, especialmente entre 1 y 80, o incluso 2 a 20;

y siendo R'₂ a R'₆, independientemente entre sí, radicales a base de carbono, especialmente radicales (alquilo) a base de hidrocarburos lineales o ramificados, que contienen 1 a 12, y especialmente 1 a 6 átomos de carbono, y que comprenden posiblemente 1 a 4 heteroátomos, especialmente O; y

10 - ii) radicales alquilo de C₁-C₃₀ lineales, ramificados y/o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden opcionalmente 1 a 3 heteroátomos escogidos de O, S, F y N;

entendiéndose que al menos uno de los radicales R y/o R' tienen la fórmula (III), tal como los descritos en la solicitud de patente FR-A-2.900.819.

- Los derivados de bis-urea descritos en la solicitud de patente FR-A-28994476.

15 Preferiblemente, el agente organogelante de tipo bis-urea se basa en silicona.

De este modo, las composiciones según la invención pueden comprender de 0,01% a 20% en peso, especialmente de 0,05% a 15% en peso, o incluso de 0,1% a 10% en peso, todavía mejor de 1% a 8% en peso, e incluso todavía mejor de 2% a 5% en peso de agentes organogelantes, por ejemplo compuestos de bis-urea, con respecto al peso total de la composición.

20 Está claro que esta cantidad eficaz puede variar significativamente dependiendo, entre otros, de la naturaleza del compuesto derivado de bis-urea, de si se usa en forma pura o como una mezcla con otros derivados de bis-urea, y de la naturaleza de la fase grasa líquida.

La mezcla de bis-ureas es ventajosamente soluble a una temperatura menor o igual a 50°C, o incluso menor o igual a 30°C, y especialmente a temperatura ambiente, en la fase grasa líquida a texturizar.

25 Según una realización preferida, la composición según la invención también comprende al menos un aditivo escogido de aceites volátiles, aceites no volátiles, materias colorantes, sustancias grasas pastosas, ceras y cargas, y una mezcla de los mismos.

MATERIAS COLORANTES

30 La composición según la invención comprende preferiblemente al menos una materia colorante, preferiblemente en un contenido de al menos 0,1% en peso con respecto al peso total de la composición. La materia colorante se puede escoger de materias colorantes pulverulentas (especialmente pigmentos y nácares), y materias colorantes solubles en agua o liposolubles.

35 Para los fines de la invención, el término "pigmentos" significa partículas minerales u orgánicas, blancas o coloreadas, que son insolubles en una disolución acuosa, y que están destinadas a colorear y/u opacificar la película maquillante resultante. Los pigmentos también incluyen nácares o pigmentos nacarados.

Los pigmentos pueden estar presentes en una proporción de 0,1% a 15% en peso, especialmente de 1% a 10% en peso, y en particular de 2% a 8% en peso con respecto al peso total de la composición cosmética.

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

Según una realización, los óxidos de titanio y óxidos de hierro están considerados más particularmente en la invención.

Según una realización, un pigmento que es adecuado para uso en la invención se puede basar en particular en dióxido de titanio y óxido de hierro.

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

5 Un pigmento que es adecuado para uso en la invención puede comprender una estructura que puede ser, por ejemplo, de tipo microesfera de sílice que contiene óxido de hierro. Un ejemplo de un pigmento que tiene esta estructura es el producto vendido por la compañía Miyoshi con la referencia PC Ball PC-LL-100 P, consistiendo este pigmento en microesferas de sílice que contienen óxido de hierro amarillo.

10 Entre los pigmentos orgánicos que se pueden usar en la invención, se puede hacer mención de negro de humo, pigmentos de tipo D&C, lacas a base de carmín de cochinilla o a base de bario, estroncio, calcio o aluminio, o como alternativa, los dicetopirrolpirroles (DPP) descritos en los documentos EP-A-542.669, EP-A-787.730, EP-A-787.731 y WO-A-96/08537.

Los términos “nácares” y “pigmentos nacarados” se deberían entender como partículas coloreadas iridiscentes o no iridiscentes de cualquier forma, producidas especialmente por ciertos moluscos en su concha, o también sintetizados, y que tienen un efecto de color por interferencia óptica.

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

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

25 Entre los nácares disponibles en el mercado, se puede hacer mención de los nácares a base de mica Timica, Flamenco y Duochrome vendidos por la compañía Engelhard, los nácares Timiron vendidos por la compañía Merck, los nácares a base de mica Prestige, vendidos por la compañía Eckart, y los nácares a base de mica sintéticos Sunshine, vendidos por la compañía Sun Chemical.

Los nácares pueden tener más particularmente un color o tinte amarillo, rosado, rojo, bronceado, anaranjado, marrón, dorado y/o cuproso.

30 Como ilustración de nácares que se pueden usar en el contexto de la presente invención, se puede hacer mención especialmente de los nácares coloreados de oro vendidos especialmente por la compañía Engelhard con los nombres Brilliant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) y Monarch gold 233X (Cloisonne); los nácares bronceados, vendidos especialmente por la compañía Merck con los nombres Bronze fine (17384) (Colorona) y Bronze (17353) (Colorona) y por la compañía Engelhard con el nombre Super bronze (Cloisonne); los nácares anaranjados vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Orange 363C (Cloisonne) y Orange MCR 101 (Cosmica) y por la compañía Merck con el nombre Passion orange (Colorona) y Matte orange (17449) (Microna); los nácares marrones vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) y Brown CL4509 (Chromalite); los nácares con un tinte cuproso vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Copper 340A (Timica); los nácares con un tinte rojo vendidos especialmente por la compañía Merck con el nombre Sienna fine (17386) (Colorona); los nácares con un tinte amarillo vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Yellow (4502) (Chromalite); los nácares rojos con un tinte dorado vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Sunstone G012 (Gemtone); los nácares rosados vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Tan opale G005 (Gemtone); los nácares negros con un tinte dorado vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Nu antique bronze 240 AB (Timica), los nácares azules vendidos especialmente por la compañía Merck con el nombre Matte blue (17433) (Microna), los nácares blancos con un tinte plateado vendidos especialmente por la compañía Merck con el nombre Xirona Silver, y los nácares dorados-verdosos-rosados-anaranjados vendidos especialmente por la compañía Merck con el nombre Indian summer (Xirona), y sus mezclas.

50 Según una variante de la realización, una composición de la invención puede comprender como pigmentos un pigmento escogido de dióxido de titanio, pigmentos a base de dióxido de titanio y óxido de hierro, o pigmentos a base de dióxido de titanio, por ejemplo sercicita/óxido de hierro marrón/dióxido de titanio/sílice, o mica natural revestida con óxido de titanio, y sus mezclas.

Una composición según la invención puede comprender también al menos una materia colorante diferente de los pigmentos como se definen anteriormente.

55 Tal materia colorante se puede escoger de materias colorantes orgánicas o inorgánicas, liposolubles o solubles en agua, y materiales con un efecto óptico específico, y sus mezclas.

De este modo, una composición cosmética según la invención también puede comprender colorantes solubles en

agua o liposolubles. Los colorantes liposolubles son, por ejemplo, Rojo Sudan, DC Rojo 17, DC Verde 6, β -caroteno, Marrón Sudan, DC Amarillo 11, DC Violeta 2, DC Naranja 5 y amarillo de quinolina. Los colorantes solubles en agua son, por ejemplo, zumo de remolacha roja o azul de metileno.

5 Una composición cosmética según la invención también puede contener al menos un material con un efecto óptico específico.

Este efecto es diferente de un simple efecto de tono convencional, es decir, un efecto unificado y estabilizado según se produce por las materias colorantes estándar, por ejemplo pigmentos monocromáticos. Para los fines de la invención, el término "estabilizado" significa que carece de un efecto de variabilidad del color como una función del ángulo de observación o, como alternativa, en respuesta a un cambio de temperatura.

10 Por ejemplo, este material se puede escoger de partículas con un tinte metálico, agentes colorantes goniocromáticos, pigmentos difractantes, agentes termocromáticos, abrillantadores ópticos, y también fibras, especialmente fibras de interferencia.

Las partículas con un tinte metálico que se pueden usar en la invención se escogen en particular de:

- partículas de al menos un metal y/o de al menos un derivado de metal,
- 15 - partículas que comprenden un sustrato orgánico o mineral mono-material o multi-material, al menos parcialmente revestido con al menos un revestimiento con un tinte metálico que comprende al menos un metal y/o al menos un derivado de metal, y
- mezclas de las mencionadas partículas.

20 Entre los metales que pueden estar presentes en las mencionadas partículas, se puede hacer mención, por ejemplo, de Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr, Mo, Ti, Zr, Pt, Va, Rb, W, Zn, Ge, Te y Se, y mezclas y aleaciones de los mismos. Son metales preferidos Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo y Cr, y mezclas o aleaciones de los mismos (por ejemplo bronce y latones).

La expresión "derivados de metal" pretende representar compuestos derivados de metales, especialmente óxidos, fluoruros, cloruros y sulfuros.

25 Como ilustraciones de estas partículas, se puede hacer mención de partículas de aluminio, tales como las vendidas con los nombres Starbrite 1200 EAC® por la compañía Siberline, y Metalure® por la compañía Eckart.

También se puede hacer mención de polvos de cobre metálico o mezclas de aleaciones tales como la referencia 2844 vendida por la compañía Radium Bronze, pigmentos metálicos tales como aluminio o bronce, tales como los vendidos con el nombre Rotosafe 700 de la compañía Eckart, las partículas de aluminio revestidas de sílice vendidas con el nombre Visionaire Bright Silver de la compañía Eckart, y las partículas de aleación metálica, por ejemplo los polvos de bronce (aleación de cobre y cinc) revestidos de sílice vendidos con el nombre Visionaire Bright Natural Gold de la compañía Eckart.

También pueden ser partículas que comprenden un sustrato vítreo, tales como las vendidas por la compañía Nippon Sheet Glass con el nombre Microglass Metashine.

35 El agente colorante goniocromático se puede escoger, por ejemplo de estructuras de interferencia de múltiples capas y agentes colorantes de cristales líquidos.

Los ejemplos de estructuras de interferencia de múltiples capas simétricas que se pueden usar en las composiciones preparadas según la invención son, por ejemplo, las siguientes estructuras: Al/SiO₂/Al/SiO₂/Al, vendiéndose los pigmentos que tienen esta estructura por la compañía Dupont de Nemours; Cr/MgF₂/Al/MgF₂/Cr, vendiéndose los pigmentos que tienen esta estructura con el nombre Chromaflair por la compañía Flex; MoS₂/SiO₂/Al/SiO₂/MoS₂; Fe₂O₃/SiO₂/Al/SiO₂/Fe₂O₃, y Fe₂O₃/SiO₂/Fe₂O₃/SiO₂/Fe₂O₃, vendiéndose los pigmentos que tienen estas estructuras con el nombre Sicopearl por la compañía BASF; MoS₂/SiO₂/óxido de mica/SiO₂/MoS₂; Fe₂O₃/SiO₂/óxido de mica/SiO₂/Fe₂O₃; TiO₂/SiO₂/TiO₂ y TiO₂/Al₂O₃/TiO₂; SnO/TiO₂/SiO₂/TiO₂/SnO; Fe₂O₃/SiO₂/Fe₂O₃; SnO/mica/TiO₂/SiO₂/TiO₂/mica/SnO, vendiéndose los pigmentos que tienen estas estructuras con el nombre Xirona por la compañía Merck (Darmstadt). A título de ejemplo, estos pigmentos pueden ser los pigmentos de estructura de sílice/óxido de titanio/óxido de estaño vendidos con el nombre Xirona Magic por la compañía Merck, los pigmentos de estructura de sílice/óxido de hierro marrón vendidos con el nombre Xirona Indian Summer por la compañía Merck, y los pigmentos de estructura de sílice/óxido de titanio/mica/óxido de estaño vendidos con el nombre Xirona Caribbean Blue por la compañía Merck. También se puede hacer mención de los pigmentos Infinite Colors de la compañía Shiseido. Dependiendo del grosor y de la naturaleza de las diversas capas, se obtienen efectos diferentes. De este modo, con la estructura Fe₂O₃/SiO₂/Al/SiO₂/Fe₂O₃, el color cambia de verde dorado a rojo gris para capas de SiO₂ de 320 a 350 nm; de rojo a dorado para capas de SiO₂ de 380 a 400 nm; de violeta a verde para capas de SiO₂ de 410 a 420 nm; de cobre a rojo para capas de SiO₂ de 430 a 440 nm.

Los ejemplos de pigmentos con una estructura de múltiples capas polimérica que se pueden mencionar incluyen

aquellos vendidos por la compañía 3M con el nombre Color Glitter.

Ejemplos de partículas goniocromáticas de cristal líquido que se pueden usar incluyen aquellas vendidas por la compañía Chenix, y también el producto vendido con el nombre Helicone® HC por la compañía Wacker.

- 5 Las materias colorantes, en particular los pigmentos tratados con un agente hidrófobo, pueden estar presentes en la composición en un contenido que oscila de 0,1% a 50% en peso, preferiblemente que oscila de 0,5% a 30% en peso, y preferentemente que oscila de 1% a 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

Fase grasa líquida

Según una realización preferida, la composición comprende una fase grasa líquida que comprende al menos un aceite.

- 10 El término "aceite" significa un compuesto no acuoso, que es líquido a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (760 mmHg).

Aceite volátil

La composición según la invención puede comprender al menos un aceite volátil.

- 15 Para los fines de la invención, un aceite volátil tiene, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (760 mmHg), una presión de vapor que oscila de 0,2 mmHg a 300 mmHg (2,66 Pa a 40000 Pa), y todavía mejor que oscila de 0,1 a 90 mmHg (13 Pa a 12000 Pa). Los aceites no volátiles corresponden entonces a una presión de vapor por debajo de 0,02 mmHg (2,66 Pa) y todavía mejor por debajo de 10^{-3} mmHg (0,13 Pa).

El aceite volátil puede ser un aceite de silicona, un aceite a base de hidrocarbano o un fluoroaceite.

a. Aceite de silicona

- 20 Según una variante de la invención, la fase grasa líquida comprende al menos un aceite de silicona volátil.

