(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 466 968**

(51) Int. Cl.:

A61K 8/58	(2006.01)
A61K 8/891	(2006.01)
A61Q 1/02	(2006.01)
A61Q 1/06	(2006.01)
A61Q 1/10	(2006.01)
A61Q 1/12	(2006.01)
A61K 8/89	(2006.01)
A61Q 1/08	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2009** **E 09801486 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014** **EP 2358347**

(54) Título: **Procedimiento cosmético que utiliza una composición que comprende resinas de siloxano y un tensioactivo no iónico siliconado**

(30) Prioridad:

02.12.2008 FR 0858195
09.12.2008 US 120863 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.06.2014

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DOP, FLORENCE

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 466 968 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

Procedimiento cosmético que utiliza una composición que comprende resinas de siloxano y un tensioactivo no iónico siliconado

La invención se refiere a un procedimiento cosmético de maquillaje y/o cuidado de materias queratínicas, especialmente la piel, que comprende la aplicación sobre dichas materias queratínicas de una composición cosmética en forma de emulsión y que comprende resinas de siloxano y un tensioactivo no iónico siliconado. La invención se refiere en particular a composiciones de cuidado o de maquillaje de dichas materias queratínicas.

Un producto de maquillaje se utiliza para aportar color a la piel, y también para matizar la tez. El experto en la técnica conoce el uso de cargas para obtener estas propiedades matizadoras. Sin embargo, el uso de cargas matizadoras puede ir acompañado de un incomodidad del maquillaje (en particular caracterizado por sensaciones de tiranteces en la piel) bien justo después de la aplicación del producto, o bien durante el día.

Además, un producto de maquillaje se aprecia especialmente por sus propiedades de aplicación y sus propiedades de comodidad después de la aplicación. De este modo, se suelen utilizar aceites no volátiles para obtener estas propiedades de aplicación y comodidad. Sin embargo, estos presentan un inconveniente principal, que proporcionan un resultado brillante y pegajoso al maquillaje.

Además, algunos tensioactivos, tales como los copolioles de dimeticona, pueden mostrar tendencia a aumentar la viscosidad del producto de maquillaje lo que puede afectar a la comodidad de aplicación de dicho producto.

Parece por tanto necesario aportar una solución técnica para obtener composiciones fluidas (viscosidad baja) pero no obstante estables con un efecto maquillaje matizador de la tez y de uso cómodo, tanto en el momento de la aplicación que como después del maquillaje, en particular durante el día.

Se ha descubierto de forma inesperada que, asociando de resinas de siloxano a un tensioactivo no iónico siliconado específico, preferentemente asociado a un hidrocarburo tensioactivo no iónico, era posible formular emulsiones con una viscosidad baja y una estabilidad satisfactoria o incluso mejorada, lo que permite una aplicación fácil, proporcionando además al maquillaje un mantenimiento en el tiempo satisfactorio.

Este objetivo, así como otros, se consiguen por tanto mediante la presente invención que describe en particular un procedimiento cosmético de maquillaje y/o cuidado de materias queratínicas que comprende una etapa de aplicación sobre dichas materias queratínicas, de una composición, en forma de una emulsión, que comprende en un medio fisiológicamente aceptable:

a) una resina de siloxano que comprende al menos el 80 % en moles de unidades:

(i) $(R'_3SiO_{1/2})_a$ (a partir de ahora, unidades "M") y
(ii) $(SiO_{4/2})_b$ (a partir de ahora, unidades "Q") en la que

- R' representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,
- con la condición de que al menos el 95 % en moles de los grupos R son grupos alquilo,
- a y b tienen valores estrictamente superiores a 0;
- y la relación a/b está comprendida entre 0,5 y 1,5,

b) una resina de propil silsesquioxano que comprende al menos el 80 % en moles de unidades ($R''SiO_{3/2}$) (a partir de ahora, unidades "T") en la que R" representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino, con la condición de que al menos el 80 % en moles de los grupos R" son grupos propilo,
la relación ponderal entre las resinas a) y b) está comprendida entre 1/99 y 99/1,
en particular entre 85/15 y 15/85,
donde las resinas a) y b) no están unidas entre sí mediante enlaces covalentes,
y siendo el número de unidades M en la mezcla final estrictamente inferior al número de unidades (T+Q),
y
c) al menos un tensioactivo no iónico siliconado específico (tal como se define a continuación), preferentemente asociado a al menos un tensioactivo no iónico orgánico.

La presente invención tiene también por objeto un procedimiento cosmético de maquillaje y/o cuidado de materias queratínicas que comprende la aplicación sobre dichas materias queratínicas de una composición que comprende, en forma de una emulsión, en un medio fisiológicamente aceptable:

a) una resina de siloxano que comprende al menos el 80 % en moles de unidades:

(i) $(R'_3SiO_{1/2})_a$ (a partir de ahora, unidades "M") y
(ii) $(SiO_{4/2})_b$ (a partir de ahora, unidades "Q")
en la que

- R' representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,
  con la condición de que al menos el 95 % en moles de los grupos R son grupos alquilo,
- a y b tienen valores estrictamente superiores a 0;
- y la relación a/b está comprendida entre 0,5 y 1,5,

y

b) una resina filmógena de propil silsesquioxano que comprende al menos el 80 % en moles de unidades $(R''SiO_{3/2})$ (a partir de ahora, unidades "T") en la que R" representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono,
un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino, con la condición de que al menos el 40 % en moles de los grupos R" son grupos propilo,
la relación ponderal entre las resinas a) y b) está comprendida entre 1/99 y 99/1,
en particular entre 85/15 y 15/85,
donde las resinas a) y b) no están unidas entre sí mediante enlaces covalentes,
y siendo el número de unidades M en la mezcla final estrictamente inferior al número de unidades (T+Q),
y
c) al menos un tensioactivo no iónico siliconado específico (tal como se define a continuación), preferentemente en asociación
con al menos un tensioactivo no iónico orgánico.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite obtener de manera favorable depósitos que tienen un buen mantenimiento del color a lo largo de la jornada y/o una buena homogeneidad del maquillaje.

De acuerdo con la invención, la composición está en forma de emulsión, es decir que la composición incluye al menos dos fases, una oleosa, otra acuosa, siendo la fase continua bien oleosa o bien acuosa. Dicha emulsión puede ser, por ejemplo, una emulsión inversa (agua en aceite o agua en cera) o directa (aceite en agua o cera en agua), o incluso una emulsión múltiple (agua/aceite/agua o aceite/agua/aceite). Las emulsiones inversas (agua en aceite) son preferidas.

La composición de acuerdo con la invención está especialmente destinada al maquillaje y/o al cuidado de la piel.

RESINAS DE SILOXANO

La resina de siloxano a), denominada en lo sucesivo "resina MQ", comprende preferentemente grupos silano (-SiOH) residuales. En ese caso, preferentemente, la cantidad de grupos -OH está comprendida entre 2 y 10 % en peso de la resina MQ, preferentemente entre 2 y 5 % en peso de la resina MQ. Preferentemente, los grupos R' de la resina MQ son grupos metilo.

La resina b), denominada en lo sucesivo "resina T propilo", comprende preferentemente grupos residuales silano (-SiOH) y/o los grupos alcoxi. En ese caso, preferentemente, la cantidad de grupos -OH está comprendida entre 2 y 10 % en peso de la resina T propilo, y/o la cantidad de grupos alcoxi es inferior o igual a 2 y 20 % en peso de la resina T propilo. Preferentemente, la cantidad de grupos -OH está comprendida entre 6 y 8 % en peso de la resina T propilo, y/o la cantidad de grupos alcoxi es inferior o igual a 2 y 10 % en peso de la resina T propilo. La resina T propilo de acuerdo con la invención es tal que al menos el 40 % en moles de los grupos R" son grupos propilo, preferentemente al menos el 50 % en moles, y más preferentemente al menos el 90 % en moles.

Por enlace covalente, se entiende un enlace químico entre al menos 2 átomos (carbono, silicio, oxígeno, etc.) donde cada uno de los átomos unidos comparte un electrón de una de sus capas externas a fin de formar un doblete de electrones que vinculando los dos átomos.

La resina MQ de acuerdo con la invención comprende al menos el 80 % en moles de unidades:

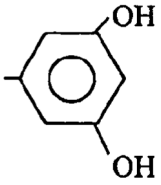
(i) $R'_3SiO_{1/2})_a$ (a partir de ahora, unidades "M") y
(ii) $(SiO_{4/2})_b$ (a partir de ahora, unidades "Q")
en la que

- R' representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino, con la condición de que al menos el 95 % en moles de los grupos R son grupos alquilo,

- a y b tienen valores estrictamente superiores a 0;
- y la relación a/b está comprendida entre 0,5 y 1,5.

El radical R' de la resina MQ representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino. Los grupos alquilo se pueden seleccionar especialmente entre los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y octilo. Preferentemente, el grupo alquilo es un grupo metilo o propilo. Los grupos alquilo se pueden seleccionar entre los grupos fenilo, naftilo, bencilo, tolilo, xililo, xenilo, metilfenilo, 2-feniletilo, 2-fenil-2-metileno, clorofenilo, bromofenilo y fluorofenilo, siendo preferentemente el grupo arilo un grupo fenilo.

En la presente invención, por "grupo carbinol", se entiende cualquier grupo que contiene al menos un radical hidroxilo unido a un carbono (COH). Por tanto, los grupos carbinol pueden contener más de un radical COH, tales como por ejemplo



.

Si el grupo carbinol carece de grupos arilo, incluye al menos 3 átomos de carbono. Si el grupo carbinol incluye al menos un grupo arilo, incluye al menos 6 átomos de carbono.
Como ejemplos de grupo carbinol que carece de grupos arilo que incluyen al menos 3 átomos de carbono, se pueden citar los grupos de fórmula R^1 OH en la que R^1 representa un radical hidrocarburo divalente que incluye al menos 3 átomos de carbono o un radical hidrocarbonoxi divalente que incluye al menos 3 átomos de carbono. Como ejemplos de grupo R^1, se pueden citar los radicales alquileno como $-(CH_2)_x)$, en la que el valor de x está comprendido entre 3 y 10. $-CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ y $-OCH(CH_3)(CH_2)_x-$, en la que el valor de x está comprendido entre 1 y 10.
Como ejemplos de grupo carbinol que incluye grupos arilo que incluyen al menos 6 átomos de carbono, se pueden citar los grupos de fórmula R^2 OH en la que R^2 representa un radical arileno tal como $-(CH_2)_xC_6H_4)$, teniendo x un valor comprendido entre 0 y 10, $-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_xC_6H_4-$, teniendo x un valor comprendido entre 0 y 10, $-(CH_2)_xC_6H_4(CH_2)_x-$, teniendo x un valor comprendido entre 1 y 10. Los grupos carbinol que incluyen grupos arilo incluirán normalmente de 6 a 14 átomos.

Por grupo amino, de acuerdo con la invención, se entienden habitualmente los grupos de fórmula $-R^3NH_2$ o $-R^3NHR^4NH_2$, representando R^3 un radical hidrocarburo divalente que tiene al menos 2 átomos de carbono y representando R^4 un radical hidrocarburo divalente que tiene al menos 2 átomos de carbono. El grupo R^3 representa generalmente un radical alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono. Como ejemplos de grupo R^3, se pueden citar los grupos etileno, propileno, $-CH_2CHCH_3-$, butileno, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, pentametileno, hexametileno, 3-etil-hexametileno, octametileno y decametileno.
El grupo R^4 representa generalmente un radical alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono. Como ejemplos de grupo R^4, se pueden citar los grupos etileno, propileno, $-CH_2CHCH_3-$, butileno, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, pentametileno, hexametileno, 3-etil-hexametileno, octametileno y decametileno.
Los grupos amino son, por lo general $-CH_2CH_2CH_2NH_2$ y $-CH_2(CH_3)CHCH_2(H)NCH_3$,$-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$, $-CH_2CH_2NH_2$, $-CH_2CH_2NHCH_3$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, $-(CH_2CH_2NH)_3H$ y $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHC_4H_9$.

Las resinas MQ adecuadas para su uso como componente a), así como sus procedimientos de fabricación, son conocidos en el estado de la técnica. La patente US 2.814.601. que pertenece a Currie y col., de fecha 26 de noviembre de 1957, describe un procedimiento de fabricación de resinas MQ por transformación de un silicato hidrosoluble en un monómero de ácido silícico o un oligómero de ácido silícico utilizando un ácido. Una vez se ha llevado a cabo la polimerización adecuada, se introducen extremos trimetilclorosilano para obtener la resina MQ. Otro procedimiento de preparación de resinas MQ se describe en la patente US 2.857.356 pertenecientes a Goodwin, de fecha 21 de octubre de 1958. Goodwin describe un procedimiento de fabricación de una resina MQ por hidrólisis simultánea de una mezcla de silicato de alquilo y un organopolisiloxano trialquilsilano hidrolizable con agua.
Las resinas MQ adecuadas como componente a) en la presente invención pueden incluir unidades D y T, con la condición de que al menos el 80 % en moles, e incluso al 90 % en moles de unidades de siloxano totales sean unidades M y Q. Las resinas MQ también pueden incluir grupos hidroxi residuales como se menciona anteriormente. Las resinas MQ también pueden incluir también extremos adicionales, para esto, los grupos hidroxi residuales se hacen reaccionar con grupos M adecuados.

La resina T propilo b) de acuerdo con la invención comprende al menos el 80 % en moles de unidades $(R''SiO_{3/2})$ en las que R" representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino, con la condición de que al menos el 40 % en moles de los grupos R" sean grupos propilo.

Preferentemente, la resina T propilo de acuerdo con la invención es tal que al menos el 50 % en moles de los grupos R" son grupos propilo, preferentemente al menos el 90 % en moles.
Preferentemente, la resina T Propilo b) es filmógena. Por "resina filmógena" se entiende una resina apta para formar por sí misma o en presencia de un agente auxiliar de formación de película, una película macroscópicamente continua y adherente sobre las materias queratínicas, y preferentemente una película cohesiva, y mejor aún una película cuya cohesión y propiedades mecánicas son tales que dicha película se puede aislar y manipularse de forma aislada, por ejemplo, cuando dicha película se realiza por colada sobre una superficie antiadherente como una superficie revestida de teflón o silicona,
La definición del radical R" es la misma que la del radical R'. Por tanto, las definiciones mencionadas anteriormente aplicables a R' se aplican a R".

La resina T Propilo b) de acuerdo con la invención es una resina de silsesquioxano. Las resinas de silsesquioxano son bien conocidas en el estado de la técnica y por lo general se obtienen por hidrólisis de un organosilano con tres grupos hidrolizables, tales como grupos halógeno o alcoxi, presentes en la molécula. La resina T Propilo b) se puede obtener por hidrólisis de propiltrimetilsilano, propiltrietoxisilano, propiltripropoxisilano, o por hidrólisis simultánea de los propialcoxisilanos anteriormente mencionados con diversos alcoxisilanos. Como ejemplos de estos alcoxisilanos, se pueden citar metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltriisopropoxisilano, dimetildimetoxisilano y feniltrimetoxisilano. El propiltriclorosilano también se puede hidrolizar solo, o en presencia de alcohol. En ese caso, la hidrólisis simultánea se puede realizar mediante la adición de metiltriclorosilano, dimetildiclorosilano, feniltriclorosilano o los clorosilanos similares y dl metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltriisopropoxisilano o metilalcoxisilanos similares. Como alcoholes adecuados a este fin se puede citar metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, butanol, metoxi etanol, etoxi etanol o alcoholes similares. Como ejemplos de disolventes de tipo hidrocarburos que se pueden utilizar simultáneamente, se pueden citar tolueno, xileno o hidrocarburos aromáticos similares, hexano, heptano, isooctano o hidrocarburos saturados lineales o parcialmente ramificados similares; así como el ciclohexano o hidrocarburos alifáticos similares.