La expresión "aceite de silicona" significa un aceite que comprende al menos un átomo de silicio, especialmente que comprende grupos Si-O.

- 25 El aceite de silicona volátil que se puede usar en la invención se puede escoger de aceites de silicona con un punto de inflamación que oscila de 40°C a 150°C, preferiblemente con un punto de inflamación mayor que 55°C y menor o igual a 105°C, y preferentemente que oscila de 65°C a 95°C. El punto de inflamación se mide en particular según el estándar ISO 3679.

El aceite de silicona volátil se puede escoger de aceites de silicona lineal o cíclica, tales como polidimetilsiloxanos (PDMS) lineales o cíclicos que contienen de 3 a 7 átomos de silicio.

- 30 Ejemplos de tales aceites que se pueden mencionar incluyen octil trimeticona, hexil trimeticona, decametilciclopentasiloxano (ciclopentasiloxano o D5), octametilciclotetrasiloxano (ciclotetradimetilsiloxano o D4), dodecametilciclohexasiloxano (D6), decametiltetrasiloxano (L4), KF 96 A de Shin-Etsu, y polidimetilsiloxanos tales como los vendidos con las referencias DC 200 (1.5 cSt), DC 200 (5 cSt) y DC 200 (3 cSt) por Dow Corning.

b. Aceite a base de hidrocarbano

- 35 Según una variante de la invención, la fase grasa líquida comprende al menos un aceite volátil a base de hidrocarbano.

La expresión "aceite a base de hidrocarbano" significa un aceite formado esencialmente por, e incluso constituido por, átomos de carbono e hidrógeno, y opcionalmente átomos de oxígeno y nitrógeno, y que no contiene ningún átomo de silicio o de flúor. Puede contener grupos alcohol, éster, éter, ácido carboxílico, amina y/o amida.

- 40 Los aceites volátiles a base de hidrocarbano (también conocidos como disolventes) se pueden escoger de aceites a base de hidrocarbano que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, especialmente alcanos de C8-C16 ramificados tales como isoalcanos de C8-C16 de origen de petróleo (también conocidos como isoparafinas), por ejemplo isododecano (también conocido como 2,2,4,4,6-pentametilheptano), isodecano, isohexadecano y, por ejemplo, los aceites vendidos con los nombres Isopar y Permethyl, ésteres de C8-C16 ramificados y neopentanoato de isohexilo, y sus mezclas. También se pueden usar otros aceites volátiles a base de hidrocarbano, por ejemplo destilados del petróleo, especialmente los vendidos con el nombre Shell Solt por la compañía Shell. Preferiblemente, el disolvente volátil se escoge de aceites volátiles a base de hidrocarbano que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, y sus mezclas.

- 50 Como otros disolventes (aceites) volátiles a base de hidrocarbano que se pueden usar en la composición según la invención, también se puede hacer mención de cetonas que son líquidas a temperatura ambiente, tales como metil etil cetona o acetona; ésteres de cadena corta (que contienen en total de 3 a 8 átomos de carbono), tales como

acetato de etilo, acetato de metilo, acetato propilo de o acetato de n-butilo; éteres que son líquidos a temperatura ambiente, tales como éter dietílico, éter dimetilico o éter diclorodietílico; alcoholes y especialmente monoalcoholes inferiores lineales o ramificados que contienen de 2 a 5 átomos de carbono, tales como etanol, isopropanol o n-propanol.

- 5 Preferiblemente, la composición tiene un contenido de aceite volátil mayor que 5% en peso, preferiblemente que oscila de 5% a 50% en peso, y todavía mejor que oscila de 10% a 35% en peso con respecto al peso total de la composición.

Según una realización preferida, el aceite volátil tiene un punto de inflamación mayor que 65°C, y todavía mejor mayor que 80°C. Un ejemplo de tal aceite volátil que se puede mencionar es isohexadecano.

10 Aceites no volátiles

La composición según la invención puede comprender al menos un aceite no volátil. Este aceite se puede escoger en particular de aceites no volátiles a base de hidrocarburos y/o aceites de silicona y/o fluoroaceites, y preferiblemente de aceites a base de hidrocarburos.

- 15 La expresión "aceite no volátil" significa un aceite que permanece sobre la piel o la fibra queratínica, más especialmente sobre materiales queratínicos, a temperatura ambiente y a presión atmosférica, durante al menos varias horas, y que tiene especialmente una presión de vapor menor que 10^{-3} mmHg (0,13 Pa). Un aceite no volátil también se puede definir por tener una velocidad de evaporación de manera que, en las condiciones definidas previamente, la cantidad evaporada después de 30 minutos es menor que 0,07 mg/cm².

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

- 20 Los aceites no volátiles a base de hidrocarburos que se pueden mencionar especialmente incluyen:

- aceites a base de hidrocarburos de origen vegetal tales como triglicéridos formados a partir de ésteres de glicerol con ácidos grasos, ácidos grasos los cuales pueden tener longitudes de cadena que oscilan de C₄ a C₂₄, siendo estas cadenas posiblemente lineales o ramificadas, y saturadas o insaturadas, por ejemplo triglicéridos del ácido heptanoico u octanoico; estos aceites son especialmente aceite de germen de trigo, 25 aceite de girasol, aceite de semilla de uva, aceite de semilla de sésamo, aceite de maíz, aceite de albaricoque, aceite de ricino, aceite de carite, aceite de aguacate, aceite de oliva, aceite de haba de soja, aceite de almendras dulces, aceite de palma, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de nuez, aceite de macadamiza, aceite de joroba, aceite de alfalfa, aceite de amapola, aceite de calabaza, aceite de sésamo, aceite de médula, aceite de colza, aceite de grosella negra, aceite de onagra vespertina, aceite de 30 mijo, aceite de cebada, aceite de quinoa, aceite de centeno, aceite de alazor, aceite de nuez de bancul, aceite de flor de la pasión o aceite de rosa de almizcle; o como alternativa, triglicéridos de ácido caprílico/cáprico, por ejemplo los vendidos por la compañía Stearineries Dubois o los vendidos con los nombres Miglyol 810®, 812® y 818® por la compañía Dynamit Nobel,
- éteres sintéticos;
- 35 - hidrocarburos lineales o ramificados de origen mineral o sintético, tales como parafina líquida o sus derivados, vaselina, poliisobuteno hidrogenado tal como Parleam® vendido por la compañía Nippon Oil Fats, escualano, polibutilenos tales como Indopol H-100 (de masa molar o MW = 965 g/mol), Indopol H-300 (MW = 1340 g/mol) o Indopol H-1500 (MW = 2160 g/mol) vendidos o fabricados por la compañía Amoco, poliisobutilenos hidrogenados tales como Panalane H-300 E vendido o fabricado por Amoco (MW = 1340 40 g/mol), Viseal 20000 vendido o fabricado por la compañía Syntea (MW = 6000 g/mol), y Rewopal PIB 1000 vendido o fabricado por la compañía Witco (MW = 1000 g/mol), polidecenos y polidecenos hidrogenados tales como: Puresyn 10 (MW = 723 g/mol) y Puresyn 150 (MW = 9200 g/mol) vendidos o fabricados por la compañía Mobil Chemicals, y sus mezclas;
- 45 - ésteres de ácidos grasos, en particular de 4 a 22 átomos de carbono, y especialmente de ácido octanoico, ácido heptanoico, ácido lanólico, ácido oleico, ácido láurico o ácido esteárico, por ejemplo dioctanoato de propilenglicol, monoisoestearato de propilenglicol, diisoestearato de poli-2-glicerilo o diheptanoato de neopentilglicol,
- ésteres sintéticos, por ejemplo los aceites de fórmula R₁COOR₂ en la que R₁ representa un resto ácido graso 50 lineal o ramificado que comprende de 1 a 40 átomos de carbono, y R₂ representa una cadena a base de hidrocarburo, que está especialmente ramificada, que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, con la condición de que R₁ + R₂ ≥ 11, por ejemplo aceite de purcelina (octanoato de cetosteárico), isononanoato de isononilo, benzoatos de alquilo de C₁₂ a C₁₅, palmitato de 2-etilhexilo, estearato de 2-octildodecilo, erucato de 2-octildodecilo, isoestearato de isoestearilo, benzoato de 2-octildodecilo, octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alcoholes o polialcoholes, miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, estearato de butilo, 55 laurato de hexilo, palmitato de 2-etilhexilo, laurato de 2-hexildecilo, palmitato de 2-octildecilo, miristato de 2-octildodecilo o neopentanoato de isodecilo;

- ésteres hidroxilados, por ejemplo lactato de isoestearilo, hidroxiestearato de octilo, hidroxiestearato de octildodecilo, malato de diisoestearilo, citrato de triisocetilo, triisoestearato de glicerilo o de diglicerilo; diisononanoato de dietilenglicol; y
- 5 - ésteres de pentaeritritol, tales como tetraquis(2-decil)tetradecanoato de pentaeritritilo (MW = 1538 g/mol), tetraisoestearato de pentaeritritilo (MW = 1202 g/mol) y tetraisononanoato de pentaeritritilo (MW = 697 g/mol);
- ésteres de ácidos aromáticos y de alcoholes que comprenden 4 a 22 átomos de carbono, especialmente trimelitato de tridecilo;
- un poliéster que resulta de la esterificación de al menos un triglicérido de ácido carboxílico hidroxilado con un ácido monocarboxílico alifático y con un ácido dicarboxílico alifático, que está opcionalmente insaturado, tal como el aceite de ricino de ácido succínico y de ácido isoesteárico vendido con la referencia Zenigloss por Zenitech,
- 10 - ésteres de un dímero de diol y de un dímero de diácido de fórmula general $\text{HO-R}^1\text{-(OCO-R}^2\text{-COO-R}^1\text{)-}_n\text{-OH}$, en la que:
 - R¹ representa un dímero de diol obtenido mediante hidrogenación de diácido dilinoleico,
 - 15 R² representa un resto de diácido dilinoleico hidrogenado, y
 - h representa un número entero que oscila de 1 a 9,
 - especialmente los ésteres de diácidos dilinoleicos y de dímeros de dioles de dilinoleílo vendidos por la compañía Nippon Fine Chemical con los nombres Lusplan DD-DA5® y DD-DA7®,
- copolímeros de vinilpirrolidona/1-hexadeceno, por ejemplo vendidos con el nombre Antaron V-216 por la compañía ISP (MW = 7300 g/mol),
- 20 - alcoholes grasos que son líquidos a temperatura ambiente, con una cadena a base de carbonos ramificada y/o insaturada que contiene de 8 a 26 átomos de carbono, por ejemplo alcohol oleílico, alcohol linolenílico, alcohol linolenílico, alcohol isoestearílico o octildodecanol;
- ácidos grasos superiores de C₈-C₂₆ tales como ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico o ácido isoesteárico;
- 25 - y sus mezclas.

Los aceites de silicona no volátiles que se pueden usar en la composición según la invención pueden ser aceites de silicona tales como aceites de fenil silicona, por ejemplo trimetilsiloxifenil dimeticona vendida con la referencia Belsil PDM 1000 de la compañía Wacker (MW = 9000 g/mol) o 1,3,5-trimetil-1,1,3,5,5-pentafeniltrisiloxano, vendido por la compañía Dow Corning con la referencia PH-1555 HRI (nombre INCI: trimetil pentafenil trisiloxano), fenil trimeticonas (tales como la fenil trimeticona vendida con el nombre DC556 por Dow Corning), fenil dimeticonas, feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, difenil dimeticonas, difenilmetildifeniltrisiloxanos, poli-dimetilsiloxanos (PDMS) no volátiles, y polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que están colgando y/o que están en el extremo de una cadena de silicona, conteniendo cada uno de estos grupos de 2 a 24 átomos de carbono.

35 Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos un aceite de silicona, que es preferiblemente no volátil.

Preferiblemente, el aceite no volátil puede estar presente en un contenido que oscila de 0,1% a 60% en peso, especialmente que oscila de 0,5% a 50% en peso, y en particular que oscila de 1% a 40% en peso con respecto al peso total de la composición.

40 Además de los aceites descritos previamente, la fase grasa también puede comprender al menos una sustancia grasa que no es líquida a temperatura ambiente (25°C) y a presión atmosférica, conocida como sustancia grasa sólida, escogida de ceras y sustancias grasas pastosas.

Sustancias grasas sólidas

45 Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos una sustancia grasa sólida escogida de ceras y sustancias grasas pastosas, y una mezcla de las mismas.

Sustancias grasas pastosas

50 Para los fines de la presente invención, la expresión "sustancia grasa pastosa" (también conocida como pasta) significa un compuesto graso lipófilo con un cambio de estado sólido/líquido reversible, que presenta organización de cristal anisotrópico en el estado sólido, y que comprende una fracción líquida y una fracción sólida a una temperatura de 23°C.

En otras palabras, el punto de fusión de partida del compuesto pastoso puede ser menor que 23°C. La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 23°C puede representar 9% a 97% en peso del compuesto. Esta fracción líquida a 23°C representa preferiblemente entre 15% y 85%, y más preferiblemente entre 40% y 85% en peso.

- 5 Para los fines de la invención, el punto de fusión corresponde a la temperatura del pico más endotérmico observado en el análisis térmico (DSC), como se describe en el estándar ISO 11357-3; 1999. El punto de fusión de una pasta o cera se puede medir por medio de un calorímetro diferencial de barrido (DSC), por ejemplo el calorímetro vendido con el nombre MDSC 2920 por la compañía TA Instruments.

El protocolo de medida es el siguiente:

- 10 Una muestra de 5 mg de pasta o cera (dependiendo del caso) colocada en un crisol se somete a una primera elevación de temperatura que pasa de -20°C a 100°C, a una tasa de calentamiento de 10°C/minuto, después se enfría de 100°C a -20°C a una tasa de enfriamiento de 10°C/minuto, y finalmente se somete a una segunda elevación de temperatura que pasa de -20°C a 100°C a una tasa de calentamiento de 5°C/minuto. Durante la segunda elevación de la temperatura, se mide la variación en la diferencia entre la energía absorbida por el crisol vacío y el crisol que contiene la muestra de cera como una función de la temperatura.
- 15 El punto de fusión del compuesto es el valor de temperatura que corresponde a la parte superior del pico de la curva que representa la variación en la diferencia en energía absorbida como una función de la temperatura.

La fracción líquida en peso del compuesto pastoso a 23°C es igual a la relación de la entalpía de fusión consumida a 23°C a la entalpía de fusión del compuesto pastoso.

- 20 La entalpía de fusión del compuesto pastoso es la entalpía consumida por el compuesto a fin de pasar desde el estado sólido al estado líquido. Se dice que un compuesto pastoso está en el estado sólido cuando toda su masa está en forma sólida cristalina. Se dice que el compuesto pastoso está en el estado líquido cuando toda su masa está en forma líquida.

- 25 La entalpía de fusión del compuesto pastoso es igual al área bajo la curva del termograma obtenido mediante un calorímetro diferencial de barrido (DSC), tal como el calorímetro vendido con el nombre MDSC 2920 por la compañía TA Instruments, con una elevación de temperatura de 5 ó 10°C por minuto, según el estándar ISO 11357-3; 1999. La entalpía de fusión del compuesto pastoso es la cantidad de energía requerida para hacer que el compuesto pase desde el estado sólido al estado líquido. Se expresa en J/g.

- 30 La entalpía de fusión consumida a 23°C es la cantidad de energía absorbida por la muestra a fin de pasar desde el estado sólido al estado que presenta a 23°C formado a partir de una fracción líquida y una fracción sólida.

La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32°C representa preferiblemente de 30% a 100% en peso del compuesto, preferiblemente de 50% a 100%, más preferiblemente de 60% a 100% en peso del compuesto. Cuando la fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32°C es igual al 100%, la temperatura del final del intervalo de fusión del compuesto pastoso es menor o igual a 32°C.

- 35 La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32°C es igual a la relación de la entalpía de fusión consumida a 32°C a la entalpía de fusión del compuesto pastoso. La entalpía de fusión consumida a 32°C se calcula de la misma manera que la entalpía de fusión consumida a 23°C.

El compuesto pastoso se escoge preferiblemente de compuestos sintéticos y compuestos de origen vegetal. Un compuesto pastoso se puede obtener mediante síntesis partiendo de materiales de partida de origen vegetal.

- 40 El compuesto pastoso se escoge ventajosamente de:

- lanolina y sus derivados,
- éteres de poliol escogidos de éteres pentaeritritílicos de polialquilenglicoles, éteres de alquilo graso de azúcares, y sus mezclas, éter pentaeritritílico de polietilenglicol que comprende 5 unidades de oxietileno (5 OE) nombre CTFA: PEG-5 pentaeritritil éter), éter pentaeritritílico de propilenglicol que comprende 5 unidades oxipropilénicas (5 OP) (nombre CTFA: PPG-5 pentaeritritil éter), y sus mezclas, y más especialmente la mezcla PEG-5 pentaeritritil éter, PPG-5 pentaeritritil éter y aceite de haba de soja, vendida con el nombre Lanolide por la compañía Vevy, en cuya mezcla los constituyentes están en una relación en peso 46/46/8: 46% de PEG-5 pentaeritritil éter, 46% de PPG-5 pentaeritritil éter y 8% de aceite de haba de soja,
- compuestos de silicona poliméricos o no poliméricos,
- 50 - fluorocompuestos poliméricos o no poliméricos,
- polímeros vinílicos, especialmente:
 - homopolímeros y copolímeros de olefinas,

- homopolímeros y copolímeros diénicos hidrogenados,
- oligómeros de homopolímeros o copolímeros lineales o ramificados de (met)acrilatos de alquilo que contienen preferiblemente un grupo alquilo de C₈-C₃₀,
- 5 • oligómeros de homopolímeros y copolímeros de ésteres vinílicos que contienen grupos alquilo de C₈-C₃₀,
- copolímeros de vinilpirrolidona/eicoseno (nombre INCI: copolímero de VP/eicoseno), por ejemplo el producto vendido por la compañía ISP con el nombre Ganex V220F®,
- oligómeros de homopolímeros y copolímeros de éteres vinílicos que contienen grupos alquilo de C₈-C₃₀,
- 10 - poliéteres liposolubles que resultan de la polieterificación entre uno o más dioles de C₂-C₁₀₀, y preferiblemente C₂-C₅₀,
- ésteres,
- y/o sus mezclas.

El compuesto pastoso es preferiblemente un polímero, especialmente un polímero a base de hidrocarburo.

- 15 Entre los poliéteres liposolubles, se prefieren particularmente copolímeros de óxido de etileno y/o de óxido de propileno con óxidos de alquileo de una longitud de la cadena de C₆-C₃₀, más preferiblemente de manera que la relación en peso del óxido de etileno y/u óxido de propileno a los óxidos de alquileo en el copolímero es de 5/95 a 70/30. En esta familia, se hará mención especialmente de copolímeros tales que los óxidos de alquileo de cadena
- 20 larga están dispuestos en bloques con un peso molecular medio de 1000 a 10000, por ejemplo un copolímero de bloques de polioxietileno/polidodeciliglicol, tales como los éteres de dodecanodiol (22 moles) y de polietilenglicol (45 OE) vendidos con el nombre Eifacos ST9 por Akzo Nobel.

Entre los ésteres, se prefieren especialmente los siguientes:

- ésteres de un oligómero de glicerol, especialmente ésteres de diglicerol, en particular condensados de ácido adípico y de glicerol, para los cuales algunos de los grupos hidroxilo de los gliceroles han reaccionado con
- 25 una mezcla de ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido cáprico, ácido esteárico y ácido isoesteárico, y ácido 12-hidroxiesteárico, especialmente el producto vendido con el nombre Softisan 649 por la compañía Sasol,
- propionato de araquidilo vendido con el nombre Waxenol 801 por Alzo,
- ésteres de fitosterol,
- 30 - triglicéridos de ácidos grasos y sus derivados,
- ésteres de pentaeritritol,
- poliésteres no reticulados que resultan de la policondensación entre un ácido dicarboxílico o ácido policarboxílico de C₄-C₅₀ lineal o ramificado y un diol o poliol de C₂-C₅₀,
- ésteres alifáticos de un éster que resulta de la esterificación de un éster de ácido hidroxicarboxílico alifático con un ácido carboxílico alifático. Preferiblemente, el ácido carboxílico alifático comprende de 4 a 30, y preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono. Preferiblemente se escoge de ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico, ácido hexildecanoico, ácido heptadecanoico, ácido octadecanoico, ácido isoesteárico, ácido nonadecanoico,
- 35 ácido eicosanoico, ácido isoaraquídico, ácido octildodecanoico, ácido henoicosanoico y ácido docosanoico, y sus mezclas. El ácido carboxílico alifático está preferiblemente ramificado. El éster de ácido hidroxicarboxílico alifático deriva ventajosamente de un ácido carboxílico alifático hidroxilado que contiene de 2 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 34 átomos de carbono, y todavía mejor de 12 a 28 átomos de carbono, y de 1 a 20 grupos hidroxilo, preferiblemente de 1 a 10 grupos hidroxilo, y todavía mejor de 1 a 6 grupos hidroxilo.
- 40 El éster de ácido hidroxicarboxílico alifático se escoge de:
- 45 a) ésteres parciales o totales de ácidos monocarboxílicos alifáticos monohidroxilados lineales saturados;
- b) ésteres parciales o totales de ácidos monocarboxílicos alifáticos monohidroxilados insaturados;
- c) ésteres parciales o totales de ácidos policarboxílicos alifáticos monohidroxilados saturados;

d) ésteres parciales o totales de ácidos policarboxílicos alifáticos polihidroxiados saturados;

e) ésteres parciales o totales de polioles alifáticos de C₂ a C₁₆ que han reaccionado con un ácido monocarboxílico o policarboxílico alifático monohidroxiado o polihidroxiado,

y sus mezclas;

- 5 - ésteres de un dímero de diol y de un dímero de diácido, cuando están esterificados apropiadamente en su función o funciones alcohol o ácido libre con radicales ácido o alcohol, especialmente ésteres de dilinoleato de dímero; tales ésteres se pueden escoger especialmente de los ésteres que tienen la siguiente nomenclatura INCi: dimerdilinoato de bis-behenilo/isoestearilo/fitosterilo dimerdilinoato (Plandool G), dimerdilinoato de fitosterilo/isoesterilo/estearilo/behenilo (Plandool H o Plandool S), y sus mezclas;
- 10 - ésteres de colofonia hidrogenados, tales como dímeros de dilinoato de colofonia hidrogenada (Lusplan DD-DHR o DD-DHR de Nippon Fine Chemical);
- y sus mezclas.

Ventajosamente, el compuesto o compuestos pastosos representan preferiblemente 0,1% a 80%, todavía mejor de 0,5% a 60%, todavía mejor 1% a 30%, e incluso todavía mejor 1% a 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

Ceras:

Según una realización preferida, la composición según la invención comprende al menos una cera.

La cera bajo consideración en el contexto de la presente invención es generalmente un compuesto lipófilo que es sólido a temperatura ambiente (25°C), con un cambio de estado reversible sólido/líquido, que tiene un punto de fusión mayor o igual a 30°C, que puede ser hasta 200°C, y en particular hasta 120°C.

En particular, las ceras que son adecuadas para la invención pueden tener un punto de fusión mayor o igual a 45°C, y en particular mayor o igual a 55°C.

Las ceras que se pueden usar en las composiciones según la invención se escogen de ceras que son sólidas a temperatura ambiente, de origen animal, vegetal, mineral o sintético, y sus mezclas.

25 Como ilustraciones de ceras que son adecuadas para uso en la invención, se puede hacer mención especialmente de ceras a base de hidrocarburos, por ejemplo cera de abejas, cera de lanolina y ceras de insecto chino, cera de salvado de arroz, cera de carnauba, cera de candelilla, cera de ouricuri, cera de alfalfa, cera de bayas, cera de laca, cera de Japón y cera sumach; cera de montana, cera de naranja y cera de limón, ceras microcristalinas, parafinas y ozoquerita; ceras polietilénicas, las ceras obtenidas mediante síntesis de Fisher-Tropsch, y copolímeros céreos, y también sus ésteres.

También se puede hacer mención de las ceras obtenidas mediante hidrogenación catalítica de aceites animales o vegetales con cadenas grasas de C₈-C₃₂ lineales o ramificadas. Entre estos, se puede hacer mención especialmente de aceite de jojoba isomerizado, tal como el aceite de jojoba hidrogenado parcialmente trans-isomerizado fabricado o vendido por la compañía Desert Whale con la referencia Iso-jojoba-50®, aceite de girasol hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado, aceite de coco hidrogenado, aceite de lanolina hidrogenado, y el tetraestearato de bis(1,1,1-trimetilolpropano) vendido con el nombre Hest 2T-4S® por la compañía Heterene.

También se puede hacer mención de ceras de silicona (alquil C₃₀₋₄₅ dimeticona) y ceras fluoradas.

También es posible usar las ceras obtenidas mediante hidrogenación de aceite de ricino esterificado con alcohol cetílico, vendidas con los nombres Phytowax Ricin 16L64® y 22L73® por la compañía Sophim. Tales ceras se describen en la solicitud de patente FR-A-2.792.190.

Es posible usar un (hidroxiestearilo)estearato de alquilo de C₂₀-C₄₀ (comprendiendo el grupo alquilo de 20 a 40 átomos de carbono) como cera, solo o como una mezcla. Tal cera se vende especialmente con los nombres Kester Wax K 82 P®, Hydroxypolyester K 82 P® y Kester Wax K 80 P® por la compañía Koster Keunen.

45 Como microceras que se pueden usar en las composiciones según la invención, se puede hacer mención especialmente de microceras de carnauba, tales como el producto vendido con el nombre MicroCare 350® por la compañía Micro Powders, microceras sintéticas tales como el producto vendido con el nombre MicroEase 114S® por la compañía Micro Powders, microceras formadas por una mezcla de cera de carnauba y de cera polietileno, tales como las vendidas con los nombres MicroCare 300® y 310® por la compañía Micro Powders, microceras formadas por una mezcla de cera carnauba y cera sintética, tales como el producto vendido con el nombre MicroCare 325® por la compañía Micro Powders, microceras de polietileno tales como las vendidas con los nombres Micropoly 200®, 220®, 220L® y 250S® por la compañía Micro Powders, y microceras de politetrafluoroetileno, tales como las vendidas con los nombres Microslip 519® y 519 L® por la compañía Micro Powders.

La composición según la invención puede comprender un contenido de cera que oscila de 0,1% a 30% en peso, en particular de 0,5% a 20%, y más particularmente de 1% a 15% en peso con respecto al peso total de la composición.

Polímero adicional formador de películas

5 Además del copolímero descrito previamente, la composición puede comprender un polímero adicional, tal como un polímero formador de películas.

Según la presente invención, la expresión "polímero formador de películas" significa un polímero que es capaz de formar, por sí mismo o en presencia de un agente auxiliar formador de películas, un depósito continuo sobre un soporte, especialmente sobre materiales queratínicos.

10 Entre los polímeros formadores de películas que se pueden usar en la composición de la presente invención, se puede hacer mención de polímeros sintéticos, de tipo radicálico o de tipo policondensado, polímeros de origen natural, y sus mezclas. Los polímeros formadores de películas que se pueden mencionar en particular incluyen polímeros acrílicos, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliureas y polímeros a base de celulosa, por ejemplo nitrocelulosa.

15 El polímero se puede combinar con uno o más agentes auxiliares formadores de películas. Tal agente formador de películas se puede escoger de cualquier compuesto conocido por los expertos en la técnica como capaz de satisfacer la función deseada, y se puede escoger especialmente de plastificantes y coalescentes.

Agentes gelantes lipófilos

20 Según una realización, la composición según la invención puede comprender al menos un agente gelante. Los agentes gelantes que se pueden usar en las composiciones según la invención pueden ser agentes gelantes lipófilos orgánicos o minerales, poliméricos o moleculares.