Las resinas de T Propilo b) de acuerdo con la invención pueden incluir unidades M, D y Q, con la condición de que al menos el 80 % en moles, e incluso el 90 % en moles de unidades de siloxano totales sean unidades T. Las resinas de Propilo T también pueden contener grupos hidroxi y/o alcoxi residuales, como se ha descrito anteriormente.

La composición de la invención incluye también un medio fisiológicamente aceptable. Por medio fisiológicamente aceptable, se entiende un medio compatible con la piel, las mucosas y las faneras.

Este medio puede comprender al menos un disolvente volátil orgánico o de silicona, este disolvente es preferentemente compatible con las resinas a/ y b/ y compatible con un uso cosmético. Como disolvente volátil de silicona, se pueden citar los polisiloxanos cíclicos, los polisiloxanos lineales y sus mezclas. Como polisiloxanos volátiles lineales, se pueden citar hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, tetradecametilhexasiloxano y hexadecametilheptasiloxano. Como polisiloxanos volátiles cíclicos, se pueden citar hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano y dodecametilciclohexasiloxano. El disolvente orgánico también puede ser un alcohol como, etanol, isopropanol, butanol, n-propanol; una cetona como la acetona, metil etil cetona, o metil isobutil cetona; un hidrocarburo alifático como heptano, hexano, octano o isododecano; un éter de glicol como propilenglicolmetil éter, dipropilenglicol metil éter, propilenglicol n-butil éter, propilenglicol n-propil éter, etilenglicol n-butil éter.

La mezcla de resinas a/ y b se puede obtener a partir de cada una de las resinas en disolución en un disolvente. En general, al final de síntesis de la resina MQ de acuerdo con la invención, se obtiene directamente la resina en disolución en xileno.
Análogamente, al final de síntesis de la resina T propilo b) de acuerdo con la invención, se obtiene dicha la resina en disolución en tolueno.

Cada una de estas resinas en solución se mezcla con la otra según el protocolo siguiente:

1) Mezcla con agitación de dos disoluciones de resina, después calentamiento, especialmente en un reactor o en un autoclave (para poder operar eventualmente bajo presión o, por el contrario, creando un vacío parcial), o bien en una extrusora equipada o no de un sistema de "eliminación de volátiles" de los disolventes, en las condiciones específicas siguientes:

- se calienta de manera homogénea: la temperatura de calentamiento deberá ser superior a 90 °C, e inferior o igual a 250 °C, y preferentemente comprendida entre 90 °C y 190 °C,

  Se puede calentar a una sola temperatura, comprendida entre 90 °C y 250 °C,
  Se puede calentar en incrementos de temperatura sucesivos:

  en primer lugar entre 90 °C y T1 °C,
  siendo T1ºC una temperatura intermedia entre 90 °C y T2 °C es la temperatura final, durante un período comprendido entre 10 minutos y 2 horas, después entre T1 °C y T2 °C, durante un período

comprendido entre 10 minutos y 4 horas,
donde la temperatura T2 °C corresponde a la temperatura máxima elegida para la reacción.
Este valor de T2 °C varía según el modo de operación seleccionado y el tipo de reactor elegido: reactor clásico o autoclave o extrusora, pero T2 °C sigue siendo inferior o igual a 250 °C. También se pueden realizar etapas con temperaturas intermedias entre T1 °C y T2 °C;

- la duración del calentamiento es de al menos una hora en reactor o en autoclave y al menos 10 minutos en la extrusora, preferentemente entre 1 h y 5 h en reactor o en autoclave, y preferentemente entre 10 minutos y 2 horas en la extrusora;
- con la condición de que estos tratamientos térmicos se hagan sin presencia de un catalizador de condensación química entre las 2 resinas MQ y T Propilo. Un catalizador de ese tipo es especialmente una base mineral, especialmente NaOH, KOH o amoníaco.

2) De manera opcional, después, o incluso durante, la etapa 1) de tratamiento térmico de las 2 resinas dentro del intervalo de temperatura indicado, se lleva a cabo una destilación parcial o total de los disolventes aromáticos, sustituyéndolos por un disolvente volátil cosméticamente aceptable. Un disolvente volátil de ese tipo puede ser una silicona volátil o no volátil, preferentemente decametilciclopentasiloxano, o un disolvente orgánico volátil o no volátil, preferentemente isododecano.

3) De manera aún más opcional, después de la mezcla de las 2 disoluciones iniciales de cada resina en un disolvente volátil, se trata la mezcla de disoluciones en una mezcladora de husillo o de doble husillo de tipo extrusora con "eliminación de sustancias volátiles" en un intervalo de temperaturas entre 90° y 250 °C, lo que permite evaporar los disolventes volátiles, estableciendo un vacío parcial, en funcionamiento continuo, y a continuación pasar por un tamiz la mezcla fundida y sin disolvente. La mezcla fundida se enfría a continuación a la salida del tamiz y se divide en gránulos sólidos o en forma de polvo. En este caso, la mezcla está será directamente en forma sólida y se redisolverá en los disolventes seleccionados en el momento de la formulación.

También, la presente invención tiene por objeto una composición como la descrita anteriormente que incluye, en un medio fisiológicamente aceptable:

1) la mezcla entre una resina de siloxano a) y una resina de propil silsesquioxano b), donde la mezcla es como se ha descrito anteriormente. y

2) al menos un tensioactivo no iónico siliconado específico (tal como se define a continuación), preferentemente asociado a al menos un tensioactivo no iónico orgánico,

estando formuladas las resinas de siloxano a) y de propil silesquioxano b) en la composición mediante una mezcla que se puede obtener de acuerdo con el procedimiento siguiente:

- Mezcla, preferentemente con agitación, de una solución de resina de siloxano con una solución de resina de propil silesquioxano, siendo el disolvente presente en cada una de las disoluciones preferentemente volátil, a continuación
- Calentar, especialmente en un reactor o en un autoclave o en una extrusora, en las condiciones específicas siguientes:
  - se calienta de manera homogénea a una temperatura superior a 90 °C, e inferior o igual a 250 °C, preferentemente comprendida entre 90 °C y 190 °C; el calentamiento puede hacerse a una sola temperatura, o con incrementos de temperatura, como se ha indicado anteriormente;
  - la duración del calentamiento es de al menos 1 hora en reactor o en autoclave y al menos 10 minutos en la extrusora, preferentemente entre 1 h y 5 h en reactor o en autoclave y preferentemente entre 10 minutos y 2 horas en la extrusora;
  - con la condición de que estos tratamientos térmicos se hagan sin presencia de un catalizador de condensación química entre las 2 resinas MQ y T Propilo. Un catalizador de ese tipo es especialmente una base mineral, especialmente NaOH, KOH o amoníaco.

Este procedimiento puede comprender, después o incluso durante la etapa de mezcla, una etapa suplementaria de destilación parcial o total de los disolventes aromáticos, sustituyéndolos por un disolvente volátil cosméticamente aceptable.

En el caso en que se utiliza una extrusora, este procedimiento puede comprender, después o incluso durante la etapa de mezcla, una etapa suplementaria de destilación parcial o total de los disolventes aromáticos, saliendo la mezcla directamente en estado sólido.

La etapa final del tratamiento térmico, o incluso el propio tratamiento térmico se pueden realizar en una mezcladora diseñada para agitar medios muy viscosos tales como:

- una mezcladora del tipo "brazos en Z" ("mezcladora Zigma"), en particular una mezcladora Brabender,
- una mezcladora de husillo tipo extrusora, en particular una extrusora de husillo simple o de husillo doble (provista o no de una etapa de "eliminación de sustancias volátiles" o en una amasadora que permita eliminar las sustancias volátiles creando una película delgada en las paredes.

Las mezclas de resinas útiles de acuerdo con la invención son especialmente las descritas en la solicitud WO 2005/075567 en particular las descritas en las tablas 1 y 3 de dicha solicitud. También se pueden utilizar las mezclas de resinas 1) descritas en la solicitud WO2007/145765, en particular las descritas en los ejemplos 12 a 14 de dicha solicitud, en las que la relación ponderal entre las resinas a) y b) es respectivamente 50/50, 60/40 y 71/29 (70/30).

De acuerdo con una realización particular, se utiliza la mezcla de resinas 1) descrita en el ejemplo 1-f en la tabla 1 de los ejemplos, en la que la relación ponderal entre las resinas a) y b) es respectivamente 50/50.

De acuerdo con una realización particular, se utiliza la mezcla de resinas 1) descrita en el ejemplo 22-f de dicha solicitud WO2005/075567, en la que la relación ponderal entre las resinas a) y b) es respectivamente 85/15.

De acuerdo con una realización particular, se utiliza la mezcla de resinas 1) descrita en el ejemplo 13-f de dicha solicitud WO2007/145765, en la que la relación ponderal entre las resinas a) y b) es respectivamente 60/40.

La relación ponderal entre las resinas a) y b) (es decir, a/b) está comprendida entre 1/99 y 99/1, alternativamente entre 85/15 y 15/85.

La composición de acuerdo con la invención comprende incluye una cantidad de resinas a) y b) de siloxano, en peso de sustancia activa (materia seca), que va de 0 a 60 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente de 3 a 60 % en peso, y mejor de 4 a 60 % en peso con respecto al peso total de dicha composición.

De acuerdo con otro modo particular, la cantidad de resinas a) y b) de siloxano, en peso de sustancia activa (materia seca) varía ventajosamente de 3 a 30 % en peso, y mejor de 4 a 20 % en peso con respecto al peso total de dicha composición. Estos contenidos están adaptados especialmente a las composiciones en forma de emulsiones E/H, tales como las bases de maquillaje líquidas.

TENSIOACTIVO NO IÓNICO DE SILICONA

La composición de la invención incluye al menos un tensioactivo no iónico de silicona seleccionado entre los polidimetil (o dialquil) siliconas con grupos laterales y/o terminales hidrófilos polioxialquilenados (polioxietilenados (o POE) y/o polioxipropilenados (o PPO)) con grupos laterales alquilo de C1 a C20, y sus mezclas.

El tensioactivo no iónico de silicona se selecciona preferentemente entre:

I. Las polidimetil (o dialquil) siliconas con grupos laterales y/o polialquilenos polioxietilenados con extremos hidrófilos terminales (o POE) y/o polioxipropilenos (o PPO), que tienen grupos alquilo laterales más hidrófobos que los grupos laterales y/o terminales citados anteriormente en C1 a C20, y preferentemente C4 a C20, lineales y ramificados, preferentemente grupos alquilos lineales, como laurilo o cetilo. Estos tensioactivos también pueden llevar grupos laterales de organosiloxanos.

- En particular, en esta primera categoría, se pueden citar:
- los polidimetil siloxanos con grupos laterales POE y grupos laterales alquilo, como cetilo PEG-PPG 10/1 dimeticona, comercializado con la denominación ABIL EM90 por la empresa Evonik Goldschmidt;
- los polidimetil siloxanos ramificados con grupos laterales alquilo, como el lauril PEG-9 polidimetilsiloxietil dimeticona, comercializado con la denominación KF-6038 por la empresa Shin Etsu.

Como ingrediente opcional, la composición puede comprender además una
- polidialquilsilicona con grupos laterales y/o terminales de poliglicerol o glicerol. Estos tensioactivos de silicona incluyen además, preferentemente, grupos laterales alquilo de C1 a C20 lineales o ramificados, y preferentemente también grupos alquilo lineales como laurilo o cetilo. Análogamente, estos tensioactivos de silicona y de glicerol, además, incluir grupos laterales de organosiloxano.

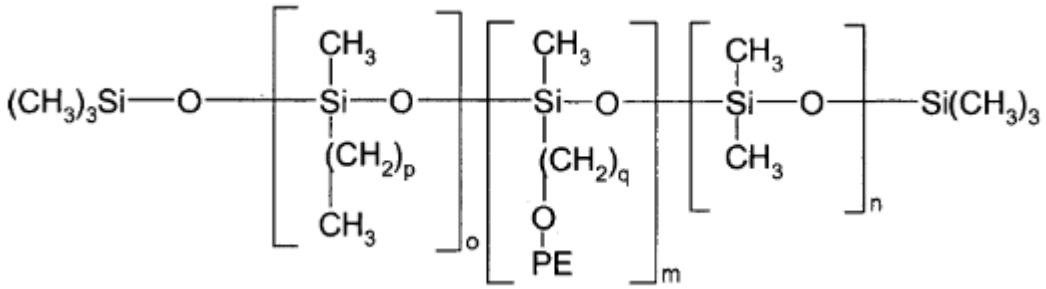
En particular, en esta categoría, se pueden citar:

- los polidimetil siloxanos con grupos laterales de poliglicerol, como la poligliceril-3 disiloxano dimeticona, comercializada con la denominación KF-6100 por la empresa Shin Etsu,
- los polidimetil siloxanos ramificados y con grupos laterales de poliglicerol, como la poligliceril-3-polidimetilsiloxietil dimeticona, comercializada con la denominación KF-6104 por la empresa Shin Etsu;
- los polidimetil siloxanos ramificados, con grupos laterales de poliglicerol y grupos laterales alquilo, como la lauril poligliceril -3 polidimetil siloxietil dimeticona, comercializada con la denominación KF-6105 por la empresa Shin

Etsu.
El tensioactivo no iónico de silicona se puede seleccionar de manera particular entre:

- un alquilo C8-C22 de copoliol dimeticona, es decir un polimetil alquil(C8-C22) dimetil metil siloxano oxipropilenado y/u oxietilenado.

El alquilo C8-C22 de copoliol dimeticona es ventajosamente un compuesto de fórmula (I) siguiente:



(I)

en la que:

- PE representa (-C2H40)x-(C3H60)y-R, R se ha seleccionado entre un átomo de hidrógeno y un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, x comprendido de 0 a 100 e y comprendido de 0 a 80, x e y no son simultáneamente 0,
- M comprendido de 1 a 40,
- n comprendido de 10 a 200,
- o comprendido de 1 a 100,
- p comprendido de 7 a 21,
- q comprendido de 0 a 4,

y preferentemente R = H; m = 1 a 10; n = 10 a 100; o = 1 a 30; p = 15; y q = 3.

Como alquilo C8-C22 de copoliol dimeticona, se puede citar el cetil copoliol dimeticona como el producto comercializado bajo la denominación Abil EM-G0 por la empresa Goldschmidt.

Entre los tensioactivos no iónicos de silicona se prefiere la cetil PEG/PPG - 10/1 dimeticona, comercializada con la denominación ABIL EM90 por la empresa Evonik Goldschmidt.

El tensioactivo no iónico de silicona puede estar presente en la composición de acuerdo con la invención en un contenido de 0,1 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente de 0,5 % a 8 % en peso, y preferentemente de 0,5 % a 7 % en peso.

En particular, el tensioactivo no iónico de silicona puede estar presente en la composición en un contenido de 0,1 % al 10 % en peso, y preferentemente de 0,2 % a 5 % en peso, y con más precisión de 0,4 % al 3 %, en peso con respecto al peso total de la composición.

El tensioactivo no iónico de silicona está asociado de forma ventajosa con al menos un tensioactivo orgánico no iónico.

TENSIOACTIVO ORGÁNICO NO IÓNICO

Como tensioactivo orgánico no iónico, se pueden citar los ésteres de ácidos grasos de polioles como los mono-, di-, tri- o sesqui-oleatos o estearatos de sorbitol o de glicerol, los lauratos de glicerol o de polietilenglicol; los ésteres de ácidos grasos de polietilenglicol (monoestearato o monolaurato de polietilenglicol); los ésteres de ácidos grasos (estearato, oleato) de sorbitol polioxietilenados; los alquil (lauril, cetil, estearil, octil) éteres polioxietilenados.