Los agentes gelantes lipófilos minerales que se pueden mencionar incluyen arcillas opcionalmente modificadas, tales como hectoritas modificadas con un cloruro de amonio de C₁₀ a C₂₂, por ejemplo hectorita modificada con cloruro de diestearildimetilamonio, por ejemplo el producto vendido con el nombre Bentone 38V® por la compañía Elementis.

25 También se puede hacer mención de sílice pirolizada opcionalmente tratada en la superficie hidrófoba, con un tamaño de partículas menor que 1 µm. Específicamente, es posible modificar químicamente la superficie de la sílice, vía una reacción química que genera una reducción en el número de grupos silanoles presentes en la superficie de la sílice. Es posible especialmente sustituir grupos silanoles por grupos hidrófobos: entonces se obtiene una sílice hidrófoba. Los grupos hidrófobos pueden ser:

30 - grupos trimetilsiloxilo, que se obtienen especialmente tratando sílice pirolizada en presencia de hexametildisilazano. Las sílices así tratadas son conocidas como sililato de sílice según CTFA (8ª edición, 2000). Se venden, por ejemplo, con las referencias Aerosil R812® por la compañía Degussa y Cab-O-Sil TS-530® por la compañía Cabot,

35 - grupos dimetilsililoxi o polidimetilsiloxano, que se obtienen especialmente tratando sílice pirolizada en presencia de polidimetilsiloxano o dimetildiclorosilano. Las sílices así tratadas son conocidas como dimetilsililato de sílice según la CTFA (8ª edición, 2000). Se venden, por ejemplo, con las referencias Aerosil R972® y Aerosil R974® por la compañía Degussa, y Cab-O-Sil TS-610® y Cab-O-Sil TS-720® por la compañía Cabot.

40 Entre los agentes gelantes lipófilos que se pueden usar en las composiciones según la invención, también se puede hacer mención de ésteres de ácidos grasos de dextrina, tales como palmitatos de dextrina, especialmente los vendidos con los nombres Rheopearl TL® o Rheopearl KL® por la compañía Chiba Flour.

También es posible usar poliamidas de silicona del tipo poliorganosiloxano, tales como las descritas en los documentos US-A-5.874.069, US-A-5.919.441, US-A-6.051.216 y US-A-5.981.680.

Estos polímeros de silicona pueden pertenecer a las siguientes dos familias:

45 - poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, estando situados estos dos grupos en la cadena polimérica, y/o

- poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, estando situados estos dos grupos en injertos o ramificaciones.

Cargas:

50 La composición según la invención puede comprender al menos una carga.

Para los fines de la presente invención, el término “carga” representa partículas sólidas de cualquier forma, que están en una forma insoluble y dispersas en el medio de la composición, incluso a temperaturas que pueden ser hasta el punto de fusión de todas las sustancias grasas de la composición.

5 Generalmente, las cargas usadas según la invención son incoloras o blancas, a saber, no pigmentarias, es decir, no se usan para dar un color o sombra particular a la composición según la invención, incluso aunque su uso puede conducir inherentemente a tal resultado. Estas cargas sirven especialmente para modificar la reología o textura de la composición.

10 A este respecto, son diferentes de nácares, materiales pigmentarios orgánicos, por ejemplo negro de humo, pigmentos de tipo D&C, y lacas a base de carmín de cochinilla o a base de bario, estroncio, calcio o aluminio, y materiales pigmentarios inorgánicos, por ejemplo dióxido de titanio, óxido de circonio u óxido de cerio, y también óxidos de hierro (negro, amarillo o rojo), óxido de cromo, violeta de manganeso, azul ultramarino, hidrato de cromo y azul férrico, que se usan, ellos mismos, para dar una sombra y coloración a las composiciones que los incorporan.

Para los fines de la invención, tales compuestos no están cubiertos por la definición de cargas, que cubre así cargas no pigmentarias, que pueden ser orgánicas o inorgánicas.

15 Las cargas no pigmentarias usadas en las composiciones según la invención pueden ser de forma laminar, globular o esférica, de tipo fibra, o de cualquier forma intermedia entre estas formas definidas.

El tamaño de las partículas, es decir, su granulometría, se escoge para asegurar la buena dispersión de las cargas en la composición según la invención. La granulometría de las partículas se puede distribuir en el intervalo de 5 μm a 10 nm, y en particular de 10 μm a 10 nm.

20 Las cargas según la invención se pueden revestir o no en la superficie, en particular se pueden tratar superficialmente con siliconas, aminoácidos, fluoroderivados o cualquier otra sustancia que promueva la dispersión y compatibilidad de la carga en la composición.

Cargas minerales

Para los fines de la presente invención, los términos “mineral” e “inorgánico” se usan intercambiamente.

25 Entre las cargas minerales no pigmentarias que se pueden usar en las composiciones según la invención, se puede hacer mención de talco, mica, sílice, perlita, que está especialmente disponible de forma comercial de la compañía World Minerals Europe con los nombres Perlite P1430, Perlite P2550 o Perlite P204, caolín, carbonato de calcio precipitado, carbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de magnesio, hidroxapatita, nitruro de boro, microesferas de sílice huecas (Silica Beads® de Maprecos), y microcápsulas de vidrio o cerámicas, y sus mezclas.

30 Según una realización, la composición cosmética según la invención comprende al menos una carga mineral no pigmentaria escogida del grupo que comprende caolín, talco, sílice, perlita y arcilla, y sus mezclas.

Cargas orgánicas

35 Entre las cargas orgánicas que se pueden mencionar están polvo de poliamida (Orgasol® Nylon® de Atochem), polvo de poli- β -alanina y polvo de polietileno, lauroil-lisina, almidón, polvos de polímero de tetrafluoroetileno (Teflon®), microesferas poliméricas huecas tales como aquellas de policloruro de vinilideno/acrilonitrilo, por ejemplo Expancel® (Nobel Industrie), o de copolímero de ácido acrílico (tal como Polytrap (Dow Corning)), copolímeros de acrilato, PMMA, estearato de oligómero de ácido 12-hidroxiesteárico y microperlas de resina de silicona (por ejemplo Tospearls® de Toshiba), carbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de magnesio, y jabones metálicos derivados de ácidos carboxílicos orgánicos que contienen de 8 a 22 átomos de carbono, y preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo estearato de cinc, estearato de magnesio, estearato de litio, laurato de cinc o miristato de magnesio, y sus mezclas.

Para los fines de la presente invención, las cargas orgánicas son diferentes de los pigmentos.

45 También pueden ser partículas que comprenden un copolímero, comprendiendo el mencionado copolímero trimetilol hexil lactona. En particular, puede ser un copolímero de diisocianato de hexametileno/trimetilol hexil lactona. Tales partículas están especialmente disponibles en el comercio, por ejemplo con el nombre Plastic Powder D-400® o Plastic Powder D-800® de la compañía Toshiiki.

Según una realización, una composición de la invención puede comprender al menos una carga escogida de talco, sílice, almidón, arcilla, caolín y perlita, y sus mezclas.

50 Se pueden usar uno o más dispersantes, cuando sea apropiado, para proteger las cargas o partículas dispersas frente a la agregación o a la floculación. Se pueden añadir independientemente de las cargas o partículas sólidas, o en forma de una dispersión coloidal de partículas.

La concentración de dispersantes se escoge para obtener una dispersión satisfactoria de las partículas sólidas (sin

floculación).

Este dispersante puede ser un tensioactivo, un oligómero, un polímero, o una mezcla de varios de los mismos, que posee una o más funcionalidades con fuerte afinidad por la superficie de las partículas a dispersar. En particular, se usan ésteres de poli(ácido 12-hidroxiesteárico), tal como estearato de poli(ácido 12-hidroxiesteárico) con un peso molecular de alrededor de 750 g/mol, tal como el producto vendido con el nombre Solsperse 21000® por la compañía Avecia, ésteres de poli(ácido 12-hidroxiesteárico) con polioles tales como glicerol o diglicerol, tales como dipolihiidroxiesterato de poliglicerilo-2 (nombre CTFA) vendido con la referencia Dehymuls PGPH® por la compañía Henkel (o poli(12-hidroxiestearato de diglicerilo)), o alternativamente poli(ácido 12-hidroxiesteárico), tal como el producto vendido con la referencia Arlacel P100 por la compañía Uniqema, y sus mezclas.

Como otros dispersantes que se pueden usar en la composición de la invención, se puede hacer mención de derivados de amonio cuaternario de ácidos grasos policondensados, por ejemplo Solsperse 17000® vendido por la compañía Avecia, y mezclas de polidimetilsiloxano/oxipropileno tales como las vendidas por la compañía Dow Corning con las referencias DC2-5185 y DC2-5225 C.

Ingredientes cosméticos habituales adicionales

La composición según la invención también puede comprender cualquier ingrediente cosmético habitual, que se puede escoger especialmente de polímeros formadores de películas, antioxidantes, fragancias, agentes conservantes, neutralizantes, tensioactivos, protectores solares, vitaminas, humectantes, compuestos autobronceadores, agentes activos contra arrugas, emolientes, agentes activos hidrófilos o lipófilos, depuradores de radicales libres, desodorantes, sequestrantes, agentes formadores de películas, y polímeros semicristalinos, y sus mezclas.

No es necesario decir que una persona experta en la técnica tendrá cuidado a la hora de seleccionar los ingredientes adicionales opcionales y/o sus cantidades, de manera que las propiedades ventajosas de la composición según la invención no se vean afectadas adversamente, o no sustancialmente, por la adición pretendida.

Las composiciones según la invención pueden estar en cualquier forma aceptable habitual para una composición cosmética. De este modo, pueden estar en forma de una suspensión o una dispersión, especialmente de aceite en agua, por medio de vesículas; una disolución orgánica u oleosa opcionalmente espesada o incluso gelificada; una emulsión de aceite en agua, de agua en aceite, o emulsión múltiple; un gel o un mus; un gel oleoso o emulsionado; una dispersión de vesículas, especialmente vesículas de lípidos; una loción bifásica o de múltiples fases; una pulverización; una loción, una crema, una pomada, una pasta blanda, un ungüento, un molde sólido o especialmente moldeada como una barrita o en una cápsula, o un sólido compactado.

Una persona experta en la técnica puede seleccionar la forma galénica apropiada, y también el método para prepararla, en base a su conocimiento general, teniendo en cuenta en primer lugar la naturaleza de los constituyentes usados, especialmente su solubilidad en el soporte, y en segundo lugar el uso pretendido de la composición.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende menos de 3%, y todavía mejor menos de 1% en peso de agua con respecto al peso total de la composición. Incluso más preferiblemente, la composición es totalmente anhidra. El término "anhidra" significa especialmente que el agua preferiblemente no se añade de forma deliberada a la composición, pero puede estar presente en cantidades en trazas en los diversos compuestos usados en la composición.

Según una realización preferida, la composición según la invención es una barra de labios.

Según una realización preferida, la composición según la invención está en forma líquida a 25°C, tal como un brillo de labios.

Según otra realización, la composición está en forma sólida a 25°C, en el caso de una barra de labios, puede ser una barrita de barra de labios o un molde de barra de labios en una cápsula, por ejemplo.

El término "sólido" se refiere a una composición cuya dureza, medida según el siguiente protocolo, es mayor o igual a 30 Nm⁻¹ a una temperatura de 20°C y a presión atmosférica (760 mmHg).

Protocolo para medir la dureza:

La dureza de la composición se mide según el siguiente protocolo:

La barra de la barra de labios se almacena a 20°C durante 24 horas antes de medir la dureza.

La dureza se puede medir a 20°C vía el método de "cortador de hilo de queso", que consiste en cortar transversalmente una varita de producto, que es preferiblemente un cilindro circular, por medio de un hilo rígido de volframio de 250 μm de diámetro, moviendo el hilo con respecto a la barra a una velocidad de 100 mm/minuto.

La dureza de las muestras de composiciones de la invención, expresada en Nm^{-1} , se mide usando una máquina de ensayo de tracción DFGHS2 de la compañía Indelco-Chatillon.

5 La medida se repite tres veces y después se promedia. El promedio de los tres valores leídos usando la máquina de ensayo de tracción mencionada anteriormente, representado Y, se da en gramos. Este promedio se convierte en newtons y después se divide entre L, que representa la distancia más larga a través de la que pasa el alambre. En el caso de una varita cilíndrica, L es igual al diámetro (en metros).

La dureza se convierte en Nm^{-1} mediante la ecuación a continuación:

$$(Y \times 10^{-3} \times 9,8)/L$$

10 Para una medida a una temperatura diferente, la barra se almacena durante 24 horas a esta nueva temperatura antes de la medición.

Las composiciones según la invención se pueden usar para cuidar o maquillar materiales queratínicos tales como la piel, las pestañas, las cejas, las uñas o los labios, y más particularmente para maquillar los labios, las pestañas y/o la cara.

15 De este modo, pueden estar en forma de un producto de cuidado y/o de maquillaje para la piel corporal o facial, los labios, las pestañas, las cejas o las uñas; un producto antisolar o autobronceador; ventajosamente pueden estar en forma de una composición de maquillaje, especialmente una máscara, un delineador de ojos, una barra de labios, un brillo de labios, un polvo facial, una sombra de ojos, una base, un barniz para las uñas o un producto para el cuidado de las uñas.

20 Un objeto de la invención es también un procedimiento cosmético para tratar materiales queratínicos, especialmente piel corporal o facial, los labios, las uñas y/o las pestañas, que comprende la aplicación a los mencionados materiales de una composición cosmética como se define previamente.

Este procedimiento según la invención permite especialmente que los mencionados materiales queratínicos, en particular los labios y/o las uñas, se puedan cuidar o maquillar, aplicando una composición, especialmente una barra de labios, un brillo de labios, un producto para el cuidado de las uñas o un barniz para las uñas según la invención.

25 La invención se ilustra con mayor detalle en los siguientes ejemplos de preparación.

Ejemplo 1:

Ejemplo 1: Preparación de un copolímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de isobutilo/ácido acrílico)

30 Se colocan 300 g de isododecano en un reactor de 1 litro, y entonces la temperatura se incrementa para pasar desde la temperatura ambiente (25°C) hasta 90°C a lo largo de 1 hora.

Entonces se añaden, a 90°C durante 1 hora, 105 g de metacrilato de isobornilo, 105 g de acrilato de isobornilo y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoil-peroxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

La mezcla se mantiene a 90°C durante 1 hora 30 minutos.

35 Entonces se añade a la mezcla anterior, todavía a 90°C y durante 30 minutos, 75 g de acrilato de isobutilo, 15 g de ácido acrílico y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoil-peroxi)-2,5-dimetilhexano.

La mezcla se mantiene a 90°C durante 3 horas, y entonces el conjunto se enfría.

Se obtiene una disolución con un contenido de material activo del 50% de copolímero en isododecano.

40 Se obtiene un copolímero que comprende un primer bloque de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo) con una Tg de 128°C, un segundo bloque de poli(acrilato de isobutilo/ácido acrílico) con una Tg de -9°C, y un bloque intermedio, que es un copolímero aleatorio de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de isobutilo/ácido acrílico.

La Tg del copolímero es 74°C.

Estos son valores Tg teóricos calculados por la ley de Fox.

Ejemplo 2: Preparación de las resinas de siloxano

45 Se usan las siguientes resinas:

Resina MQ = una resina MQ de fórmula $M_{0,43}Q_{0,57}$ y de $M_n = 3230$ disuelta en xileno hasta una proporción de 70,8% en peso de sólidos. La resina MQ se fabricó según las técnicas descritas por Daudt en la patente US

2.676.182.

Resina T propilo = una resina de propil silsesquioxano a 74,8% en peso en tolueno. La resina de propil silsesquioxano se obtuvo mediante hidrólisis de propiltriclorosilano.

Preparación de las resinas MQT^{Pr}

- 5 Una resina MQ, una resina T propilo, xileno y KOH 1M en agua, en las proporciones presentadas en la Tabla 1, se introducen en un matraz de 3 bocas equipado con un agitador, una sonda de temperatura y un aparato Dean-Stark montado con un condensador. El xileno se introduce previamente en el aparato Dean-Stark para asegurar el mantenimiento del nivel de sólidos de 50% en el reactor. La mezcla en el reactor se pone a reflujo (entre 100 y 140°C) durante al menos 3 horas. Cualquier agua formada en la mezcla de reacción se elimina continuamente y es atrapada en forma de un azeótropo en el aparato Dean-Stark. Tras poner a reflujo durante 3 horas, el agua se elimina del aparato, y el calentamiento se continúa durante otros 30 minutos. Tras enfriar la mezcla, se añade un exceso de ácido acético para neutralizar el KOH en la mezcla. La mezcla se filtra entonces para eliminar las sales formadas, haciéndola pasar a través de un filtro a presión. El intercambio de disolventes se lleva a cabo calentando la mezcla en un evaporador giratorio a vacío. Tras eliminar la mayoría del xileno, se añade decametilciclopentasiloxano (o isododecano) mientras se continúa eliminando cualquier disolvente aromático residual. Las estructuras de las resinas siloxánicas resultantes se caracterizan mediante RMN ²⁹Si y GPC, y los resultados se resumen en la Tabla 2 más abajo.

Tabla 1

Ejemplo n°	Relación másica de resinas MQ/T ^{Pr} añadidas	% en peso de resina MQ	% en peso de resina T propilo	% en peso de xileno	% en peso de KOH 1M	% en peso de ácido acético
1-a	(85:15)	59,4	10,5	29,1	0,9	0,2
1-b	(50:50)	34,9	34,8	29,1	0,9	0,2
1-c	(30:70)	20,9	48,8	29,2	0,9	0,2
1-d	(95:5)	67,1	3,5	28,3	0,9	0,2
1-e	(100:0)	69,3	0	28,8	0,9	0,2

20

Tabla 2

Ejemplo n°	Estructura de resina según caracterización mediante RMN	% en peso de OH	Mn	Mw	Mw/Mn
resina MQ	M ^{0,43} Q ^{0,57}		3230	1516	4,7
resina T propilo	T ^{Pr} _{1,0}	7,0	3470	11400	3,3
1-a	M _{0,374} Q _{0,529} :TPR _{0,097}	1,4	5880	271000	46,1
1-b	M _{0,248} Q _{0,341} :TPR _{0,412}	2,1	6640	3860000	581,3
1-c	M _{0,162} Q _{0,217} :TPR _{0,621}	1,5	7600	25300000	3329
1-d	M _{0,419} Q _{0,5485} :TPR _{0,03}	1,5			
1-e	MQ	1,7	5200	28900	5,6

Ejemplos 3 a 5: Barras de labios líquidas

Se prepararon las siguientes composiciones líquidas para barra de labios:

Compuesto	Composición 3 según la invención (% en peso)	Composición 4 según la invención (% en peso)	Composición 5 según la invención (% en peso)
Compuesto supramolecular preparado a partir de Jarcol 16 (51,7% en una mezcla 90/10 de isododecano/etanol) (Compuesto supramolecular nº 9 preparado anteriormente)	80	80	80
Pentaeritritol 20/ácido benzoico 4/ácido isoesteárico 56/ácido isoftálico 20 (según se prepara en el Ejemplo 2 del documento EP-A-1 870 082)	19		
Copolímero acrílico como una dispersión en isododecano con copolímero de estireno/isopreno (Kraton G1701) (MEXOMER PAP de Chimex)		19	
Poli(metacrilato de isobornilo-co-acrilato de isobornilo-co-acrilato de isobutilo-co-ácido acrílico) a 50% de material activo en 50% de isododecano, como se prepara según el Ejemplo 1 anterior			19
Rojo 7 (Unipure Red LC 3079 OR de LCW (Sensient))	1	1	1
Total:	100	100	100

Protocolo de preparación:

En la primera etapa, los pigmentos se muelen en un molino de tres rodillos en parte de la fase oleosa.

- 5 El resto de los ingredientes liposolubles se mezclan entonces juntos a una temperatura de alrededor de 50°C (por encima del punto de fusión de las sustancias grasas sólidas (pasta o cera) presentes en la composición) con agitación usando una mezcladora Rayneri.

El material molido se añade entonces a la mezcla y se agita a conciencia hasta la homogeneización. El fluido se deja enfriar entonces hasta la temperatura ambiente y se acondiciona en una bolsa calefactora con un aplicador.

- 10 Las diversas composiciones obtenidas son homogéneas.

Tras aplicar las composiciones a los labios, se observan los siguientes resultados:

- Para la composición 3 que comprende un policondensado, el depósito formado es brillante, no se transfiere y es apenas pegajoso.
- 15 - Para la composición 4 que comprende una dispersión no acuosa, el depósito formado es brillante y no pegajoso.
- Para la composición 5 que comprende un copolímero etilénico de bloques, el depósito formado es brillante y no pegajoso.

Ejemplos 6 y 7: Barras de labios líquidas

Se prepararon las siguientes composiciones líquidas de barras de labios, que contienen una resina de silicona:

Compuesto	Composición 6 según la invención (% en peso)	Composición 7 según la invención (% en peso)
Compuesto supramolecular preparado a partir de Jarcol 16 (51,7% en una mezcla 90/10 de isododecano/etanol) (Compuesto supramolecular nº 9 preparado anteriormente)	70	70
Resina MQ-T Propilo (30:70) a 70,3% en isododecano, como se prepara en el Ejemplo 1-C anterior (Dow Corning)	29	

Siloxisilicato de trimetilo (SR 1000 de Momentive)	-	29
Rojo 7 (Unipure Red LC 3079 OR de LCW (Sensient))	1	1
Total:	100	100

Protocolo de preparación:

En la primera etapa, los pigmentos se muelen en un molino de tres rodillos en parte de la fase oleosa.

- 5 El resto de los ingredientes liposolubles se mezclan entonces juntos a una temperatura de alrededor de 50°C (por encima del punto de fusión de las sustancias grasas sólidas (pasta o cera) presentes en la composición) con agitación usando una mezcladora Rayneri.

El material molido se añade entonces a la mezcla y se agita a conciencia hasta la homogeneización. El fluido se deja enfriar entonces hasta la temperatura ambiente y se acondiciona en una bolsa calefactora con un aplicador.

Las diversas composiciones obtenidas son homogéneas.

- 10 Tras aplicar las composiciones a los labios, se observan los siguientes resultados:

- Para la composición 6 que comprende una resina de silicona de tipo MQT, el depósito formado es muy brillante y no pegajoso.
- Para la composición 7 que comprende una resina de silicona de tipo MQ, el depósito formado es muy brillante y no pegajoso.

15 Ejemplos 8 y 9: Barras de labios líquidas

Se prepararon las siguientes composiciones líquidas de barras de labios, que contienen un espesante capaz de establecer interacciones de hidrógeno:

Compuesto	Composición 8 según la invención (% en peso)	Composición 9 según la invención (% en peso)
Compuesto supramolecular preparado a partir de Jarcol 16 (51,7% en una mezcla 90/10 de isododecano/etanol) (Compuesto supramolecular nº 9 preparado anteriormente)	90	90
Copolímero de etilendiamina/dilinooleato de dímero de estearilo (Uniclear 100 VG de Arizona Chemicals)	9	-
Copolímero de Nylon-611/dimeticona (Dow Corning 2-8179 Gellant de Dow Corning)		9
Rojo 7 (Unipure Red LC 3079 OR de LCW (Sensient))	1	1
Total:	100	100

Protocolo de preparación:

- 20 En la primera etapa, los pigmentos se muelen en un molino de tres rodillos en parte de la fase oleosa.

El resto de los ingredientes liposolubles se mezclan entonces juntos a una temperatura de alrededor de 50°C (por encima del punto de fusión de las sustancias grasas sólidas (pasta o cera) presentes en la composición) con agitación usando una mezcladora Rayneri.

- 25 El material molido se añade entonces a la mezcla y se agita a conciencia hasta la homogeneización. El fluido se deja enfriar entonces hasta la temperatura ambiente y se acondiciona en una bolsa calefactora con un aplicador.

Las diversas composiciones obtenidas son homogéneas.

Tras aplicar las composiciones a los labios, se observan los siguientes resultados:

- Para la composición 8 que comprende una poliamida, el depósito formado es brillante.
- Para la composición 9 que comprende una poliamida de silicona, el depósito formado es brillante y no

pegajoso.

Ejemplos 10: Barras de labios líquidas

Se preparó la siguiente composición líquida de barra de labios, que contiene un elastómero de silicona:

Compuesto	Composición 10 según la invención (% en peso)
Compuesto supramolecular preparado a partir de Jarcol 16 (51,7% en una mezcla 90/10 de isododecano/etanol) (Compuesto supramolecular nº 9 preparado anteriormente)	89
Dimeticona (y) polímero cruzado de dimeticona (Mezcla Elastomérica de Silicona Dow Corning 9041 de Dow Corning)	10
Rojo 7 (Unipure Red LC 3079 OR de LCW (Sensient))	1
Total:	100

5 Protocolo de preparación:

En la primera etapa, los pigmentos se muelen en un molino de tres rodillos en parte de la fase oleosa.

El resto de los ingredientes liposolubles se mezclan entonces juntos a una temperatura de alrededor de 50°C (por encima del punto de fusión de las sustancias grasas sólidas (pasta o cera) presentes en la composición) con agitación usando una mezcladora Rayneri.

- 10 El material molido se añade entonces a la mezcla y se agita a conciencia hasta la homogeneización. El fluido se deja enfriar entonces hasta la temperatura ambiente y se acondiciona en una bolsa calefactora con un aplicador.

La composición obtenida es homogénea. Tras aplicar la composición a los labios, se obtiene un depósito brillante y no pegajoso (el depósito es brillante, pero ligeramente menos brillante que los depósitos obtenidos con las composiciones 1 a 9).

15 Ejemplos 11 y 12: Barras de labios sólidas

Se prepararon las siguientes composiciones sólidas de barras de labios, que contienen una resina de silicona:

Compuestos	Composición 11 según la invención (% en peso)	Composición 12 según la invención (% en peso)
Compuesto supramolecular preparado a partir de Jarcol 24 (51,5% en una mezcla 90/10 de isododecano/etanol) (Compuesto supramolecular nº 12 preparado anteriormente)	30,68	
Compuesto supramolecular preparado a partir de malato de diisosteárido (50,8% en isododecano) (Compuesto supramolecular nº 8 preparado anteriormente)		30,68
Siloxisilicato de trimetilo (SR 1000 de Momentive)	25	25
Sílice (Solesphere H 51 de AGC SI-TECH)	1	1
Hectorita de diesteardimonio (y) carbonato de propileno (Bentone Gel ISD V de Elementis)	5,95	5,95
Isododecano	cs 100	cs 100
Alcohol isopropílico	1	1
Cera de polietileno (Polietileno Performalene 500-L de New Phase Technologies)	9,20	9,20
Alcoholes de C30-50 (Alcohol Performacol 550-L de New Phase Technologies)	2,25	2,25

Rojo 7 (Unipure Red LC 3079 OR de LCW (Sensient))	5	5
Total:	100	100
DUREZA	57,5 Nm ⁻¹	52,6 Nm ⁻¹

Protocolo de preparación:

5 En una primera etapa, la resina de silicona se dispersó en parte del isododecano con agitación usando una mezcladora Rayneri, y entonces se añadió la hectorita de diestardimonio. Los pigmentos se molieron entonces en la mezcla así preparada, usando un molino de tres rodillos, y entonces se añadió el resto del isododecano al material molido. La agitación de la mezcla se continuó usando una mezcladora Rayneri.

10 El compuesto supramolecular y el alcohol isopropílico se colocaron en una bandeja calefactora a temperatura ambiente. Una vez que la mezcla estuvo homogénea, se añadió la sílice y se continuó el mezclamiento durante otros 10 minutos. El material molido pigmentario preparado previamente se añadió entonces a la mezcla. Finalmente, se añadieron las ceras, y el conjunto se calentó a 98°C durante 30 minutos con agitación usando una mezcladora Rayneri.

15 La composición se vertió entonces en moldes calentados previamente hasta 42°C para producir barras de 8 mm de diámetro, que entonces se dejaron enfriar en un congelador durante el tiempo necesario para lograr un endurecimiento eficiente (alrededor de una hora). Las barras se dejaron entonces reposar a temperatura ambiente durante 24 horas.