Entre los tensioactivos orgánicos no iónicos, se prefiere:

- los ésteres de ácidos grasos poliglicerolados que tienen al menos 3 unidades de éster de glicerol, como el poliglicerilo 3;
- los ésteres de ácidos grasos polioxialquilenados (polioxietilenados o polioxipropilenados), que incluyen preferentemente
- al menos 3 grupos de oxietileno;
- los éteres de alcoholes grasos y poligliceroles con al menos 3 unidades éter de glicerilo;
- los éteres de alcoholes grasos y de polioxialquileno (POE y/o POE/PPO) con al menos 3 grupos POE.

Entre los tensioactivos orgánicos no iónicos, se prefiere el poligliceril-4 isostearato comercializado con el nombre ISOLAN GI34® por la empresa EVONIK GOLDSCHMIDT.

Asociado al tensioactivo de silicona no Iónico y al tensioactivo orgánico no iónico, se podrá utilizar ventajosamente al menos una cera.

Entre las ceras, se prefiere la mezcla de estearato de etilenglicol acetilo / tri-estearato de glicerilo, especialmente el comercializado con la denominación UNITWIX por la empresa UNITED GARDIAN.

El tensioactivo orgánico no iónico puede estar presente en la composición de acuerdo con la invención en un contenido de 0,1 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente de 0,5 % a 8 % en peso, y preferentemente de 0,5 % a 7 % en peso.

En particular, el tensioactivo orgánico no iónico puede estar presente en la composición en un contenido de 0,1 % al 10 % en peso, y preferentemente de 0,2 % a 5 % en peso, y con más precisión de 0,4 % al 3 %, en peso con respecto al peso total de la composición.

La presente invención tiene también por objeto una composición de maquillaje y/o cuidado de materias queratínicas, que se puede llevar a la práctica mediante un procedimiento de acuerdo con la invención, en forma de una emulsión, que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos las resinas de siloxano definidas anteriormente y al menos un tensioactivo no iónico de silicona seleccionado las polidialquilsiliconas con grupos laterales y/o terminales hidrófilos, especialmente polialquilenados (polioxietilenados (o POE) y/o polioxipropilenados (POP), polidialquilsiliconas con grupos laterales poliglicerolados o glicerolados, y sus mezclas. Preferentemente, la composición comprende, como tensioactivo no iónico de silicona, al menos un alquilo C8-C22 de copoliol dimeticona. De forma ventajosa, dicha composición comprende, además, al menos un tensioactivo orgánico no iónico, tal como se ha definido anteriormente.

La composición de la invención puede comprender uno o varios componentes adicionales, y en particular de los componentes seleccionados entre aceites, tensioactivos no iónicos, elastómeros de silicona anfifílicos, compuestos pastosos de origen no animal, agentes reológicos espesantes y gelificantes de fase grasa (en particular con excepción de los polímeros reticulados de dimeticona), ceras (en particular con excepción de la cera de candelilla, ozoquerita y las ceras siliconadas), agentes gelificantes hidrófilos, cargas, sustancias colorantes tratadas o no superficialmente mediante un agente hidrófobo, polímeros filmógenos, tensioactivos iónicos (en particular con excepción del lauril éter sulfato), fibras, y sus mezclas.

En particular, la composición de acuerdo con la invención puede comprender uno o varios componentes adicionales seleccionados entre aceites,, elastómeros de silicona anfifílicos, agentes reológicos espesantes y gelificantes de fase grasa (en particular con excepción de los polímeros reticulados de dimeticona), cargas, sustancias colorantes tratadas o no superficialmente mediante un agente hidrófobo, polímeros filmógenos especialmente lipófilos, y sus mezclas.

Medio fisiológicamente aceptable

La composición de la invención incluye también un medio fisiológicamente aceptable. Por medio fisiológicamente aceptable, se entiende un medio compatible con la piel, las mucosas y las faneras. El medio fisiológicamente aceptable está adaptado por lo general a la naturaleza del soporte en que debe aplicarse la composición, así como al aspecto para el que la composición debe acondicionarse. De acuerdo con la invención, la composición está en forma de una emulsión que puede tener una fase continua oleosa y acuosa. Dicha emulsión puede ser, por ejemplo, una emulsión inversa (A/O) o directa (O/A), o bien una emulsión múltiple (A/O/A o O/A/O). Las emulsiones inversas (A/O) son preferidas.

Fase acuosa

La composición de acuerdo con la invención incluye al menos una fase acuosa.

La fase acuosa comprende agua. Un agua adecuada para la invención puede ser un agua floral tal como el agua de aciano y/o un agua mineral como el agua de VITTEL, el agua de LUCAS o el agua de la ROCHE POSAY y/o agua termal.
La fase acuosa puede incluir también disolventes orgánicos miscibles con el agua (a temperatura ambiente -25 °C) como por ejemplo los monoalcoholes que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, como el etanol, isopropanol; los polioles que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, que tienen preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono, y que tienen preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, como el glicerol, propilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol, hexilenglicol, dipropilenglicol, dietilenglicol; los éteres de glicol (especialmente los que tienen de 3 a 16 átomos de carbono) tales como alquil(C_1-C_4) éter de mono, di- o tripropilenglicol, los alquil (C_1-C_4) éteres de mono, di- o trietilenglicol, y sus mezclas.

La fase acuosa puede comprender además de agentes de estabilización, por ejemplo cloruro de sodio, dicloruro de magnesio y el sulfato de magnesio. La fase acuosa también puede incluir cualquier compuesto hidrosoluble o hidrodispersable compatible con una fase acuosa tales como gelificantes, polímeros filmógenos, espesantes, tensioactivos y sus mezclas.

En particular, una composición de la invención puede comprender una fase acuosa en un contenido variable del 3 % al 80 % en peso, especialmente de 5 % a 50 %. y más especialmente de 10 % a 45 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Fase grasa

Una composición cosmética de acuerdo con la presente invención incluye al menos una fase grasa líquida y/o sólida.
En particular, una composición de la invención puede comprender al menos una fase grasa líquida, especialmente al menos un aceite.
Por aceite se entiende cualquier cuerpo graso en forma líquida a temperatura ambiente (20-25 °C) y a presión atmosférica. Una composición de la invención puede comprender una fase grasa líquida en un contenido variable del 1 al 90 %, en particular de 5 a 80 %, en particular de 10 a 70 %, y más concretamente, de 20 a 50 % en peso con respecto al peso total de la composición.
La fase oleosa adecuada para la preparación de las composiciones cosméticas de acuerdo con la invención puede incluir aceites de hidrocarburos, de silicona, fluorados o no fluorados, o sus mezclas, tal como se definen a continuación.

Elastómeros de silicona

Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden incluir un elastómero de silicona anfifílico, preferentemente seleccionado entre los elastómeros de silicona polioxialquilenados y poliglicerolados.

Como elastómeros de silicona polioxialquilenados, se pueden citar los descritos en las patentes US5236986, US5412004, US5837793, US5811487.

Como elastómeros de silicona polioxialquilenados, se pueden utilizar:

- los de nombre INCI PEG-10 polímero reticulado de dimeticona/vinildimeticona: como los comercializados bajo las denominaciones "KSG-21", "KSG-20", por Shin Etsu;
- los de nombre INCI Lactato PEG-15 polímero reticulado de dimeticona/vinildimeticona: como los comercializados bajo las denominaciones "KSG-30" y "KSG-31" "KISG-32" (en isododecano), "KSG-33" (en trioctanoína), "KSG-210", "KSG-310" (en aceite mineral), "KISG-320" (en isododecano), "KSG-330", "KSG-340" por la empresa Shin Etsu.

Como elastómeros de silicona poliglicerolados, se pueden utilizar:

- los de nombre INCI dimeticona (y) polímero reticulado de dimeticona/poliglicerina-3 como los comercializados con las denominaciones "KSG-710" por Shin Etsu;
- los de nombre INCI polímero reticulado de lauril dimeticona/poliglicerina-3 como los comercializados con las denominaciones "KSG-840" (en escualeno) por la empresa Shin Etsu.

Estos elastómeros particulares, cuando están en asociación con las resinas de acuerdo con la invención, pueden permitir mejorar las propiedades de no transferencia y comodidad (flexibilidad) de las composiciones que los comprenden.

Aceites

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un aceite.

El aceite se pude seleccionar aceites de hidrocarburos, aceites de silicona, aceites fluorados.

El aceite se pude seleccionar aceites volátiles, aceites no volátiles, y sus mezclas.

Por aceite de hidrocarburo se entiende un aceite formado esencialmente, es decir constituido, por átomos de carbono y de hidrógeno, y en su caso por átomos de oxígeno, de nitrógeno, y que no contienen átomos de silicio o de flúor; puede incluir grupos éster, éter, amina, amida.

Por aceite siliconado se entiende un aceite que contiene al menos un átomo de silicio, y especialmente que contiene grupos Si-O.

Por aceite fluorado, se entiende un aceite que contiene al menos un átomo de flúor.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender al menos un aceite volátil.

Por "aceite volátil" se entiende un aceite (o medio no acuoso) que se puede evaporar en contacto con la piel en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica. El aceite volátil es un aceite cosmético volátil, líquido a temperatura ambiente, que tiene especialmente una presión de vapor no nula, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en particular una presión de vapor comprendida de 0,13 Pa a 40.000 Pa (10-3 a 300 mm Hg), y preferentemente comprendida de 1,3 Pa a 13.000 Pa (0,01 a 100 mm Hg), y preferentemente comprendida de 1,3 Pa a 13.000 Pa (0,01 a 10 mm Hg).

Además, el aceite volátil tiene por lo general un punto de ebullición, medido a presión atmosférica, comprendido de 150 °C a 260 °C, y preferentemente comprendido de 170 °C a 250 °C.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender un aceite volátil de hidrocarburo especialmente seleccionado entre los aceites de hidrocarburo con un punto inflamación comprendido de 40 °C a 102 °C, preferentemente comprendido de 40 °C a 55 °C, y preferentemente comprendido de 40 °C a 50 °C.

Como aceite volátil de hidrocarburo, se pueden citar los aceites volátiles de hidrocarburo que tienen de 8 a 16 átomos de carbono y sus mezclas, y especialmente los alcanos ramificados en C8-C16 como los iso-alcanos (denominados también isoparafinas) en C8-C16, isododecano, isodecano, isohexadecano y, por ejemplo los aceites comercializados con los nombres comerciales de isopars o de Permetilos, los ésteres ramificados en C8-C16 como el neopentanoato de iso-hexilo, y sus mezclas. Preferentemente, el aceite volátil de hidrocarburo se selecciona entre los aceites volátiles de hidrocarburo que tienen de 8 a 16 átomos de carbono y sus mezclas, en particular entre isododecano, isodecano, isohexadecano, y especialmente isododecano.

Para disponer de buenas propiedades de mantenimiento del color conservando un depósito mate y cómodo para las aplicaciones en la tez, se preferirán los disolventes volátiles de hidrocarburo que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, especialmente de 9 a 13 átomos de carbono. Como disolvente volátil de hidrocarburo con de C8 a C16, se pueden citar espacialmente los alcanos lineales y ramificados, especialmente los ramificados, como los iso-alcanos (denominados también isoparafinas) con de C8-C16, isododecano, isodecano, isohexadecano, y, por ejemplo los aceites comercializados con los nombres comerciales de isopars o de Permetilos, y sus mezclas. Preferentemente, el disolvente volátil de hidrocarburo que tiene de 8 a 16 átomos de carbono se selecciona entre isododecano, isodecano, isohexadecano, y sus mezclas.
De acuerdo con una realización particular, el disolvente volátil es isododecano.

Como aceite volátil de silicona, se pueden citar las siliconas lineales o cíclicas que tienen de 2 a 7 átomos de silicio, estas siliconas incluyen en su caso grupos alquilo o alquiloxi que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. Como aceite de silicona volátil útil en la invención, se puede citar especialmente la octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, heptametilhexiltrisiloxano, heptametiloctiltrisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano y sus mezclas.

El aceite volátil puede estar presente en la composición de acuerdo con la invención en un contenido de 0,1 % al 90 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente de 1 % a 70 % en peso, y preferentemente de 5 % a 50 % en peso.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender al menos un aceite no volátil.

Por "aceite ni volátil" se entiende un aceite que permanece sobre las materias queratínicas a temperatura ambiente y presión atmosférica un mínimo de varias horas y especialmente que tiene una presión de vapor inferior a 10^{-3} mm Hg (0,13 Pa). Un aceite no volátil también se puede definir como el que tiene una velocidad de evaporación tal que en las condiciones definidas anteriormente, la cantidad evaporada al cabo de 30 minutos es inferior a 0,07mg/cm ^{2} .

Como aceite no volátil de hidrocarburo, se puede utilizar el aceite de parafina (o vaselina), escualano, poliisobutileno hidrogenado (aceite de Parleam), perhidroescualeno, aceite de visón, de tortuga, soja, aceite de almendra dulce, palo María, palma, orujo de uva, sésamo, maíz, arara, colza, girasol, algodón, albaricoque, ricino, aguacate, yoyoba, oliva o de gérmenes de cereales; ésteres de ácido lanoleico, ácido oleico, ácido láurico, ácido esteárico; ésteres grasos, especialmente, C12-C36, tales como miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, estearato de butilo, laurato de hexilo, adipato de diisopropilo, isononanoato de diisononilo, palmitato de 2-etil-hexilo, laurato de 2-hexil-decilo, palmitato de 2-octil-decilo, miristato o lactato de 2-octil-dodecilo, succinato de di(2-etilhexilo), malato de diisostearilo, triisoestearato de glicerina o de diglicerina; ácido behénico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico o ácido isosteárico; los alcoholes grasos superiores, especialmente C16-C22, tales como cetanol, alcohol oleico, alcohol linoleico o linolénico, alcohol isosteárico u octil dodecanol; y sus mezclas.

En particular, Para obtener un maquillaje que matice la tez, pero manteniendo un uso cómodo, tanto en el momento de la aplicación que como después del maquillaje, se utilizarán aceites no volátiles de hidrocarburo de C6-C22 que

se puedan seleccionar entre:

- los carbonatos, de fórmula (I) siguiente: R1-O-C(=O)-O-R'1, con R1 y R'1, iguales o diferentes, que representan una cadena de alquilo en C4 a C12, y preferentemente de C5 a C10, lineal o ramificada, saturada o insaturada (preferentemente saturada), que en su caso incluye al menos un ciclo, saturado o no, preferentemente saturado; estos aceites de fórmula (I) puedan ser carbonato de dicaprililo,, comercializado con la denominación Cetiol CC® por la empresa COGNIS, carbonato de di(etil-2-hexilo), comercializado con la denominación TEGOSOFT EM90 por la empresa Goldschmidt, carbonato de diisobutirilo; carbonato de dineopentilo; carbonato de dipentilo; carbonato de dineoheptilo; carbonato de diheptilo, carbonato de disiononilo; o carbonato de dinonilo;
- los monoésteres, de fórmula (II): R2-O-C(=O)-R'2, con R1 y R'2, iguales o diferentes, que representan una cadena de alquilo en C4 a C12, y preferentemente de C5 a C10, lineal o ramificada, saturada o insaturada (preferentemente saturada), que en su caso incluye al menos un ciclo, saturado o no, preferentemente saturado; estos aceites de fórmula (I) puedan ser 2-hexil isobutirato de etilo, 2-hexil butirato de etilo, butirato de caprililo isobutirato de isononilo, 2-hexil hexanoato de etilo, hexanoato de isononilo, hexanoato de neopentilo, heptanoato de caprililo, octanoato de octilo, comercializado con la denominación DRAGOXAT EM90 por la empresa SYMRISE, isononanoato de diisononilo,
- los diésteres de fórmula (III) siguiente: R3-O-C(=O)-R'3-C(=O)-O-R"3, con R3 y R"3, iguales o diferentes, que representan una cadena de alquilo en C4 a C12, y preferentemente de C5 a C10, lineal o ramificada, saturada o insaturada (preferentemente saturada), que en su caso incluye al menos un ciclo, saturado o no, preferentemente saturados, y R'3 representa una cadena de alquileno, saturada o insaturada, en C1 a C4, preferentemente de C2 a C4, como por ejemplo, una cadena de alquileno derivada de succinato (en este caso R'3 es una cadena de alquileno en C2 saturado), maleato (en este caso, R'3 es una cadena de alquileno en C2 insaturada), glutarato (en este caso, R'3 es una cadena de alquileno en C3 saturada), o adipato (en este caso, R'3 es una cadena de alquileno en C4 saturada), R3 y R"3 se seleccionan entre isobutilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, neoheptilo, etil 2-hexilo, octilo, nonilo, isononilo; se pueden citar preferentemente maleato de dicaprililo, especialmente el comercializado por la empresa ALZO; el succinato de di(2-etilhexilo);
- éteres, de fórmula (IV)siguiente : R4-O-R4', con R4 y R4', iguales o diferentes, que representan una cadena de alquilo en C4 a C12, y preferentemente de C5 a C10, lineal o ramificada, saturada o insaturada (preferentemente saturada), que en su caso incluye al menos un ciclo, saturado o no, preferentemente saturado; concretamente, R4 y R"4 se seleccionan entre isobutilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, neoheptilo, etil 2-hexilo, octilo, nonilo, isononilo; entre los compuestos de fórmula (IV), se pueden citar preferentemente éter de dicaprililo, comercializado con la denominación Cetiol OE® por la empresa COGNIS;
- los tri-ésteres de alquilo de fórmula (V): R5-O-C(O)-CH2-CH[-O-C(O)-R'5]-CH2-O-C(O)-R"5, con R5, R'5 y R"5, iguales o diferentes, que representan una cadena de alquilo en C4-C10, preferentemente C5-C8, lineal o ramificada, saturada o insaturada (preferentemente saturada), en particular R5, R'5 y R"5 son idénticos; preferentemente, R5, R'5 y R"5 (en particular idénticos) son radicales alquilo de los ácidos grasos siguientes: ácido caprílico, etil-2 hexílico, neopentanoico, o neoheptanoico; se pueden citar preferentemente, como compuesto de fórmula (V), el triglicérido caprílico cáprico, comercializado con la denominación MYRITOL 318® por la empresa COGNIS;
- y sus mezclas.

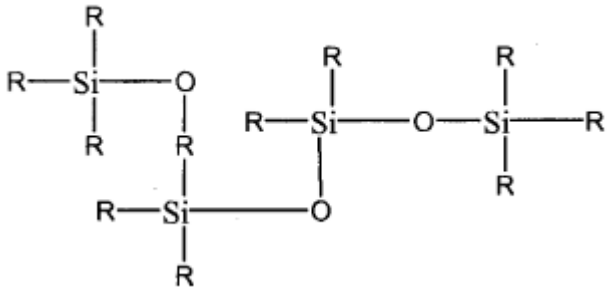
El aceite no volátil de hidrocarburo de C6-C22 ventajosamente utilizado en dichas composiciones de maquillaje y/o cuidado destinadas a matizar la tez es carbonato de dicaprililo, especialmente el comercializado con la denominación CETIOL CE® por la empresa COGNIS.

De forma ventajosa, cuando la composición está destinada al maquillaje y/o el cuidado de los labios y comprende un aceite no volátil, este aceite se selecciona entre los aceites de silicona fenilados. Un aceite de ese tipo también se denomina silicona fenilada.
Por silicona fenilada se entiende un organopolisiloxano sustituido por al menos un grupo fenilo. La silicona fenilada es preferentemente no volátil. Por "no volátil" se entiende un aceite cuya presión de vapor a temperatura ambiente y presión atmosférica, no es nula e inferior a 0,13 Pa.

Preferentemente, el peso molecular en peso del aceite fenilado está comprendido entre 500 y 10 000 g/mol.

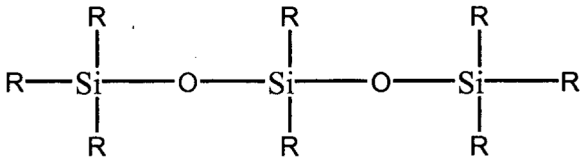
El aceite de silicona se pude seleccionar entre feniltrimeticonas, fenil dimeticonas, fenil trimetilsiloxi difenilsiloxanos, difenil dimeticonas, difenil metildifenil trisiloxanos, 2-feniletil trimetilsiloxisilicatos.

El aceite de silicona puede responder a la fórmula:



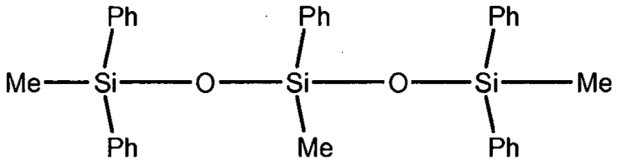
en la que los grupos R representan independientemente entre sí un metilo o un fenilo. Preferentemente en esta fórmula, el aceite siliconado incluye al menos tres grupos fenilo, por ejemplo, al menos cuatro, al menos cinco o al menos seis.

De acuerdo con otra realización, el aceite de silicona responde a la fórmula:



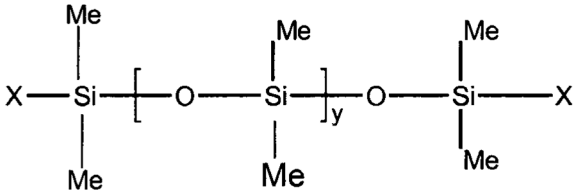
en la que los grupos R representan independientemente entre sí un metilo o un fenilo. Preferentemente en esta fórmula, dicho organopolisiloxano incluye al menos tres grupos fenilo, por ejemplo, al menos cuatro o al menos cinco.

Se pueden utilizar las mezclas de organopolisiloxanos fenilados anteriormente descritas.
Se pueden citar por ejemplo las mezclas de organopolisiloxano trifenilo, tetra- o penta-fenilo. De acuerdo con otra realización, el aceite de silicona responde a la fórmula:



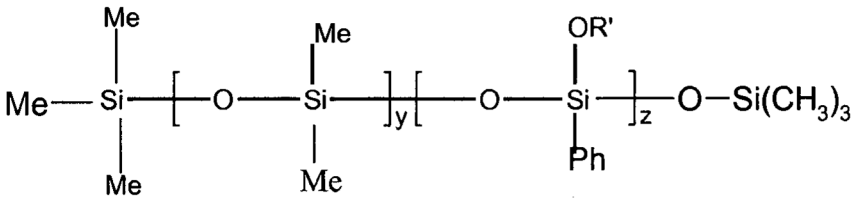
en la que Me representa metilo, Ph representa fenilo. Una silicona fenilada de este tipo es especialmente la fabricada por Dow Corning con la referencia Dow Corning 555 Cosmetic Fluid (nombre INCII: trimetil pentafenil trisiloxano). También se puede utilizar la referencia de Dow Corning 554 Cosmetic Fluid

De acuerdo con otra realización, el aceite de silicona responde a la fórmula:



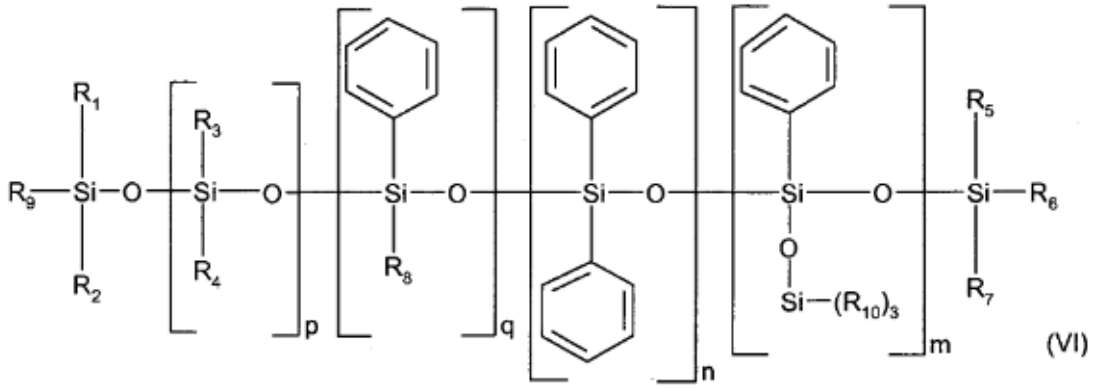
en la que Me representa metilo, y está comprendido entre 1 y 1 000, y X representa -CH2-CH(CH3)(Ph).

De acuerdo con otra realización, el aceite de silicona responde a la fórmula:



en la que -OR' representa -O-SiMe3, y está comprendido 1 y 1 000 et z está comprendido entre 1 y 1000.

El aceite de silicona fenilado se puede seleccionar entre las siliconas feniladas de fórmula (VI) siguiente:

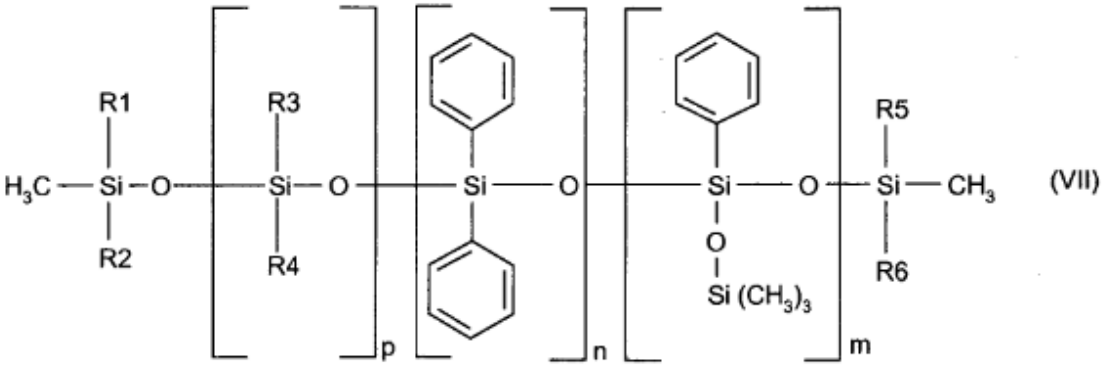


en la que

- R1 a R10, independientemente entre sí, son radicales hidrocarburo, saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, en C1-C30,
- m, n, p y q son, independientemente entre sí, números enteros comprendidos entre 0 y 900, con la condición de que la suma 'm+n+q' sea diferente de 0.

Preferentemente, la suma 'm+n+q' está comprendida entre 1 y 100. Preferentemente, la suma 'm+n+p+q' está comprendida entre 1 y 900. mejor entre 1 y 800. Preferentemente, q es igual a 0.

El aceite de silicona fenilado se puede seleccionar entre las siliconas feniladas de fórmula (VII) siguiente:



en la que:

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

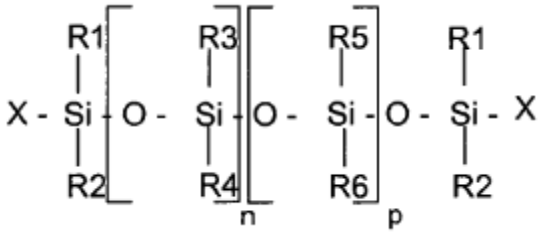
Preferentemente, R1 a R6, independientemente entre sí, representan un radical hidrocarburo saturado, lineal o ramificado, en C1-C30, especialmente en C1-C12, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo.

A destacar, R1 a R6 pueden ser idénticos, y además pueden ser un radical metilo. Preferentemente, se puede tener m=1 o 2 o 3, y/o n=0 y/o p=0 o 1, en la fórmula (VII).

Se pueden utilizar un aceite de silicona fenilado de fórmula (VI) que tenga una viscosidad a 25 °C comprendida entre 5 y 1500 mm^2/s (es decir 5 a 1500 cSt), preferentemente con una viscosidad comprendida entre 5 y 1000 mm^2/s (es decir 5 a 1000 cSt). Como aceite de silicona fenilado de fórmula (VII), se pueden utilizar especialmente las feniltrimeticonas tales como DC556 de Dow Corning (22,5 cSt), el aceite Silbione 70663V30 de Rhone Poulenc (28 cSt), o las difenildimeticonas tales como los aceites Belsil, especialmente Belsil PDM1000 (1000cSt), Belsil PDM 200

(200 cSt) y Belsil PDM 20 (20cSt) de Wacker. Los valores entre paréntesis representan las viscosidades a 25 °C.

El aceite de silicona no volátil se puede seleccionar entre las siliconas de fórmula:



en la que:

R_1, R_2, R_5 y R_6 son, juntos o por separado, un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,
R_3 y R_4 son, juntos o por separado, un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un radical arilo,
X es un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical hidroxilo o un radical vinilo,
n y p se seleccionan de forma que transmitan al aceite un peso molecular en peso inferior a 200 000 g/mol, preferentemente inferior a 150 000 g/mol y aún más preferentemente inferior a 100 000 g/mol.

El aceite no volátil puede estar presente en la composición en un contenido de 0,1 % al 70 % en peso, con respecto al peso total de la fase grasa líquida no volátil, preferentemente de 0,5 % a 60 % en peso, y preferentemente de 1 % a 50 % en peso.

Para los productos de maquillaje de la piel, especialmente las bases de maquillaje y los labiales, se utilizarán ventajosamente los aceites de siliconas lineales volátiles o no volátiles. La asociación de resinas de acuerdo con la invención y un aceite de silicona lineal puede permitir especialmente mejorar la no transferencia.

Para los productos de maquillaje de la piel, especialmente los labiales, se utilizan ventajosamente los aceites de silicona fenilados. La asociación de resinas de acuerdo con la invención y un aceite de silicona fenilado puede permitir especialmente mejorar el brillo, la comodidad y disminuir la sensación pegajosa.

Tensioactivos no iónicos

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un tensioactivo no iónico adicional, donde este tensioactivo no iónico difiere del hidrocarburo tensioactivo no iónico de silicona como el que se ha descrito anteriormente.

En particular, se puede utilizar un emulsionante que tenga a 25 °C un balance HLB (balance hidrófilo - lipófilo) en el sentido de GRIFFIN, específico de la composición que se desea obtener. El valor HLB según GRIFFIN se define en J. Soc. Cosm. Chem. 1954 (volumen 5), páginas 249-256. Se puede consultar el documento "Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER", volumen 22, p. 333-432, 3ª edición, 1979, WILEY, para la definición de las propiedades y las funciones (emulsionantes) de los tensioactivos, en particular la p 347-377 de dicha referencia, para los tensioactivo no iónico.