Protocolo a confirmar

Las diversas composiciones obtenidas son homogéneas, y las barras obtenidas son fáciles de aplicar (se deslizan al aplicarlas).

Tras aplicar las composiciones a los labios, se observan los siguientes resultados:

20 - Para cada una de las composiciones 11 y 12, los depósitos de maquillaje obtenidos son uniformes y cómodos, y no se transfieren.

Ejemplos 13 y 14: Barras de labios líquidas

Se prepararon las siguientes composiciones líquidas de barras de labios, que contienen una resina de silicona:

Compuestos	Composición 13 según la invención (% en peso)	Composición 14 según la invención (% en peso)
Compuesto supramolecular preparado a partir de Jarcol 24 (51,5% en una mezcla 90/10 de isododecano/etanol) (Compuesto supramolecular nº 12 preparado anteriormente)	28,66	
Compuesto supramolecular preparado a partir de malato de diisoestearilo (50,8% en isododecano) (Compuesto supramolecular nº 8 preparado anteriormente)		28,66
Siloxisilicato de trimetilo (SR 1000 de Momentive)	17	17
Hectorita de diestardimonio (y) carbonato de propileno (Bentone Gel ISD V de Elementis)	25	25
Isododecano	cs 100	cs 100
Lauroillisina (Amihope LL de Ajinomoto)	1,5	1,5
Rojo 7 (Unipure Red LC 3079 OR de LCW (Sensient))	5	5
Total:	100	100

25 Protocolo de preparación:

En una primera etapa, la resina de silicona se dispersó en parte del isododecano con agitación usando una mezcladora Rayneri, y entonces se añadió la hectorita de diestardimonio. Entonces se molieron los pigmentos y la

lauroil-lisina en la mezcla así preparada, en un molino de tres rodillos, y entonces se añadió el resto del isododecano al material molido. La agitación de la mezcla se continuó usando una mezcladora Rayneri.

5 Las mezclas anteriores se colocaron en una bandeja calefactora a temperatura ambiente. Entonces se añadió el compuesto supramolecular, y la mezcla se mantuvo a 50°C durante 15 minutos con agitación. Una vez que la mezcla estuvo homogénea, se enfrió con agitación continuada. Las composiciones se acondicionaron entonces en bolsas de calentamiento herméticas a isododecano.

Las diversas composiciones obtenidas son homogéneas.

Tras aplicar las composiciones a los labios, se observan los siguientes resultados:

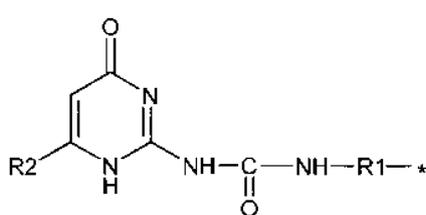
10 - Para cada una de las composiciones 13 y 14, los depósitos de maquillaje obtenidos son homogéneos, cómodos, no se transfieren, y muestran un buen nivel de permanencia del color, especialmente resistencia a la grasa.

REIVINDICACIONES

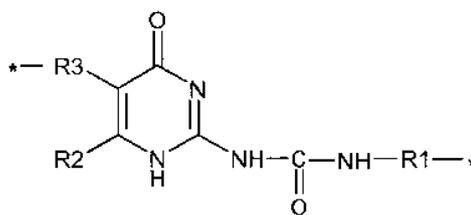
1. Composición cosmética para maquillar y/o cuidar materiales queratínicos, que comprende, en un medio cosméticamente aceptable,

(i) un compuesto supramolecular que se puede obtener mediante reacción entre:

- 5
- al menos un aceite que posee al menos una función reactiva nucleófila escogida de OH y NH₂, y
 - al menos un grupo de unión capaz de establecer enlaces de hidrógeno con uno o más grupos de unión parejos, implicando cada emparejamiento de un grupo de unión al menos tres enlaces de hidrógeno, poseyendo dicho grupo de unión al menos una función reactiva isocianato o imidazol capaz de reaccionar con la función reactiva portada por el aceite, comprendiendo también dicho grupo de unión al menos una unidad de fórmula (I) o (II):
- 10



(I)



(II)

en las que:

- 15
- R1 y R3, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical divalente a base de carbonos, escogido de (i) un grupo alquilo de C₁-C₃₂ lineal o ramificado, (ii) un grupo cicloalquilo de C₄-C₁₆, y (iii) un grupo arilo de C₄-C₁₆; que comprende opcionalmente 1 a 8 heteroátomos escogidos de O, N, S, F, Si y P; y/u opcionalmente sustituido con una función éster o amida o con un radical alquilo de C₁-C₁₂; o una mezcla de estos grupos;
 - R2 representa un átomo de hidrógeno o un radical a base de carbonos, y especialmente a base de hidrocarburos, de C₁-C₃₂, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, opcionalmente aromático, que puede comprender uno o más heteroátomos escogidos de O, N, S, F, Si y P;
- 20

(ii) y al menos un ingrediente adicional escogido de:

- elastómeros de silicona,
 - poliésteres que se pueden obtener haciendo reaccionar:
 - un tetraol que contiene de 4 a 10 átomos de carbono;
 - un ácido monocarboxílico saturado, lineal o ramificado, que contiene de 9 a 23 átomos de carbono;
 - un ácido dicarboxílico cíclico que contiene de 6 a 12 átomos de carbono; y
 - un ácido monocarboxílico aromático que contiene de 7 a 11 átomos de carbono,
 - agentes formadores de películas, escogidos de resinas de silicona y polímeros formadores de películas, preferiblemente escogidos del grupo que comprende:
 - un copolímero etilénico de bloques formador de películas,
 - un polímero vinílico que comprende al menos una unidad a base de dendrímero de carbosiloxano,
 - una dispersión de partículas de homopolímero o copolímero radical acrílico o vinílico dispersas en dicha fase grasa líquida,
 - agentes estructurantes escogidos de polímeros semicristalinos y espesantes que comprenden al menos un grupo, y preferiblemente al menos dos grupos, capaces de establecer interacciones de hidrógeno, escogidos de:
- 25
- 30
- 35

- espesantes poliméricos, y
- agentes organogelantes.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el aceite que posee la función reactiva se escoge, solo o como una mezcla, de:

- 5 (i) alcoholes grasos saturados o insaturados, lineales, ramificados o cíclicos, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono, y que comprenden uno o más OH; que comprenden opcionalmente uno o más NH₂;
- (ii) ésteres y éteres que poseen al menos un OH libre, y especialmente ésteres y éteres parciales de polioles, y ésteres de ácidos carboxílicos hidroxilados;
- (iii) aceites naturales hidroxilados, aceites naturales modificados y aceites vegetales.

10 3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aceite que posee la función reactiva se escoge, solo o como una mezcla, de:

- 15 - monoalcoholes de C6-C50, especialmente C6-C32, y en particular C8-C28, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y especialmente alcohol isoestearílico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitólico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildecanol, 2-octildodecanol, 2-octiltetradecanol, 2-deciltetradecanol y 2-dodecilhexadecanol;
- dioles de C6-C50, especialmente C6-C40, y en particular C8-C38, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente dioles de C32-C36 ramificados;
- trioles de C6-C50, especialmente C6-C32, y en particular C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente fitanotriol;
- 20 - ésteres parciales de pentaeritritol, y especialmente adipato de pentaeritritilo, caprato de pentaeritritilo, succinato de pentaeritritilo, tetraisononanoato de pentaeritritilo de, triisononanoato de pentaeritritilo, tetraisoestearato de pentaeritritilo, triisoestearato de pentaeritritilo, 2-(tetradecil)-tetradecanoato de pentaeritritilo, (tetraetil)hexanoato de pentaeritritilo y (tetraoctil)dodecanoato de pentaeritritilo;
- 25 - diésteres, triésteres, tetraésteres o pentaésteres de dipentaeritritol, y especialmente pentaisononanoato de dipentaeritritilo, pentaizoestearato de dipentaeritritilo, tetraisoestearato de dipentaeritritilo y tris(polihidroxiestearato) de dipentaeritritilo;
- monoésteres y diésteres de trimetilolpropano, por ejemplo monoisoestearato de trimetilolpropano, diisoestearato de trimetilolpropano, mono-2-etilhexanoato de trimetilolpropano y bis(2-etilhexanoato) de trimetilolpropano;
- 30 - monoésteres, diésteres y triésteres de bis(trimetilolpropano), por ejemplo diisoestearato de bis(trimetilolpropano), triisoestearato de bis(trimetilolpropano) y trietilhexanoato de bis(trimetilolpropano);
- monoésteres o poliésteres parciales de glicerol o de poligliceroles, y especialmente:
- diisoestearato de glicerilo y diisononanoato de glicerilo;
- 35 - monoésteres, diésteres y triésteres de poliglicerol-2; por ejemplo con ácido isoesteárico, ácido 2-etilhexanoico y/o ácido isononanoico; y especialmente isoestearato de poliglicerilo-2; diisoestearato de poliglicerilo-2; triisoestearato de poliglicerilo-2; nonaizoestearato de poliglicerilo-2; nonanoato de poliglicerilo-2;
- 40 - monoésteres, diésteres, triésteres o tetraésteres de poliglicerol-3; por ejemplo con ácido isoesteárico, ácido 2-etilhexanoico y/o ácido isononanoico; y especialmente isoestearato de poliglicerilo-3; diisoestearato de poliglicerilo-3; triisoestearato de poliglicerilo-3; nonaizoestearato de poliglicerilo-3; nonanoato de poliglicerilo-3;
- 45 - ésteres parciales de poliglicerol-10 y en particular nonaizoestearato de poliglicerilo-10; nonanoato de poliglicerilo-10; isoestearato de poliglicerilo-10; diisoestearato de poliglicerilo-10; triisoestearato de poliglicerilo-10;
- monoésteres de propilenglicol, por ejemplo monoisoestearato de propilenglicol, neopentanoato de propilenglicol o monooctanoato de propilenglicol;
- monoésteres de dímero de diol, por ejemplo dilinoleato de dímero de isoestearilo y dilinoleato de dímero de octildodecilo;

- éteres de glicerol, tales como poligliceril-2 oleil éter, poligliceril-3 cetil éter, poligliceril-3 decil tetradecil éter y poligliceril-2 estearil éter;
- ésteres entre un ácido monocarboxílico, dicarboxílico o tricarboxílico hidroxilado y monoalcoholes, y en particular:
 - 5 - ésteres, especialmente monoésteres, de ácido 12-hidroxiesteárico; tales como hidroxiestearato de octilo e hidroxiestearato de 2-octildodecilo; también se puede hacer mención de los polihidroxiestearatos oligoméricos correspondientes, especialmente que tienen un grado de polimerización de 1 a 10, que poseen al menos un OH residual;
 - 10 - ésteres de ácido láctico, y especialmente lactatos de alquilo de C4-40, tales como lactato de 2-etilhexilo, lactato de diisosteárico, lactato de isosteárico, lactato de isononilo o lactato de 2-octildodecilo;
 - ésteres de ácido málico, y especialmente malatos de alquilo de C4-40, tales como malato de bis(2-etilhexilo), malato de diisosteárico o malato de bis(2-octildodecilo);
 - 15 - ésteres de ácido cítrico, y especialmente citratos de alquilo de C4-40, tales como citrato de triisosteárico, citrato de triisocetilo y citrato de triisoaraquidilo;
 - ésteres de triglicerilo que poseen uno o más OH;
 - aceite de ricino hidrogenado o no hidrogenado, y también sus derivados, derivados especialmente de la transesterificación de aceite de ricino;
 - 20 - aceites epoxidados modificados, consistiendo la modificación en la apertura de la función epoxi para obtener un diol, y especialmente aceite de haba de soja modificado hidroxilado; aceites de haba de soja hidroxilados (directamente hidroxilados o epoxidados previamente).

4. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el aceite es un aceite brillante, es decir, un aceite con un índice de refracción mayor o igual a 1,46 a 25°C.

5. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el aceite tiene una masa molar (Mw) entre 150 y 6000, especialmente entre 170 y 4000, o incluso entre 180 y 2000, más preferentemente entre 200 y 1500, y todavía mejor entre 220 y 800 g/mol.

6. Composición según la reivindicación 1, en la que el aceite que posee la función reactiva se escoge de:

- 30 - alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono, y que comprenden uno o más OH; que comprenden opcionalmente uno o más NH₂, tales como monoalcoholes de C6-C50, especialmente C6-C32, y en particular C8-C28, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y especialmente alcohol isoesteárico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitoílico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildecanol, 2-octildodecanol, 2-octiltetradecanol, 2-deciltetradecanol y 2-dodecilhexadecanol,
- 35 - ésteres de un ácido dicarboxílico hidroxilado con un monoalcohol, y en particular de ácido málico, y especialmente malatos de alquilo de C4-40, tales como malato de 2-dietilhexilo, malato de diisosteárico o malato de 2-dioctildodecilo.

7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que, en el grupo de unión, el radical R1 representa:

- 40 - un grupo alquileo de C2-C12 divalente, lineal o ramificado, especialmente un grupo 1,2-etileno, 1,6-hexileno, 1,4-butileno, 1,6-(2,4,4-trimetilhexileno), 1,4-(4-metilpentileno), 1,5-(5-metilhexileno), 1,6-(6-metilheptileno), 1,5-(2,2,5-trimetilhexileno) o 1,7-(3,7-dimetiloctileno);
- un grupo cicloalquileo o arileno de C4-C12 divalente, escogido especialmente de los siguientes radicales: - isoforona-, tolieno, 2-metil-1,3-fenileno, 4-metil-1,3-fenileno; 4,4'-metilénbisciclohexileno; 4,4'-bisfenilénmetileno; o de estructura:



8. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que, en el grupo de unión, el radical R2 representa H, o alternativamente:

- un grupo alquilo de C₁-C₃₂, en particular C₁-C₁₆, o incluso C₁-C₁₀;
- un grupo cicloalquilo de C₄-C₁₂;
- un grupo arilo de C₄-C₁₂;
- un grupo aril (C₉-C₁₂)-alquilo (C₁-C₁₈);

- 5
- un grupo alcoxi de C₁-C₄;
 - un grupo arilalcoxi, en particular un grupo arilalcoxi de (C₁-C₄);
 - un heterociclo de C₄-C₁₂;

o una combinación de estos radicales, que pueden estar opcionalmente sustituidos con una función amino, éster y/o hidroxilo.