Los tensioactivos no iónicos utilizados preferentemente en la composición de acuerdo con la invención se seleccionan entre:

a) los tensioactivos no iónicos con un HLB superior o igual a 8 a 25 °C, utilizados solos o en mezcla; se pueden citar especialmente:

- ésteres y éteres de osas tales como la mezcla de cetilestearil glucósido y los alcoholes cetílico y estearílico como el Montanov 68 de Seppic;
- los éteres oxietilenados y/u oxipropilenados (que pueden incluir de 1 a 150 grupos oxietileno et/u oxipropileno) de glicerol;
- los éteres oxietilenados y/u oxipropilenados (que pueden incluir de 1 a 150 grupos oxietileno et/u oxipropileno) de alcoholes grasos (especialmente de alcohol C8-C24, y preferentemente C12-C18) como el éter de oxietileno de alcohol cetearílico con 30 grupos oxietileno (nombre CTFA "Ceteareth-30"), el éter de oxietileno de alcohol estearílico con 20 grupos oxietileno (nombre CTFA "Steareth-30"), y el éter oxietilenado de la mezcla de alcoholes grasos C12-C15 que incluyen 7 grupos oxietileno (nombre CTFA "C12-15 Pareth-7") comercializado con la denominación NEODOL 25-7® par SHELL CHEMICALS,
- ésteres de ácidos grasos (en particular de ácido C8-C24, y preferentemente C16-C22) y de polietilenglicol (que pueden incluir de 1 a 150 unidades de etilenglicol) tales como el estearato de PEG-50 y el monostearato

de PEG-40 comercializado con el nombre MYRJ 52P® por la empresa ICI UNIQUEMA,

- ésteres de ácidos grasos (en particular de ácido C8-C24, y preferentemente C16-C22) y los éteres de glicerol oxietilenados y/u oxipropilenados (que pueden incluir de 1 a 150 grupos oxietileno y/u oxipropileno); como el monoestearato de PEG-200 glicerilo vendido con la denominación Simulsol 220 TM® por la empresa SEPPIC; el estearato de glicerilo polietoxilado con 30 grupos de óxido de etileno como el producto TAGAT S® vendido por la empresa GOLDSCHMIDT, oleato de glicerilo polietoxilado con 30 grupos de óxido de etileno como el producto TAGAT O® vendido por la empresa GOLDSCHMIDT, cocoato de glicerilo polietoxilado con 30 grupos de óxido de etileno como el producto VARIONIC LI 13® vendido por la empresa SHEREX, isoestearato de glicerilo polietoxilado con 30 grupos de óxido de etileno como el producto TAGAT L® vendido por la empresa GOLDSCHMIDT y laurato de glicerilo polietoxilado con 30 grupos de óxido de etileno como el producto TAGAT I® de la empresa GOLDSCHMIDT,
- ésteres de ácidos grasos (en particular de ácido C8-C24, y preferentemente C16-C22) y los éteres de sorbitol oxietilenados y/u oxipropilenados (que pueden incluir de 1 a 150 grupos oxietileno y/u oxipropileno); como el polysorbate 20 vendido con la denominación Tween 20® por la empresa CRODA, el polysorbate 60 vendido con la denominación Tween 60® por la empresa CRODA,
- el copoliol dimeticona, como el vendido con la denominación Q2-5220® por la empresa DOW CORNING,
- el benzoato de copoliol dimeticona (FINSOLV SLB 101® y 201® de la empresa FINTEX),
- los copolímeros de óxido de propileno y óxido de etileno, también denominados policondensados OE/OP,
- y sus mezclas.

Los policondensados OE/OP son más especialmente copolímeros compuestos por bloques de polietilenglicol y polipropilenglicol, como por ejemplo los policondensados en tribloque de polietilenglicol / polipropilenglicol / polietilenglicol. Estos policondensados en tribloque tienen por ejemplo, la estructura química siguiente:

$$H\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_a\text{-}(O\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2)_b\text{-}(O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_a\text{-}OH,$$

fórmula en la que a está comprendido de 2 a 120, y b está comprendido de 1 a 100.

El policondensado OE/OP tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso comprendido entre 1000 y 15000, y mejor comprendido entre 2000 y 13000. De forma ventajosa, dicho policondensado OE/OP tiene una temperatura de turbidez, a 10 g/l en agua destilada, superior o igual a 20 °C, preferentemente superior a 60 °C. La temperatura de turbidez se determina según la norma ISO 1065. Como policondensado OE/OP útil de acuerdo con la invención, se pueden citar los les policondensados tribloque de polietilenglicol / polipropilenglicol / polietilenglicol vendidos con las denominaciones SYNPERONIC® como los SYNPERONIC PE/ L44® y SYNPERONIC PE/F127® por la empresa ICI.

b) los tensioactivos no iónicos con un HLB inferior a 8 a 25 °C, en su caso asociados a uno o varios agentes tensioactivos no iónicos de HLB superior a 8 a 25 °C, tales como los anteriormente citados tales como

- los ésteres y éteres de osas tales como estearato de sacarosa, cocoato de sacarosa, estearato de sorbitán y sus mezclas como Arlatone 2121® comercializado por la empresa ICI;
- los éteres oxietilenados y/u oxipropilenados (que pueden incluir de 1 a 150 grupos oxietileno et/u oxipropileno) de alcoholes grasos (especialmente de alcohol C8-C24, y preferentemente C12-C18) como el éter de oxietileno de alcohol estearílico con 2 grupos oxietileno (nombre CTFA "Steareth-30"),
- ésteres de ácidos grasos (en particular de ácido C8-C24, y preferentemente C16-C22) y de poliol, especialmente glicerol o sorbitol, tales como estearato de glicerilo, estearato de glicerilo como el producto vendido con la denominación TEGIN M® por la empresa GOLDSCHMIDT, laurato de glicerilo como el producto vendido con la denominación IMWITOR 312® por la empresa HULS, estearato de poliglicerilo-2, triestearato de sorbitán, ricinoleato de glicerilo;
- lecitinas, tales como las lecitinas de soja (como Emulmetik 100 J de Cargill, o Biophilic H de Lucas Meyer);
- la mezcla de ciclometicona /copoliol dimeticona vendida con la denominación Q2-3225C® por la empresa DOW CORNING.

El(los) tensioactivo(s) no iónico(s) adicional(es) utilizado(s) en la composición puede(n) seleccionarse especialmente entre los polidimetil (o dialquil) siliconas con grupos laterales y/o terminales hidrófilos polioxialquilenados polioxietilenados (o POE) y/o polioxipropilenados (o PPO). En particular, se pueden citar los polidimetil siloxanos con grupos laterales y/o terminales POE, tales como especialmente KF-6011, KF-6012, KF-6013, KF-601S, KF-6016 y KF-6017 de la empresa Shin Etsu o incluso los bis-PEG/PPG-14/14 dimeticona y ciclopentasiloxano comercializados con la denominación ABIL EM97 por la empresa Evonik GOLDSCHMIDT, y los polidimetilsiloxanos ramificados con grupos laterales POE, tales como especialmente la PEG-9 polidimetil siloxietil dimeticona, comercializada con la denominación KF-6028 por la empresa Shin Etsu.

Agente reológico espesante o gelificante de la fase grasa

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además un agente reológico espesante o gelificante de la fase grasa.

Por "agente reológico espesante o gelificante de la fase grasa" se entiende un compuesto adecuado para aumentar la viscosidad de la fase grasa de la composición. El agente reológico espesante o gelificante de la fase grasa permite obtener especialmente una composición que puede presentar una textura desde texturas fluidas a texturas sólidas.

Preferentemente, los agentes reológicos espesantes o gelificantes de la fase grasa se seleccionan entre polímero cristalinos, agentes estructurales lipófilos minerales, poliamidas lipófilas, poliureas y poliuretanos lipófilos, los polímeros de silicona que incluyen, en su caso, al menos una unidad de hidrocarburo que incluye dos grupos que pueden establecer enlaces de hidrógeno seleccionados entre grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamate, urea, uretano, tiourea, oxamido, guanidino, biguanidino y sus combinaciones, organogelificantes, polímeros en bloque, agentes cristalinos líquidos de tipo colesterol, los copolímeros de dimeticona/vinildimeticona, y los copolímeros de vinildimeticona/alquil dimeticona, tales como los copolímeros de vinildimeticona/lauril dimeticona.

El agente reológico espesante o gelificante de la fase grasa se puede seleccionar entre:

- polímeros cristalinos, preferentemente seleccionados entre polímeros semicristalinos, ésteres de dextrina y ácido graso, polisacáridos modificados hidrófobos, copolímeros de olefinas cristalinas y policondensados cristalinos;
- agentes estructurales lipófilos minerales, como arcillas lipófilas y silicios hidrófobos, como la sílice pirógena tratada para convertirla en hidrófoba,
- polímeros de tipo poliamida lipófila,
- poliureas y poliuretanos lipófilos,
- los polímeros de silicona que incluyen, en su caso, al menos una unidad de hidrocarburo que incluye dos grupos que pueden establecer enlaces de hidrógeno seleccionados entre grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamate, urea, uretano, tiourea, oxamido, guanidino, biguanidino y sus combinaciones, preferiblemente grupos amida,
- organogelificantes;
- polímeros en bloque;
- agentes cristalinos líquidos de tipo colesterol;
- elastómeros de silicona;
- y sus mezclas.

Preferentemente, el agente reológico de la fase grasa se selecciona entre polímeros semicristalinos, polímeros en bloque, polímeros de tipo poliamida lipófila, y los polímeros de silicona que incluyen al menos una unidad de hidrocarburo que incluye dos grupos que pueden establecer enlaces de hidrógeno seleccionados entre grupos amida, agentes estructurales lipófilos minerales, en particular arcillas lipófilas y silicios hidrófobos, y elastómeros de silicona.

Se precisa que, de acuerdo con la invención, en el caso de las asociaciones de un agente reológico de la fase grasa con un aceite, por aceite se entiende un cuerpo graso líquido a temperatura ambiente. Los aceites pueden ser los descritas anteriormente.

Agentes estructurantes lipófilos minerales

El agente reológico espesante o gelificante de la fase grasa puede ser un agente estructurante lipófilo mineral.

Se pueden citar especialmente las arcillas lipófilas, tales como las arcillas modificadas en su caso como las hectoritas modificadas mediante un cloruro de amonio de ácido graso C_{10} C_{22}, como hectorita modificada mediante un cloruro de diestearil dimetilamonio.

Las arcillas so silicatos que contienen un catión que se puede seleccionar entre los cationes calcio, magnesio, aluminio, sodio, potasio, litio, y sus mezclas.

A modo de ejemplos de dichos productos, se pueden citar arcillas de la familia de las esmectitas tales como las montmorillonitas, hectoritas, bentonitas, beidellitas, saponitas, así como la familia de las vermiculitas, stevensita, cloritas. Estas arcillas pueden ser de origen natural o sintético.

La arcilla se puede seleccionar entre la montmorillonita, bentonita, hectorita, atapulgita, sepiolita, y sus mezclas. La arcilla es preferentemente una bentonita o una hectorita.

Las arcillas organófilas son arcillas modificadas con un compuesto químico seleccionado entre aminas cuaternarias, aminas terciarias, acetatos aminados, imidazolinas, jabones aminados, sulfatos grasos, alquil aril sulfonatos, óxidos de aminas, y sus mezclas.

Como arcillas organófilas se pueden citar las quaternium-18 bentonitas como las comercializadas con las denominaciones Bentone 3, Bentone 38, Bentone 38V por la empresa Elementis, Tixogel VP por la empresa United catalyst, Claytone 34, Claytone 40, Claytone XL por la empresa Southern Clay; bentonitas de esteralconio tales

como las vendidas bajo las denominaciones Bentone 27V por la empresa Elementis, Tixogel LG por la empresa United Catalyst, Claytone AF, Claytone APA por la empresa Southern Clay; Las quaternium-18/benzalconio bentonita tales como las vendidas bajo las denominaciones Claytone HT, Claytone PS por la empresa Southern Clay.

De acuerdo con una realización preferida, el agente espesante se selecciona entre las arcillas modificadas organófilas, tales como hectorita modificada mediante estearato de bencildimetilamonio.

También se pueden citar las sílices hidrófobas, como la sílice pirógena tratadas superficialmente mediante un agente hidrófobo cuyo tamaño de partículas es inferior a 1 mm. También es posible modificar químicamente la superficie de la sílice por reacción química generando una disminución del número de grupos silanol presentes en la superficie de la sílice. Se pueden sustituir especialmente los grupos silanol por grupos hidrófobos: se obtiene en este caso una sílice hidrófoba. Los grupos hidrófobos pueden ser:

- grupos trimetilsiloxilo, que se obtienen especialmente por tratamiento de la sílice pirógena en presencia de hexametildisilazano. Las sílices tratadas de esta forma se denominan "silicato de sílice" según la CTFA (6ª edición, 1995). Se comercializan, por ejemplo con las referencias "AEROSIL R812®" por la empresa Degussa, "CAB-O-SIL TS-530®" por la empresa Cabot.
- grupos dimetilsililoxilo o polidimetilsiloxano, que se obtienen especialmente por tratamiento de la sílice pirógena en presencia de polidimetilsiloxano o dimetilclorosilano. Las sílices tratadas de esta forma se denominan "silicato de dimetil sílice" según la CTFA (6ª edición, 1995). Se comercializan, por ejemplo con las referencias "AEROSIL R972®", "AEROSIL R974®" por la empresa Degussa, "CAB-O-SIL TS-610®", "CAB-O-SIL TS-720®" por la empresa Cabot.

La sílice pirógena hidrófoba presenta preferentemente un tamaño de partículas que puede ser de nanométrico a micrométrico, por ejemplo, comprendido de aproximadamente 5 a 200 nm.

Polímeros de poliamidas lipófilas

Por polímero, en el marco de la invención, se entiende un compuesto que tiene al menos 2 unidades repetitivas, preferentemente al menos 3 unidades repetitivas y mejor 10 unidades repetitivas.

Como polímeros de poliamidas estructurantes lipófilas preferidos útiles en la invención, se pueden citar las poliamidas ramificadas mediante cadenas grasas colgantes y/o cadenas grasas terminales que tienen de 12 a 120 átomos de carbono y especialmente de 12 a 68 átomos de carbono, las cadenas grasas terminales están unidas a la estructura de poliamida por grupos éster. Estos polímeros son más especialmente los descritos en el documento US-A-5783657 de la empresa Unión Camp. En particular, se pueden citar los polímeros cuyo nombre INCI es "copolímero de etilendiamina/estearilo dimerizado con dilinoleato" y "copolímero de etilendiamina/estearilo dimerizado con sebacato"

A modo de ejemplo de los polímeros estructurantes útiles en la composición de acuerdo con la invención, se pueden citar los productos comerciales vendidos por la empresa Bush Boake Allen con los nombres Uniclear 80, Uniclear 100 Uniclear 80 V, Uniclear 100 V y Uniclear 100 VG. Se venden respectivamente en forma de gel con un 80 % (en sustancia activa) en un aceite mineral y de 100 % (en sustancia activa). Tienen un punto de reblandecimiento de 88 a 94 °C. Estos productos comerciales son una mezcla de copolímero de un diácido C_{36} condensado en etilendiamina, con una masa molecular media de aproximadamente 6000. Las terminaciones de ácido restantes, además, están esterificadas mediante alcohol cetílico, estearílico o sus mezclas (denominadas también alcohol cetiilestearílico).

Polímeros de poliurea o poliuretanos lipófilos

Como agente reológico de la fase grasa, también se pueden citar los poliuretanos y las poliureas solubles o dispersables en el aceite o aceites de hidrocarburo, y que comprenden:

- al menos dos grupos uretano, o al menos dos grupos urea o al menos un grupo uretano y un grupo urea en la cadena,
- al menos una secuencia o un injerto de hidrocarburo o poliéster alifático con cadena de hidrocarburo larga, preferentemente ramificada.

Por cadena de hidrocarburo larga se entiende una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, que incluye al menos 8 átomos de carbono y preferentemente de 10 a 500 átomos de carbono.

Polímeros de silicona lipófilos:

Los agentes estructurales lipófilos poliméricos de silicona son por ejemplo los polímeros de tipo poliorganosiloxano como 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. De

acuerdo con la invención, los polímeros utilizados como agente estructurante pueden pertenecer a las dos familias siguientes:

1) poliorganosiloxanos que contienen al menos dos grupos que pueden establecer enlaces de hidrógeno, estando estos dos grupos situados en la cadena del polímero, y/o

2) Poliorganosiloxanos que contienen al menos dos grupos que pueden establecer enlaces de hidrógeno, estando estos dos grupos situados en injertos o ramificaciones.

Los grupos que pueden establecer enlaces de hidrógeno se pueden seleccionar entre grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamate, urea, uretano, tiourea, oxamido, guanidino, biguanidino y sus combinaciones.

De acuerdo con una primera variante, los polímeros de silicona son poliorganosiloxanos tales como se ha definido anteriormente y cuyas unidades que pueden establecer enlaces de hidrógeno están situados en la cadena del polímero.

De acuerdo con una variante de la invención, también se puede utilizar un polímero que comprende además al menos una unidad de hidrocarburo que incluye dos grupos que pueden establecer enlaces de hidrógeno seleccionados entre grupos amida, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamate, urea, uretano, tiourea, oxamido, guanidino, biguanidino y sus combinaciones.

Estos copolímeros pueden ser polímeros en bloque, polímeros de secuencia o polímeros injertados.

A modo de ejemplo de polímero de silicona que se puede utilizar, se pueden citar las poliamidas de silicona, obtenidas según los ejemplos 1 a 3 del documento US-A-5.981.680.

De acuerdo con una variante de una realización de la invención, el polímero está constituido por un homopolímero o copolímero con grupos uretano o urea. Estos polímeros se describen en detalle en la solicitud WO 2003/106614 publicada el 24/12/2003 cuyo contenido se incorpora en la presente solicitud por referencia.

Los polímeros y copolímeros utilizados en la composición de la invención tienen ventajosamente una temperatura de transición sólido-líquido de 45 °C a 190 °C. Preferentemente, presentan una temperatura de transición sólido-líquido comprendida entre 70 y 130 °C y mejor de 80 °C a 105 °C.

Organogelificantes:

El estucturante oleoso también se puede seleccionar entre los gelificantes orgánicos moleculares no poliméricos, también denominados organogelificantes, que son compuestos cuyas moléculas pueden constituir entre ellas interacciones físicas que producen la autoagregación de las moléculas con formación de una red supramolecular tridimensional que es responsable de la gelificación del aceite o aceites (también denominado fase grasa líquida).

La red supramolecular puede ser el resultado de la formación de una red de fibrillas (debidas a superposiciones o agregaciones de las moléculas de organogelificante), que inmoviliza las moléculas de la fase grasa líquida.

La capacidad para formar la red de fibrillas, y por tanto de gelificar, depende de la naturaleza (o categoría de productos químicos) del organogelificante, de la naturaleza de los sustituyentes que incluyen una clase química dada por sus moléculas dada la naturaleza de la fase grasa líquida.

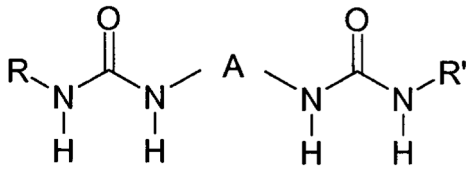
Las interacciones físicas son diversas pero excluyen la cristalización simultánea. Estas interacciones físicas son especialmente interacciones del tipo enlaces de hidrógeno complementarios entre sí, interacciones π entre ciclos insaturados, interacciones dipolares, enlaces de coordinación con derivados organometálicos y sus asociaciones. En general, Cada molécula de un organogelificante puede establecer varios tipos de interacciones físicas con una molécula vecina. También, de forma ventajosa, las moléculas de los organogelificantes de acuerdo con la invención incluyen al menos un grupo que puede establecer enlaces de hidrógeno y mejor dos grupos que pueden establecer enlaces de hidrógeno, al menos un anillo aromático y mejor al menos dos anillos aromáticos, al menos uno o varios enlaces de insaturación etilénica y/o al menos uno o varios carbonos asimétricos. Preferentemente, los grupos que pueden establecer enlaces de hidrógeno se seleccionan entre los grupos hidroxilo, carbonilo, amina, ácido carboxílico, amida, urea, bencilo y sus asociaciones.

El o los organogelificantes de acuerdo con la invención son solubles en la fase grasa líquida después de un calentamiento hasta obtener una fase líquida homogénea transparente. Pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente y presión atmosférica.

El o los organogelificantes moleculares útiles en la composición de acuerdo con la invención son especialmente los descritos en el documento "Specialist Surfactants", editado por D. Robb de 1997, p.209-263, capítulo 8 de P. Terech, las solicitudes europeas EP-A-1068854 y EP-A-1086945 o incluso en la solicitud WO-A-02/47031.

Se pueden citar especialmente entre dichos organogelificantes las amidas de ácidos carboxílicos, especialmente de los ácidos tricarboxílicos tales como las ciclohexanetricarboxamidas (véase la solicitud de patente europea EP-A-1068854), las diamidas que tienen cadenas de hidrocarburos incluyendo cada una de ellas 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 seleccionado entre los grupos éster, urea y flúor (ver la solicitud EP-A-1086945) y especialmente las diamidas resultado de la reacción del diaminociclohexano, especialmente del diaminociclohexano en forma trans, y un cloruro de ácido como por ejemplo N,N'-bis (dodecanoil)-1,2-diaminociclohexano, las amidas de N-acilaminoácidos como las diaminas que son el resultado de la acción de un N-acilaminoácido con aminas que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, como por ejemplo los descritos en el documento WO-93/23008 y especialmente las amidas de ácido N-acilglutámico donde el grupo acilo representa una cadena de alquilo de Cg a C_{22} tales como la dibutilamida del ácido N-lauroil-L-glutámico, fabricado o comercializado por la empresa Ajinomoto con la denominación GP-1 y sus mezclas.

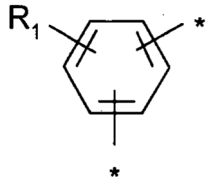
También se pueden utilizar como organogelificantes los compuestos de tipo bis-urea de la siguiente fórmula general:



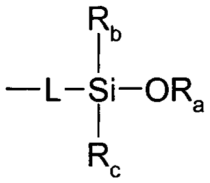
(I)

en la que:

- A es un grupo de fórmula (II):



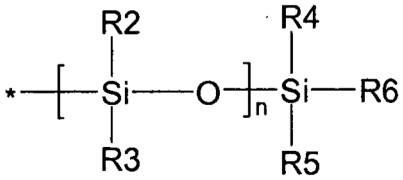
siendo R1 un radical alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado, y los * simbolizando los puntos de unión del grupo A a cada uno de los dos átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (I), y
- R y R', iguales o diferentes, se seleccionan entre:
- i) los radicales de fórmula (III):



(III)

en la que:
- L es un enlace simple o un radical divalente de carbono, especialmente un hidrocarburo (alquileno), lineal, ramificado y/o cíclico. saturado o insaturado, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, y que puede incluir de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre N, O y S;
- Ra es:

  a) un radical de carbono, especialmente de hidrocarburo (alquilo), lineal, ramificado y/o cíclico. saturado o insaturado, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, y que puede incluir de 1 a 8 heteroátomos seleccionados entre N, O, Si y S; o bien
  b) un radical de silicio de fórmula:

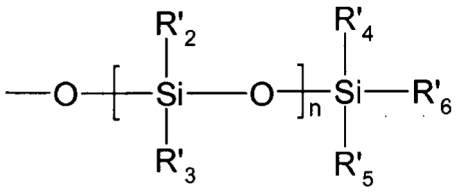


con n comprendido entre 0 y 100, especialmente entre 1 y 80, por ejemplo de 2 a 20;

y siendo R2 a R6, independientemente entre sí, radicales carbono, especialmente hidrocarburos (alquilos) lineales o ramificados, que tienen de 1 a 12, especialmente de 1 a 6 átomos de carbono, y que pueden incluir de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre N, especialmente O;

- Rb y Rc, independientemente entre sí, se han seleccionado entre:

  a) radicales carbono, especialmente hidrocarburos (alquilos), lineales, ramificados y/o cíclicos, saturados o insaturados, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, y que puede incluir de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre N, O, Si y S;
  b) los radicales de fórmula:

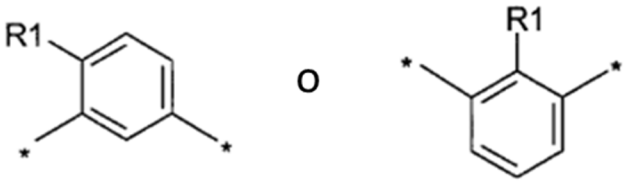


con n comprendido entre 0 y 100, especialmente entre 1 y 80, por ejemplo de 2 a 20;
y siendo R'2 a R'6, independientemente entre sí, radicales carbono, especialmente hidrocarburos (alquilos) lineales o ramificados, que tienen de 1 a 12, especialmente de 1 a 6 átomos de carbono, y que pueden incluir de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre N, especialmente O,
y

- ii) los radicales alquilo C1 a C30, lineal, ramificado y/o cíclico. saturado o insaturado, y que incluye en su caso de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre N, S, F y N;

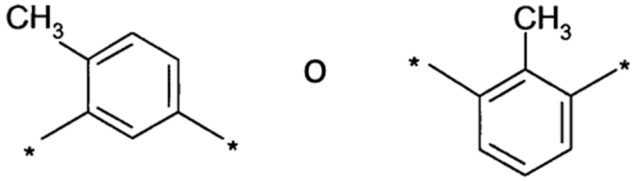
entendiéndose que al menos uno de los radicales R y/o R' tiene la fórmula (III).

Especialmente, el grupo A puede tener la fórmula:



en la que R1 y los * son como se han definido anteriormente.

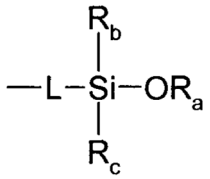
En particular, R1 puede ser un grupo metilo, lo que conduce a un grupo A de fórmula:



en la que los * son como se han definido anteriormente.

En particular, los compuestos de acuerdo con la invención pueden estar en forma de mezcla unida al hecho de que A puede ser una mezcla de 2,4-tolileno y 2,6-tolileno, especialmente en las proporciones (isómero 2,4)/(isómero 2,6) comprendidas 95/5 a 80/20.

De acuerdo con la invención, al menos uno de los radicales R y/o R' debe tener la fórmula (III):

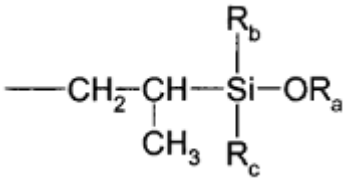


(III)

En esta fórmula, L es preferentemente un radical divalente de carbono, especialmente un hidrocarburo (alquileno), lineal, ramificado y/o cíclico. saturado o insaturado, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, y que puede incluir de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre N, O y S. En el radical L, la cadena de carbono puede estar interrumpida por el/los heteroátomos y/o puede incluir un sustituyente que incluye dicho/dichos heteroátomos.

En particular, L puede tener la estructura $-(CH_2)n-$ en la que n= 1 a 18, especialmente 2 a 12, por ejemplo de 3 a 8. Preferentemente, L se selecciona entre radicales metileno, etileno, propileno, butileno y especialmente n-butileno u octileno.

El radical L puede también estar ramificado, por ejemplo del tipo $-CH_2-CH(CH_3)-$, lo que conduce al radical de fórmula (III) siguiente:



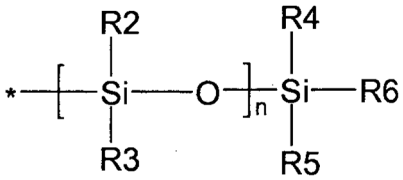
El radical Ra puede ser un radical de carbono, especialmente de hidrocarburo (alquilo), lineal, ramificado y/o cíclico. saturado o insaturado, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, y que puede incluir de 1 a 8 heteroátomos seleccionados entre N, O, Si y S. la cadena de carbono puede estar interrumpida por el/los heteroátomos y/o puede incluir un sustituto que incluye dicho/dichos heteroátomos; los heteroátomos pueden formar uno o varios grupos -SiO- (u -OSi)-.

De este modo, el radical Ra puede tener la estructura $-(CH_2)n'-CH_3$ en la que n' = 0 a 17, especialmente 1 a 12, por ejemplo de 1 a 6. En particular, Ra puede ser metilo, etilo, propilo o butilo.

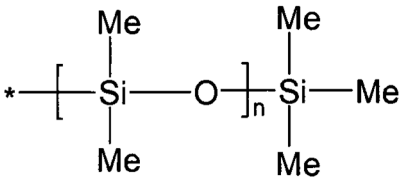
Puede tener igualmente la estructura $-(CH_2)x-O-(CH_2)z-CH_3$ o bien $-(CH_2)x-O-(CH_2)y-O-(CH_2)z-CH_3$, en la que x = 1 a 10, preferentemente 2; y=1 a 10 preferentemente 2, y z= 0 a 10, preferentemente 0 o 1.

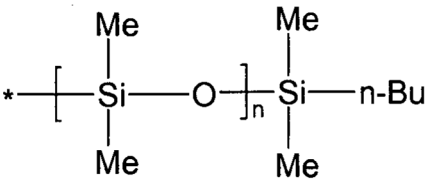
El radical Ra también puede tener la estructura $-SiR_4R_5R_6$ (caso en que n=0), en la que R4, R5 y R6 son, independientemente entre sí, preferentemente, radicales alquilo, que comprenden de 1 a 12 átomos de carbono, especialmente de 1 a 6 átomos de carbono; en particular R4, R5 y/o R6 se pueden seleccionar entre metilo, etilo, propilo, butilo,

El radical Ra puede ser igualmente un radical de silicio de fórmula,

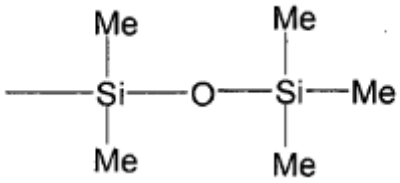


en la que R2 a R6 son, independientemente entre sí, preferentemente, radicales alquilo, que comprenden de 1 a 12 átomos de carbono, especialmente de 1 a 6 átomos de carbono; en particular R2 a R6 se pueden seleccionar entre metilo, etilo, propilo, butilo;
y en particular un radical:





en la que n = 1 a 100, y aún más particularmente un radical:



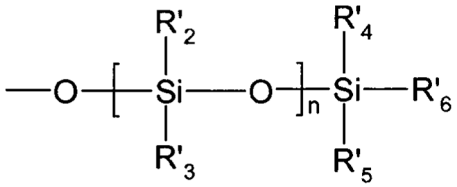
Los radicales Rb et Rc, iguales o diferentes, pueden ser radicales Carbono, especialmente hidrocarburos (alquilos), lineales, ramificados y/o cíclicos, saturados o insaturados, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, y que puede incluir de 1 a 8 heteroátomos seleccionados entre N, O, Si y S. En estos radicales, la cadena de carbono puede estar interrumpida por el/los heteroátomos y/o puede incluir un sustituto que incluye dicho/dichos heteroátomos; los heteroátomos pueden formar uno o varios grupos -SiO- (u -OSi)-.

De este modo, puedan tener la estructura $-(CH_2)m-CH_3$ en la que m= 0 a 17, especialmente 1 a 12, por ejemplo de 2 a 5; en particular, Rb y/o Rc pueden ser metilo, etilo, propilo o butilo;

también puedan tener la estructura $-O-(CH_2)m'-CH_3$ en la que m'= 0 a 5, especialmente 1 a 4, y en particular metoxi o etoxi.

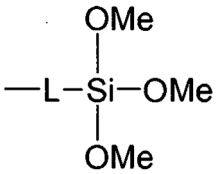
También puedan tener la estructura $-O-(CH_2)x-O-(CH_2)z-CH_3$ o $-O-(CH_2)x-O-(CH_2)y-O-(CH_2)z-CH_3$, en la que x = 1 a 10, preferentemente 2; y=1 a 10 preferentemente 2, y z= 0 a 10, preferentemente 0 o 1.