- 10 9. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que, en el grupo de unión, el radical R₃ representa un radical divalente -R'₃-O-C(O)-NH-R'₄- en el que R'₃ y R'₄, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical divalente a base de carbono escogido de un grupo alquilo de C₁-C₃₂ lineal o ramificado, un grupo cicloalquilo de C₄-C₁₆ y un grupo arilo de C₄-C₁₆; o una mezcla de los mismos.

10. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que, en el grupo de unión,

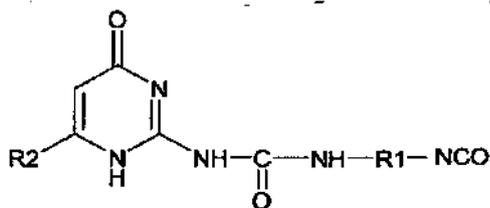
- 15 (a) en la fórmula (I), está presente lo siguiente:

- R₁ = -isoforona- y R₂ = metilo,
- R₁ = -(CH₂)₆- y R₂ = metilo
- R₁ = -(CH₂)₆- y R₂ = isopropilo, o
- R₁ = 4,4'-metilenbisciclohexileno y R₂ = metilo

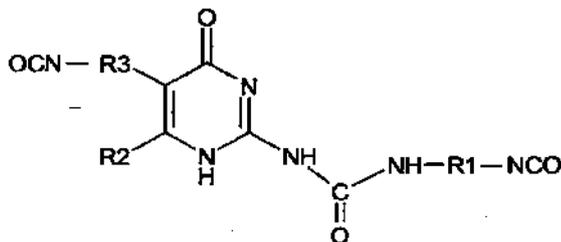
- 20 o como alternativa

(b) en la fórmula (II), R₁ representa el radical -isoforona-, R₂ = metilo y R₃ = -(CH₂)₂OCO-NH-isoforona-.

11. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el grupo de unión tiene la fórmula:



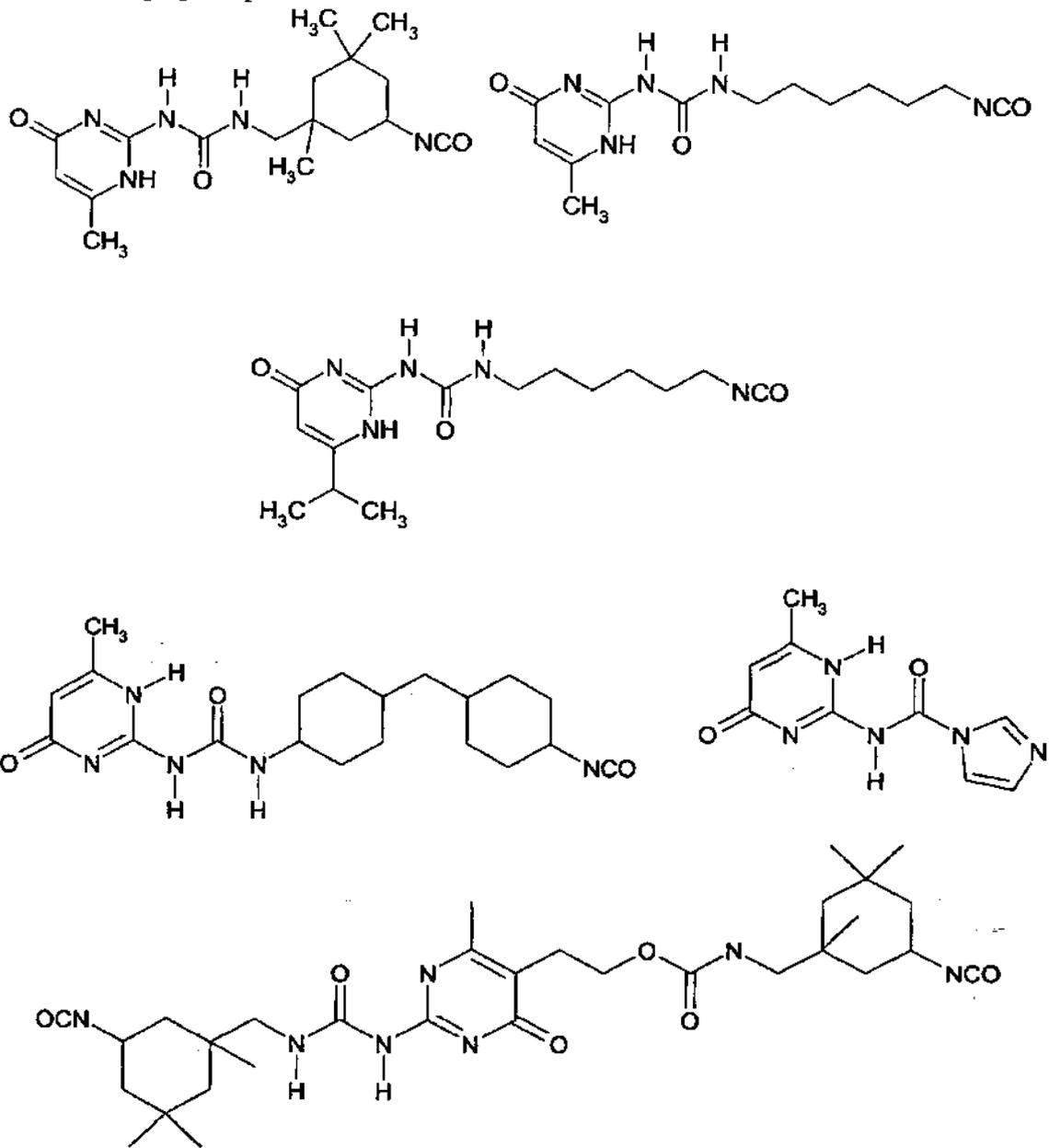
o la fórmula:



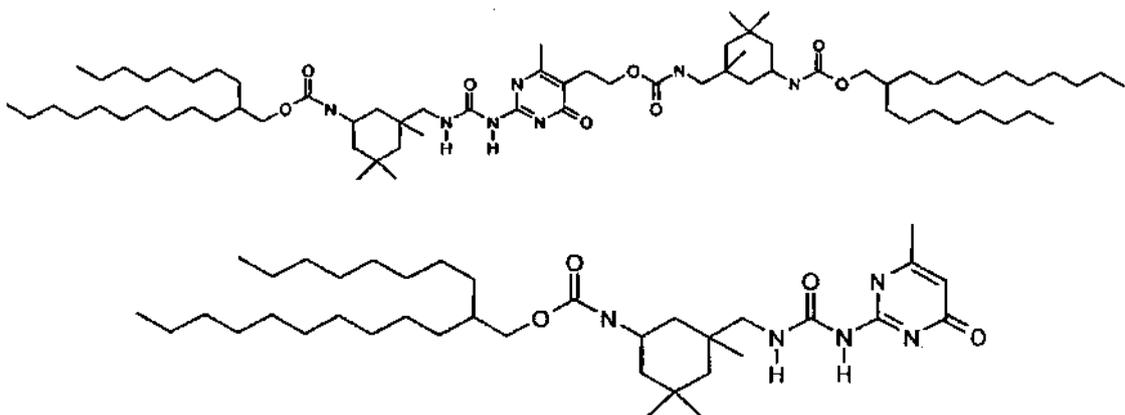
25

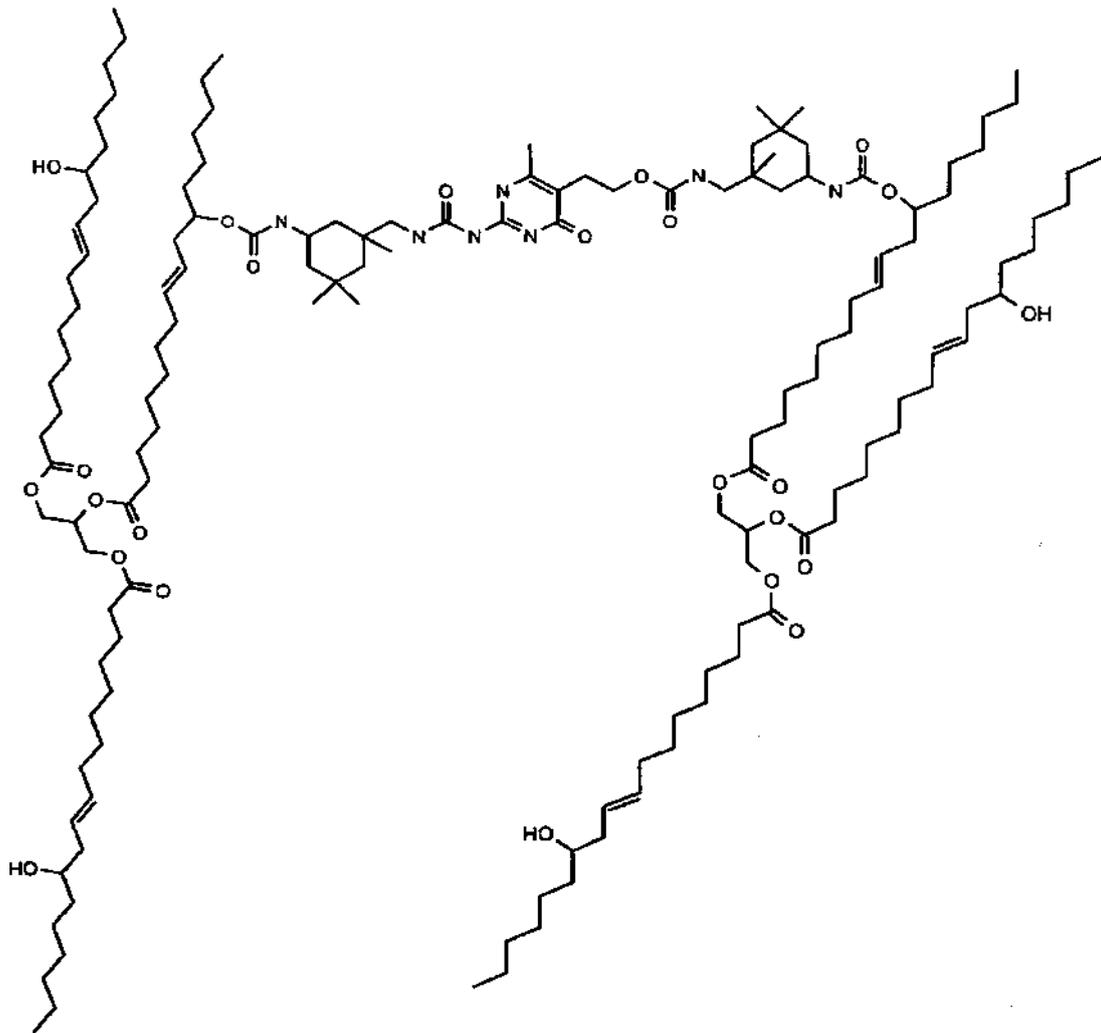
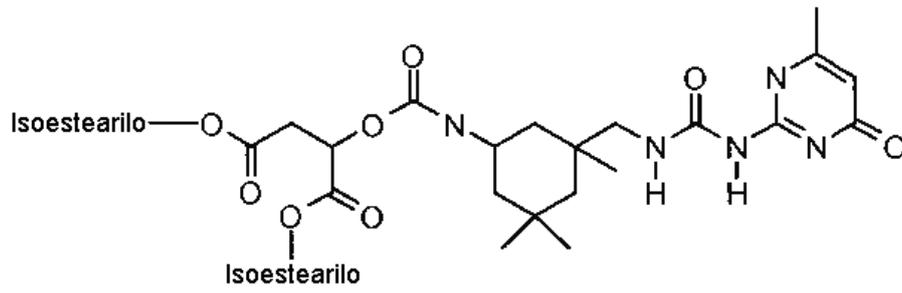
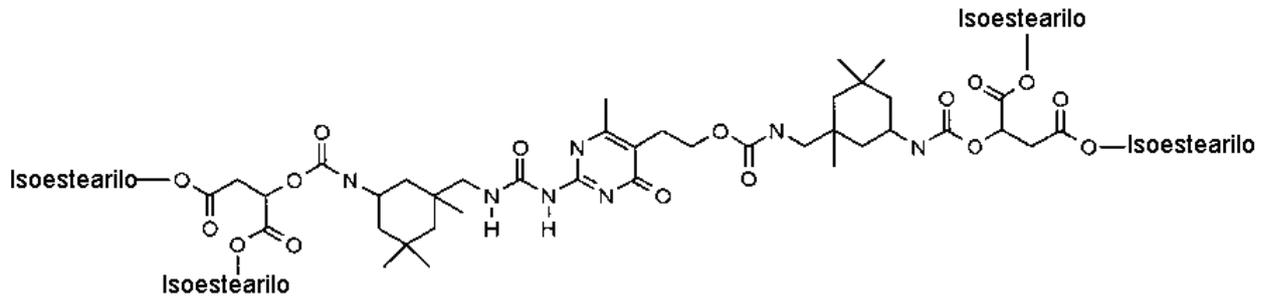
en las que R₁, R₂ y R₃ son como se definen en una de las reivindicaciones anteriores.