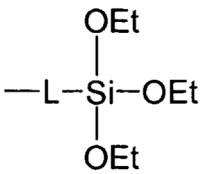
También puedan tener la estructura:

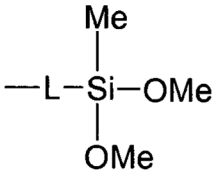


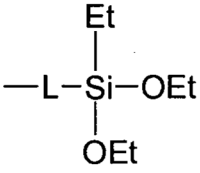
con n comprendido entre 0 y 100, especialmente entre 1 y 80, por ejemplo de 2 a 20;
y siendo R'2 a R'6, independientemente entre sí, preferentemente, radicales alquilo, que comprenden de 1 a 12 átomos de carbono, especialmente de 1 a 6 átomos de carbono; en particular R'2 a R'6 se pueden seleccionar entre metilo, etilo, propilo, butilo,

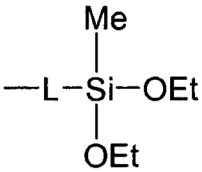
Cuando tienen la fórmula (III), los radicales R y/o R' se seleccionan preferentemente entre los radicales siguientes:

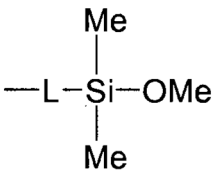


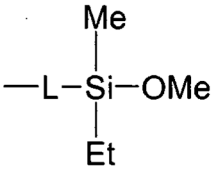


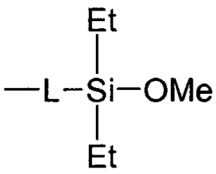


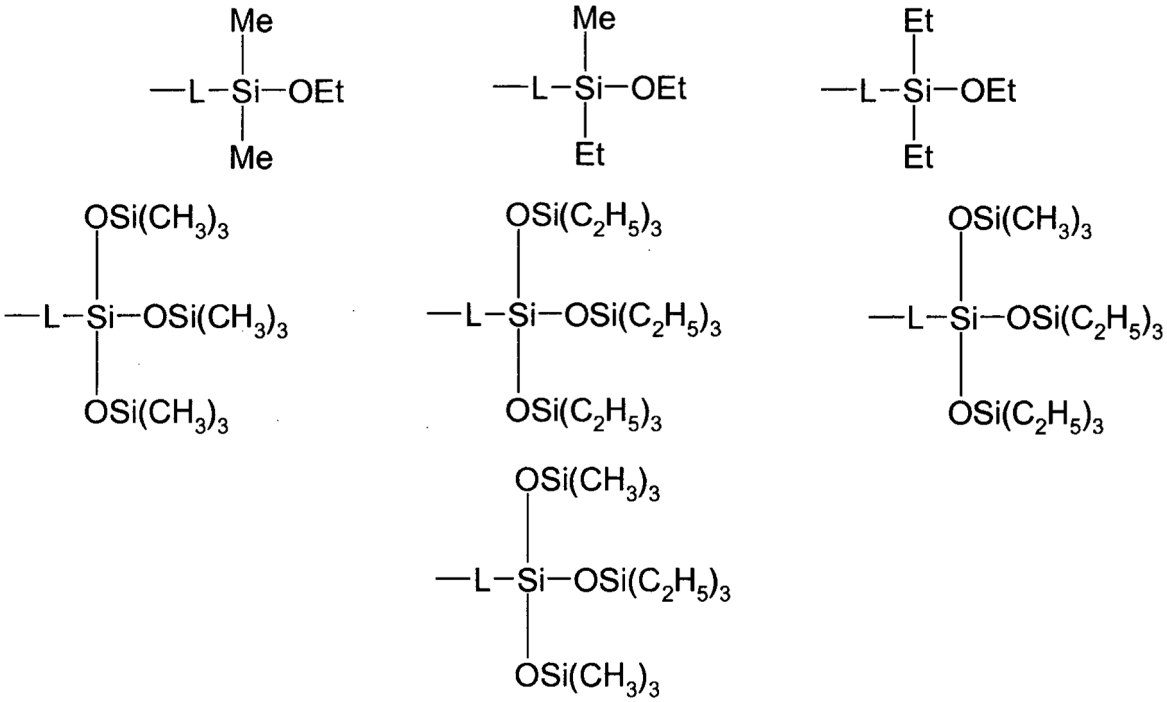




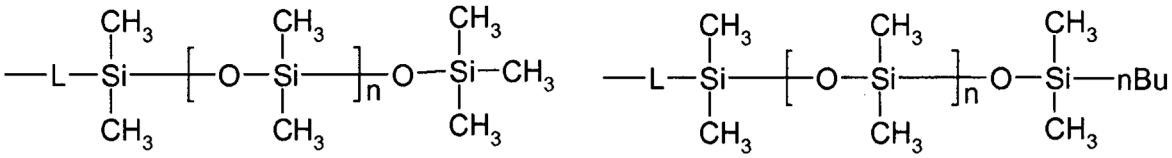




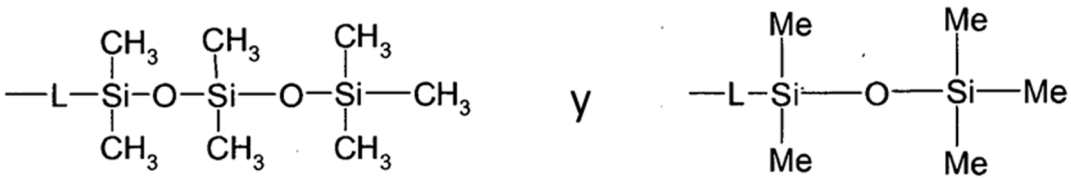




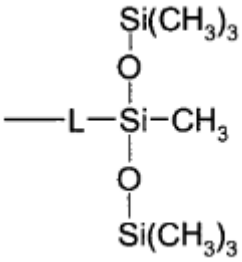
y también los de fórmula:



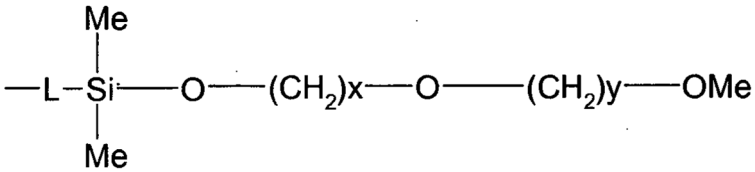
en la que n está comprendido entre 0 y 100 y en particular

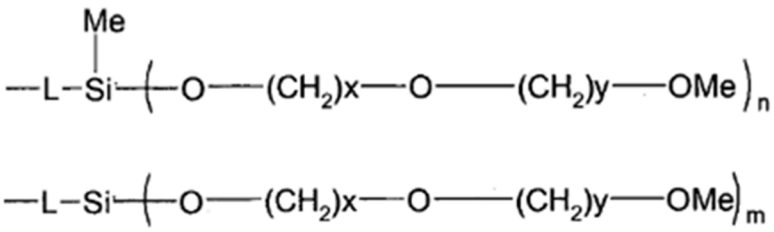


y



o incluso





en la que n = 2

en la que n =3

en las que x = 1 a 10, preferentemente 2; e y = 1 a 10, preferentemente 2; y siendo L tal como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, en las fórmulas, L es un radical alquileno C1-C8, lineal o ramificado, especialmente metileno, etileno, propileno, butileno y especialmente n-butileno, octileno, o tiene la fórmula $-CH_2-CH(CH_3)-$.

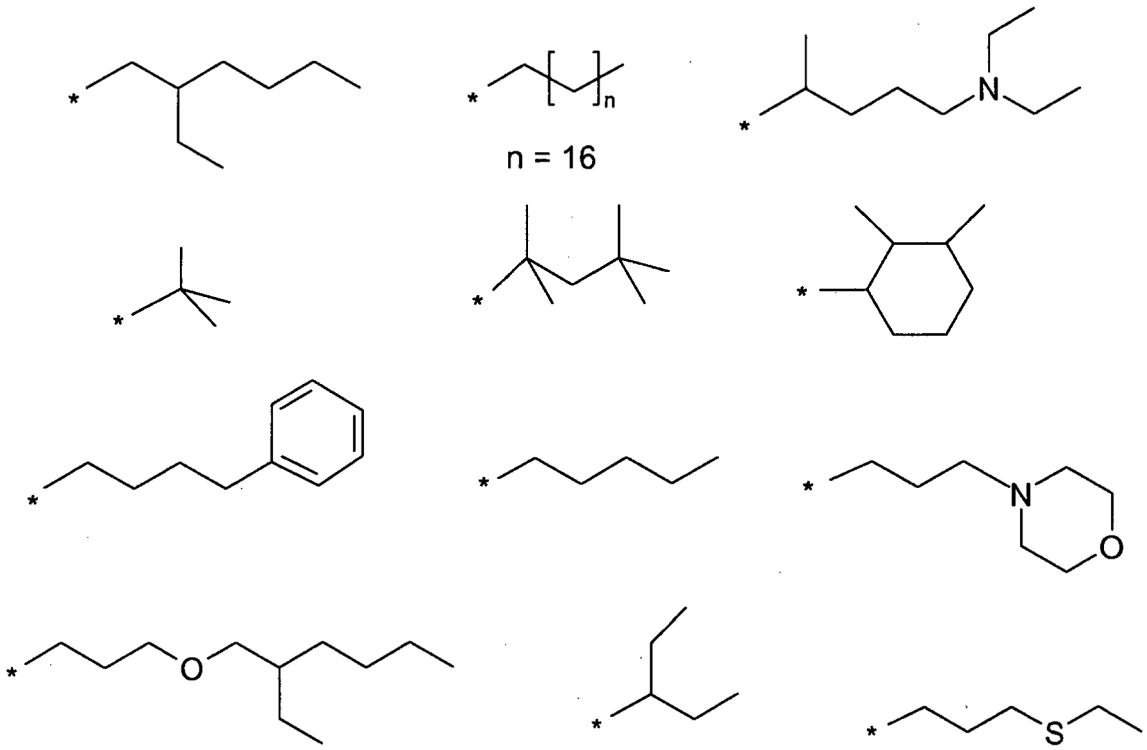
En una realización particular, R y R', iguales o diferentes, tienen ambos la fórmula (III).

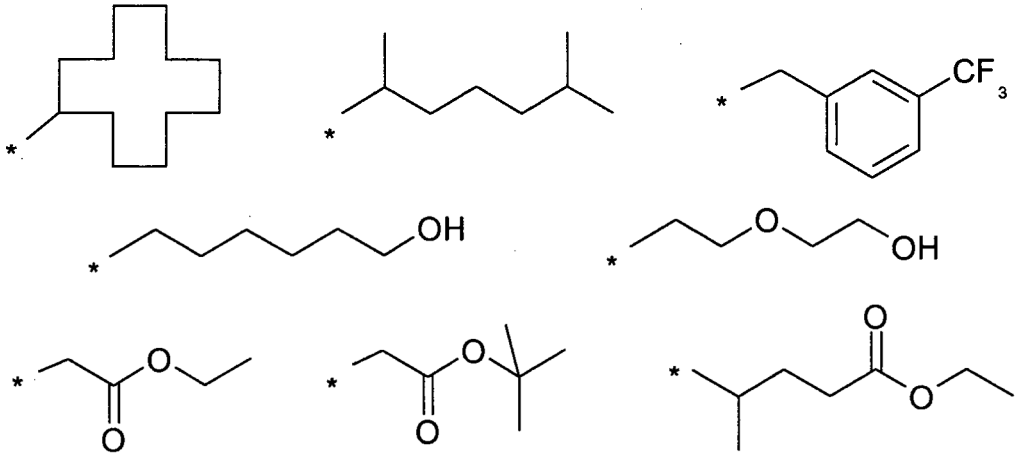
En otra realización, uno de los radicales R o R' representa un radical alquilo C_1 a C_{30}, lineal, ramificado y/o cíclico. saturado o insaturado, y que incluye en su caso de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre O, S, F y N.

Esto es particularmente ventajoso para conferir un carácter universal a los compuestos de fórmula (I), es decir, para permitirles texturizar a la vez medios con carbonos polares o apolares, medios de silicona lineales o cíclicos, aceites mixtos es decir, con carbonos parcialmente siliconados, así como sus mezclas.

La cadena de carbono puede estar interrumpida por el/los heteroátomos y/o puede incluir un sustituyente que incluye dicho/dichos heteroátomos, especialmente en forma de grupo carbonilo (-CO-), de uno o varios radicales hidroxi (-OH), y/o de un radical éster -COOR" en la que R" = radical alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 8 átomos de carbono.

De este modo, dicho radical R o R' puede ser un grupo seleccionado entre:

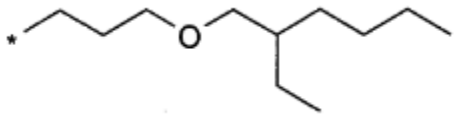




en la que * tiene la definición proporcionada anteriormente.

En una realización preferida, R o R' representa un radical alquilo ramificado, especialmente monorramificado, preferentemente no cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 3 a 16 átomos de carbono, especialmente 4 a 12, por ejemplo de 1 a 8 átomos de carbono, y que incluye en su caso de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre O, S, F y/o N; preferentemente O y/o N.

En particular, R o R' pueden ser radicales terc-butilo o 2-etilhexilo o de la fórmula:

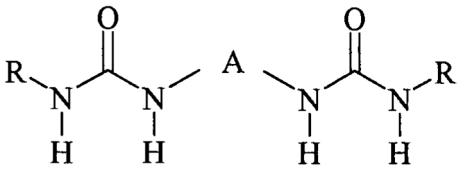


Cuando el compuesto de fórmula (I) comprende un radical R que es un radical alquilo, y por lo tanto un radical R' que tiene la fórmula (III), la relación entre n_R y $n_{R'}$ está preferentemente comprendida entre 5/95 et 95/5, por ejemplo entre 10/90 y 90/10, en particular entre 40/60 y 85/15, especialmente entre 50/50 et 80/20, por ejemplo entre 60/40 et 75/25; en la que n_R es el número de moles de amina NH_2-R y $n_{R'}$ es el número de moles de amina NH_2-R' utilizados para preparar el compuesto de fórmula (I).

Los compuestos según la invención pueden presentarse en forma de sales y/o de isómeros de compuestos de fórmula (I).

De forma general, los compuestos de fórmula general (I) de acuerdo con la invención se pueden preparar como se describe en la solicitud FR2910809.

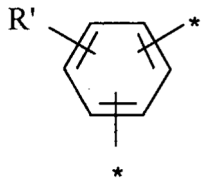
Los compuestos de tipo bis-urea siliconados descritos anteriormente pueden estar mezclados con otros compuestos de tipo bis-urea no siliconados. Los compuestos de bis-urea no siliconados pueden, de acuerdo con un primer aspecto, responder a la fórmula general (II) siguiente:



(II)

en la que:

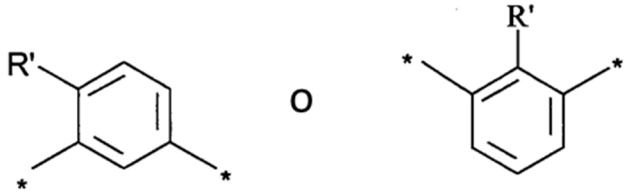
- A es un grupo de fórmula:



en la que R' es un radical alquilo C_1 a C_4 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

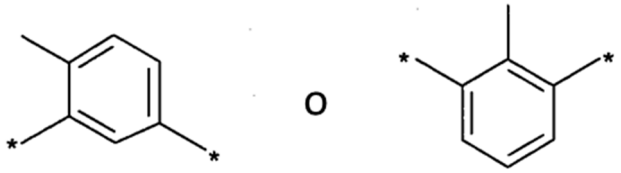
- R es un radical alquilo C6 a C15, monorramificado, no cíclico, saturado o insaturado y cuya cadena de hidrocarburo está interrumpida en su caso por de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre O, S y N, o uno de sus sales o isómeros.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el grupo señalado como A es un grupo de fórmula:



en la que R' y los * son como se han definido anteriormente.

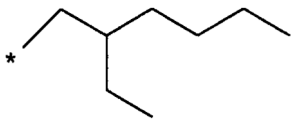
En particular, R' puede ser un grupo metilo, y el grupo A es entonces más particularmente un grupo de fórmula:



en la que los * son como se han definido anteriormente.

De acuerdo con una primera realización de la invención, R se puede seleccionar entre los radicales monorramificados que tienen la fórmula general C_nH_{2n+1}, en la que n es un número entero comprendido entre 6 y 15, en particular de 7 a 9 por ejemplo igual a 8.