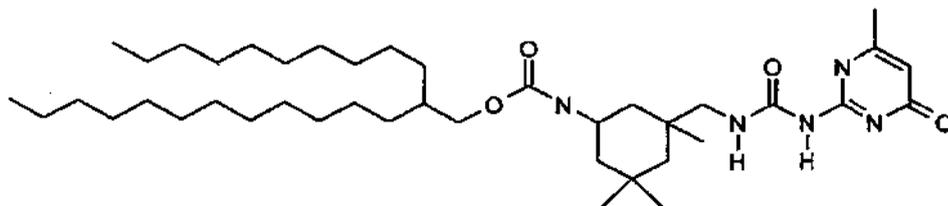
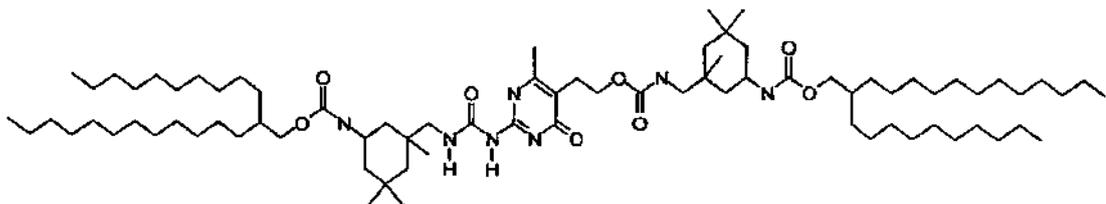
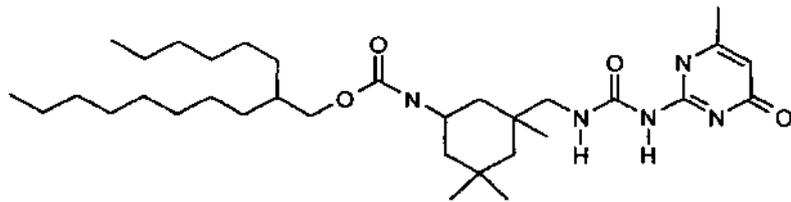
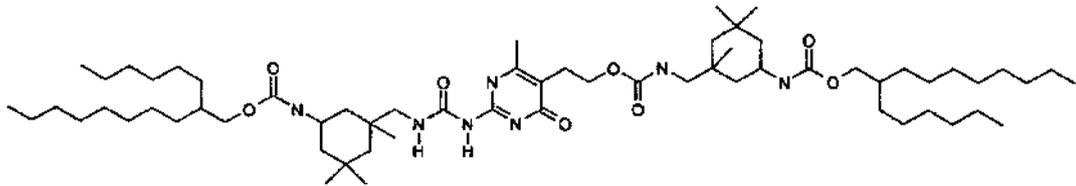
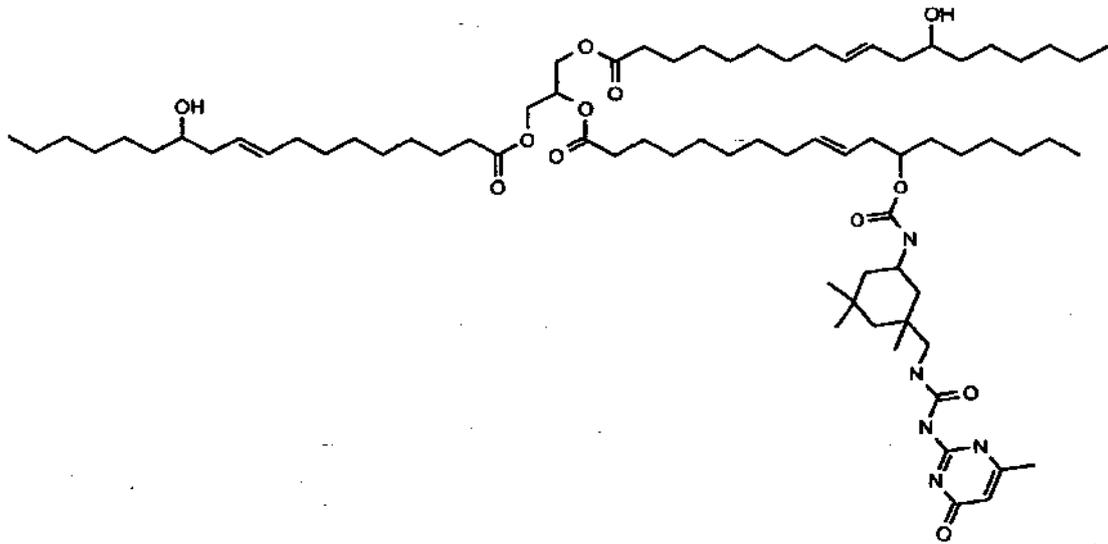
12. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el grupo de unión se escoge de los siguientes grupos:



13. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que los compuestos supramoleculares se escogen de aquellos correspondientes a las siguientes estructuras:







5

14. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la masa molecular media numérica (Mn) del compuesto supramolecular está entre 180 y 8000, preferiblemente 200 a 6000, o incluso de 300 a 4000, aún mejor de 400 a 3000, y preferentemente de 500 a 1500.

10

15. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de compuesto supramolecular presente en la composición está entre 5% y 95% en peso, preferiblemente entre 10% y 95% en peso, y todavía mejor preferiblemente entre 20% y 90% en peso con respecto al peso total de la composición.

16. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el mencionado ingrediente adicional es un elastómero de organopolisiloxano escogido de aquellos obtenidos:

- 5 - vía una reacción de adición de reticulación de diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno enlazado a silicio, y de diorganopolisiloxano que contiene grupos etilénicamente insaturados enlazados a silicio,
- vía una reacción de condensación de reticulación mediante deshidrogenación entre un diorganopolisiloxano que contiene grupos terminales hidroxilo y un diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno enlazado a silicio,
- 10 - vía una reacción de condensación de reticulación de un diorganopolisiloxano que contiene grupos terminales hidroxilo y de un organopolisilano hidrolizable,
- vía la reticulación térmica de organopolisiloxano, o
- vía la reticulación de organopolisiloxano mediante radiación de alta energía.

17. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque el mencionado ingrediente adicional es una resina de silicona escogida del grupo que comprende:

- 15 a) una resina de tipo MQ, escogida especialmente de (i) alquil siloxisilicatos, que pueden ser trimetil siloxisilicatos, de fórmula $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$, en la que x e y son números enteros que oscilan de 50 a 80, y de tal manera que el grupo R1 represente un radical a base de hidrocarbano que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo hidroxilo, y preferiblemente un grupo metilo, y (ii) resinas de fenilalquil siloxisilicatos, tales como fenilpropildimetil siloxisilicato, y/o
- 20 b) una resina de tipo T, escogida especialmente de los polisilsesquioxanos de fórmula $(RSiO_{3/2})_x$, en la que x es mayor que 100 y el grupo R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo, comprendiendo también posiblemente los mencionados polisilsesquioxanos grupos terminales Si-OH, y/o
- 25 c) una resina de tipo MQT, especialmente de tipo MQT-propilo, que puede comprender unidades (i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$, y (ii) $(R2_2SiO_{2/2})_b$, (iii) $(R3SiO_{3/2})_c$ y (iv) $(SiO_{4/2})_d$,

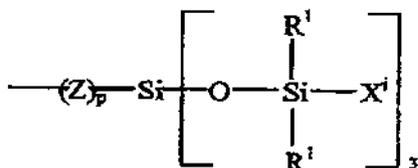
representando R1, R2 y R3 independientemente un radical a base de hidrocarbano, especialmente alquilo, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo, y preferiblemente un radical alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo fenilo,

- estando a entre 0,05 y 0,5,
- 30 estando b entre 0 y 0,3,
- siendo c mayor que 0,
- estando d entre 0,05 y 0,6,
- a + b + c + d = 1, y siendo a, b, c y d fracciones en moles,

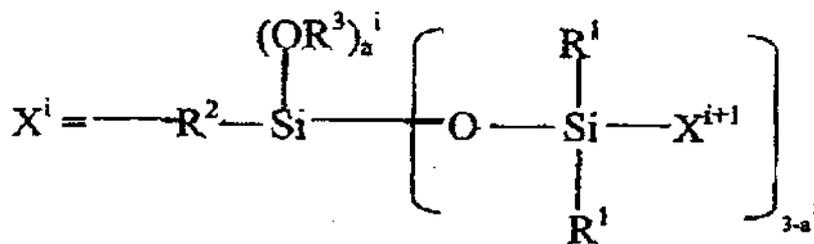
con la condición de que más del 40% en moles de los grupos R3 de la resina de siloxano sean grupos propilo.

- 35 18. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada por que el mencionado ingrediente adicional es un polímero formador de películas escogido de:

- un polímero etilénico de bloques formador de películas, caracterizado por que el segundo bloque se obtiene a partir de ácido acrílico y acrilato de isobutilo, y por que el primer bloque se obtiene a partir de acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo,
- 40 - un polímero vinílico que comprende al menos una unidad a base de dendrímero de carbosiloxano, que comprende al menos una estructura dendrítica carbosiloxano escogida de polímeros tales que la estructura dendrítica está representada por la fórmula (I):



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



5 en la que R¹ es el mismo como anteriormente, R² es un grupo alquileo de 1 a 10 átomos de carbono, R³ es un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, y Xⁱ⁻¹ es un grupo escogido del grupo que comprende átomos de hidrógeno, grupos arilo y grupos alquilo que contienen hasta 10 átomos de carbono, y grupos sililalquilo Xⁱ en los que "i" es un número entero de 1 a 10 que indica la generación del grupo sililalquilo de partida en cada estructura dendrítica de carbosiloxano, con un valor de 1 para el grupo Xⁱ en la fórmula (I), y el índice "a" es un número entero de 0 a 3;

10 - una dispersión de partículas de homopolímero o copolímero radical acrílico o vinílico dispersas en una fase grasa líquida, de manera que las partículas de polímero en la dispersión se escogen de polímeros o copolímeros acrílicos, y por que son insolubles en alcoholes solubles en agua.

19. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque el mencionado ingrediente adicional es un polímero semicristalino escogido de:

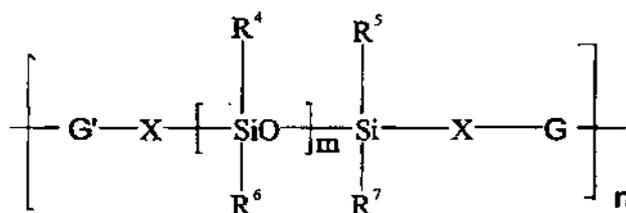
- 15
- homopolímeros y copolímeros que comprenden unidades que resultan de la polimerización de uno o más monómeros que poseen cadenas laterales hidrófobas cristalizables,
 - polímeros que poseen en la cadena principal al menos un bloque cristalizable,
 - policondensados de tipo poliéster alifático o aromático o alifático/aromático,
 - homopolímeros y/o copolímeros de etileno y/o de propileno preparados vía catálisis metalocénica.

20 20. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque el mencionado ingrediente adicional es un espesante capaz de establecer enlaces de H, escogido de:

25 (i) polímeros con una masa molecular media ponderal menor que 100000, que comprenden a) una cadena principal polimérica con unidades que se repiten a base de hidrocarburo que contienen al menos un heteroátomo, y opcionalmente b) al menos una cadena grasa colgante y/o al menos una cadena grasa terminal, opcionalmente funcionalizada, que contiene de 6 a 120 átomos de carbono y que está enlazada a estas unidades a base de hidrocarburo,

30 - preferiblemente tal como una poliamida con una masa molecular media ponderal menor que 100000, que comprende a) una cadena principal polimérica con unidades que se repiten a base de hidrocarburos, que son amidas, y opcionalmente b) al menos una cadena grasa colgante y/o al menos una cadena grasa terminal, opcionalmente funcionalizada, que contiene de 8 a 120 átomos de carbono y que está enlazada a estas unidades a base de hidrocarburo, que son amidas,

(ii) poliamidas de silicona, que comprenden preferiblemente al menos una unidad que corresponde a la fórmula general I:



(I)

en la que:

1) G' representa C(O) cuando G representa -C(O)-NH-Y-NH-, y G' representa -NH- cuando G representa -NH-C(O)-Y-C(O)-,

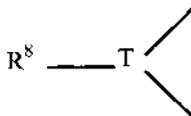
2) R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo escogido de:

- 5 - grupos a base de hidrocarburos de C₁-C₄₀, lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que contienen posiblemente en su cadena uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno, y estando posiblemente sustituidos parcial o totalmente con átomos de flúor,
- grupos arilo de C₆-C₁₀, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo de C₁-C₄,
- 10 - cadenas de poliorganosiloxano que contienen posiblemente uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno;

3) los grupos X, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilenodiilo de C₁-C₃₀ lineal o ramificado, que contiene posiblemente en su cadena uno o más átomos de oxígeno y/o nitrógeno;

15 4) Y es un grupo alquileo, arileno, cicloalquileo, alquilarileno o arilalquileo divalente lineal o ramificado de C₁-C₅₀, saturado o insaturado, que comprende posiblemente uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno, y/o que posee como sustituyente uno de los siguientes átomos o grupos de átomos: flúor, hidroxilo, cicloalquilo de C₃-C₈, alquilo de C₁-C₄₀, arilo de C₅-C₁₀, fenilo opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos alquilo de C₁-C₃, hidroxialquilo de C₁-C₃ y aminoalquilo de C₁-C₆; o

5) Y representa un grupo que corresponde a la fórmula:



20 en la que

- T representa un grupo a base de hidrocarburo trivalente o tetravalente de C₃-C₂₄, lineal o ramificado, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido con una cadena de poliorganosiloxano, y que contiene posiblemente uno o más átomos escogidos de O, N y S, o T representa un átomo trivalente escogido de N, P y Al, y
- 25 - R⁸ representa un grupo alquilo de C₁-C₅₀ lineal o ramificado o una cadena de poliorganosiloxano, que comprende posiblemente uno o más grupos éster, amida, uretano, tiocarbamato, urea, tiourea y/o sulfonamida, que puede estar enlazado posiblemente a otra cadena del polímero;

30 6) n es un número entero que oscila de 2 a 500, y preferiblemente de 2 a 200, y m es un número entero que oscila de 1 a 1000, preferiblemente de 1 a 700, y todavía mejor de 6 a 200.

21. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que también comprende al menos un aditivo escogido de aceites volátiles, aceites no volátiles, materias colorantes, sustancias grasas pastosas, ceras y cargas, y una mezcla de los mismos.

35 22. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, que está en forma de una composición para cuidar y/o maquillar piel corporal o facial, los labios, las pestañas, las cejas o las uñas; un producto antisolar o autobronceador.

23. Procedimiento cosmético para tratar materiales queratínicos, especialmente piel corporal o facial, los labios, las uñas y/o las pestañas, que comprende la aplicación a los mencionados materiales de una composición cosmética como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.