De este modo, los dos grupos R del compuesto de fórmula (II) pueden corresponder respectivamente a un grupo:



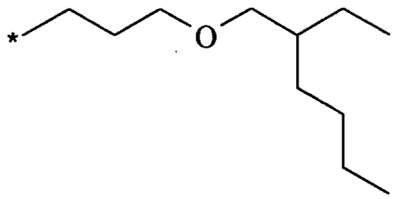
en la que * simboliza los puntos de unión de cada uno de los grupos R a cada uno de los átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (II).

De acuerdo con una segunda realización de la invención, R se puede seleccionar entre los radicales monorramificados que tienen la fórmula general $C_{m-p}H_{2m+1-2p}X_p$, en la que p es igual a 1, 2 o 3, preferentemente igual a 1, en la que m es un número entero comprendido entre 6 y 15, preferentemente de 10 a 14, en particular de 10 a 12, por ejemplo igual a 11 y representando X los átomos de azufre y/o de oxígeno, en particular los átomos de oxígeno.

Más concretamente, R puede ser un radical de fórmula $C_{m'}H_{2m'}X\text{-}(C_{p'}H_{2p'}X')_r\text{-}C_rH_{2x+1}$, en la que X y X' son independientemente entre sí un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, preferentemente oxígeno, r vale 0 o 1, m', p' y x son números enteros tales que su suma está comprendida entre 6 y 15, en particular de 10 a 12, por ejemplo igual a 11 y entendiéndose que al menos una de las cadenas de carbono $C_{m'}H_{2m'}$, $C_{p'}H_{2p'}$, o C_xH_{2x+1} está ramificada.

Preferentemente, la cadena C_xH_{2x+1} es la que está ramificada, preferentemente r es igual a 0, preferentemente m es un número entero comprendido entre 1 y 10, especialmente 2 a 6, en particular igual a 3, y/o preferentemente x es un número entero comprendido entre 4 y 16, especialmente 6 a 12, en particular igual a 8.

De este modo, los dos grupos R del compuesto de fórmula (I) pueden corresponder respectivamente a un grupo:

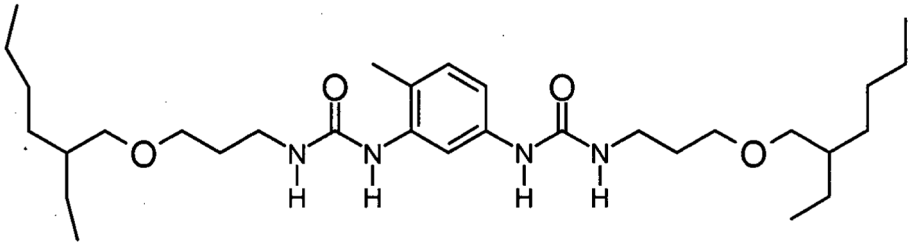


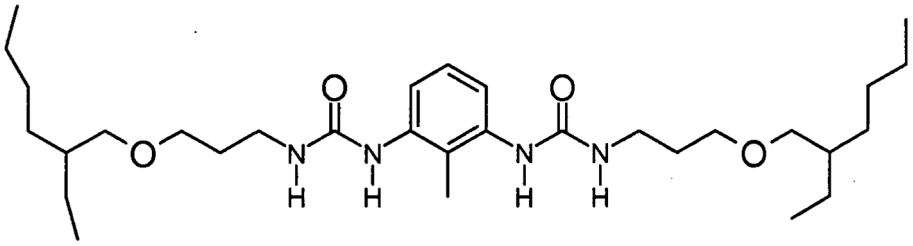
en la que * simboliza los puntos de unión de cada uno de los grupos R a cada uno de los átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (I).

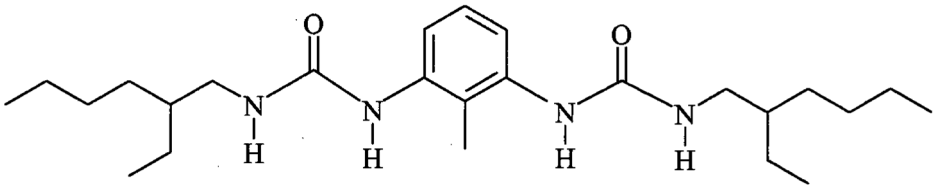
Tales compuestos pueden estar presentes en las composiciones de acuerdo con la invención en mezclas con los isómeros, especialmente los isómeros de posición del grupo A, especialmente en las proporciones 95/5 o 80/20.

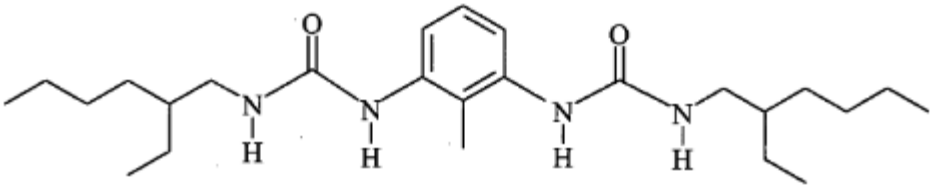
Como se desprende de los ejemplos siguientes, la presencia de uno u otro de sus radicales en la molécula de fórmula general (II) resulta particularmente ventajosa para conferir un carácter universal, en el sentido de la invención, a los derivados bis-urea no siliconados correspondientes.

A título representativo y no restrictivo de los compuestos especialmente adecuados para la invención, se pueden citar más concretamente los compuestos siguientes, utilizados puros o en mezcla:



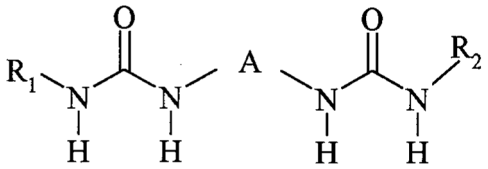






y sus sales.

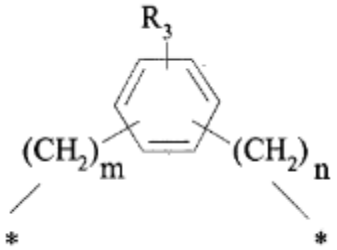
De acuerdo con otro aspecto de la invención, los derivados bis-urea no siliconados de fórmula (III) siguiente:



(III)

en la que:

- A es un grupo de fórmula:

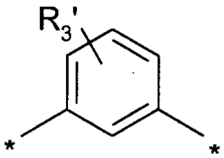


en la que

- R_3 es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado,
- siendo n y m, independientemente entre sí, iguales a 0 o 1, y
- simbolizando los puntos de unión del grupo A a los dos átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (III)
- R_1 es un radical de carbono C_3 a C_{15}, ramificado, no cíclico, saturado o insaturado y que incluye en su caso de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre O, S, F y N y/o un carbonilo, y sus combinaciones,
- R_2 es diferente de R_1 y se selecciona entre los radicales alquilo C_1-C_{24}, saturado o insaturado, lineal, ramificado o cíclico, que incluye en su caso de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre O, S, F y N, y sustituido en su caso por:
- 1, 2 o 3 radicales hidroxi,
- un radical éster (-$COOR_4$), en la que R_4 es un radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 8, especialmente 1 a 6, por ejemplo de 2 a 4 átomos de carbono;
- un radical cíclico saturado, insaturado o aromático que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, en particular un radical fenilo en su caso sustituido por uno o varios radicales idénticos o diferentes seleccionados entre los radicales alquilo C_1-C_4, trifluorometilo, o un derivado de morfolino, y/o
- uno o varios radicales alquilo lineales o ramificados C_1-C_4,

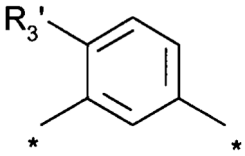
o uno de sus sales o isómeros.

En particular n y m son iguales, y más particularmente iguales a cero y R_3 es un radical R'_3, tal como se define a continuación. De este modo, de manera preferida, A representa un grupo

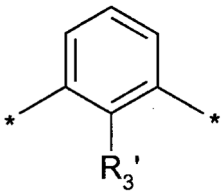


siendo R_3' un radical alquilo C_1 a C_4 lineal o ramificado y simbolizando los * los puntos de unión del grupo A a los dos átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (III).

De acuerdo con una variante de la invención, el compuesto de fórmula general (III) comprende como A, al menos un grupo seleccionado entre:

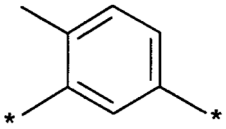


o

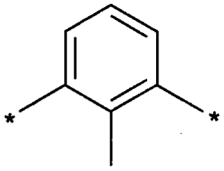


siendo R_3' y * tal como se han definido anteriormente.

En particular, R_3' puede ser un grupo metilo, y en ese caso el grupo A representa un grupo



o

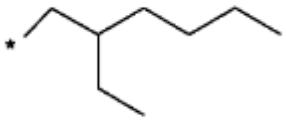


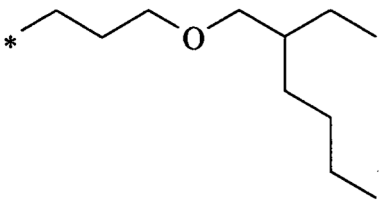
siendo * como se ha definido anteriormente.

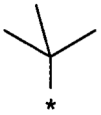
En particular, los compuestos son tales que A es una mezcla de 2,4-tolileno y 2,6-tolileno especialmente en las proporciones (isómero 2,4)/(isómero 2,6) comprendidas 95/5 a 80/20.

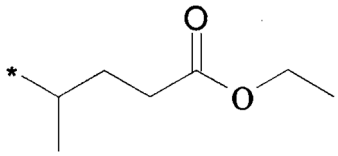
De acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de fórmula general (III) comprende como R_1, un radical en C_6-C_{15} ramificado.

De acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de fórmula general (III) comprende como R_1, un grupo seleccionado entre:





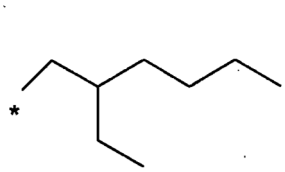


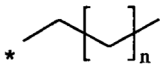


simbolizando * el punto de unión del grupo R_1 al nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (III).

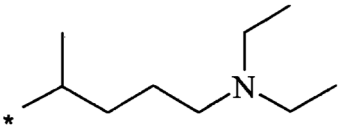
Como se desprende de los ejemplos siguientes, la presencia de uno u otro de sus dos radicales en la molécula de fórmula general (III) resulta particularmente ventajosa para conferir un carácter universal, en el sentido de la invención, a los derivados bis-urea asimétricos correspondientes.

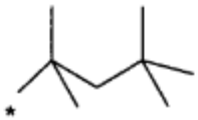
En lo que respecta a R_2 que difieren de R_1, se puede seleccionar ventajosamente entre los grupos siguientes:

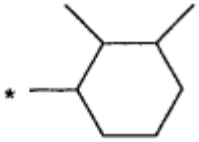


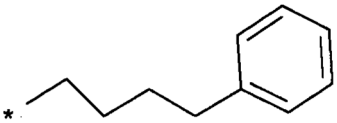


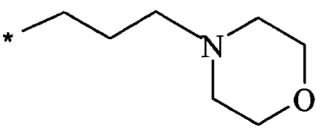
n = 16

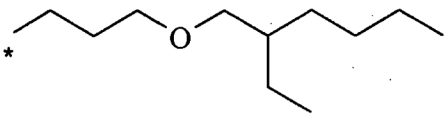


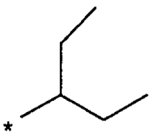


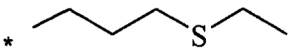


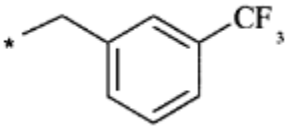


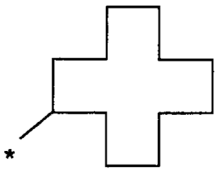


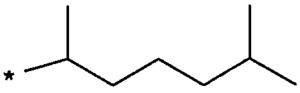


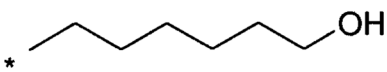


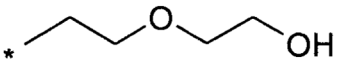


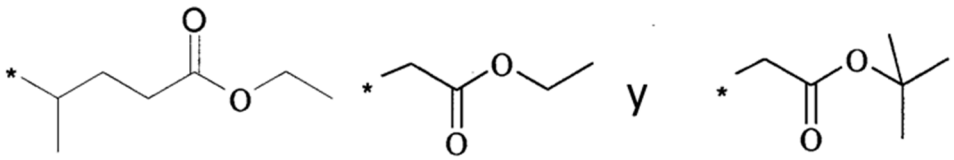












simbolizando * el punto de unión del grupo R2 al nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (III).

De forma general, los compuestos descritos se pueden preparar como se describe en la solicitud FR2910809.

Polímeros en bloque:

También se pueden utilizar como agente reológico de la fase grasa los polímeros en bloque injertados o en secuencia.

Especialmente se pueden utilizar los copolímeros en bloque injertados o en secuencia que comprenden al menos un bloque de tipo poliorganosiloxano y al menos un bloque de un polímero radicalario, como los copolímeros injertado de tipo acrílico/silicona que se pueden utilizar especialmente cuando el medio no acuoso está siliconado.

También se pueden utilizar los copolímeros en bloque injertados o en secuencia que comprenden al menos un bloque de tipo poliorganosiloxano y al menos un poliéter. El bloque de poliorganopolisiloxano puede ser especialmente un polidimetilsiloxano o incluso un polialquil (C_2-C_{18}) metil siloxano; el bloque poliéter puede ser un polialquileno C_2-C_{18}, en particular polioxietileno y/o polioxipropileno. En particular, se pueden utilizar copolioles de dimeticona o alquil (C_2-C_{18}) copolioles de dimeticona tales como los comercializados con la denominación "Dow Corning 3225C" por la empresa Dow Corning, las lauril meticonas tales como las comercializadas con la denominación "Dow Corning Q2-5200 por la empresa "Dow Corning".

Como copolímeros en bloque injertados o en secuencia, también se pueden citar los que tienen al menos un bloque resultante de la polimerización de al menos un monómero etilénico, con uno o varios enlaces etilénicos en su caso conjugados, como el etileno o los dienos tales como butadieno e isopreno, y al menos un bloque de un polímero vinílico y mejor estirénico. Cuando el monómero etilénico incluye varios enlaces etilénicos en su caso conjugados, las insaturaciones etilénicas residuales después de la polimerización están generalmente hidrogenadas. De este modo, de manera conocida, la polimerización del isopreno conduce, después de la hidrogenación, a la formación del bloque etileno-propileno, y la polimerización del butadieno conduce, después de la hidrogenación, a la formación del bloque etileno-butileno, Entre estos polímeros, se pueden citar los copolímeros de secuencia, especialmente del tipo "dibloque" o tribloque de poliestireno/poliisopreno (SI), poliestireno/polibutadieno (SB) como los vendido con el nombre de 'LUVITOL HSB' por BASF, del tipo poliestireno/copoli(etileno-propileno) (SEP) como los comercializado con el nombre de 'Kraton' por Shell Chemical Co o incluso del tipo poliestireno/copoli(etileno-butileno) (SEB). En particular, se puede utilizar el 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), Kraton D-1107 (SIS). Los polímeros se denominan en general polímeros de dienos hidrogenados o no hidrogenados.

También se pueden utilizar los Gelled Permetil 99A-750, 99A-753-59 et 99A-753-58 (mezcla de tribloque y polímero en estrella), Versagel 5960 de Penreco (tribloque y polímero en estrella); OS129880, OS129881 y OS84383 de Lubrizol (copolímero estireno/metacrilato).

Como copolímeros en bloque injertados o en secuencias que comprenden al menos un bloque resultante de la polimerización de al menos un monómero etilénico con uno o varios enlaces etilénicos y al menos un bloque de un polímero acrílico, se pueden citar los copolímeros de dos o tres secuencias de poli(metacrilato de metilo)/poliisobutileno y/o los copolímeros injertados con estructura de poli(metacrilato de metilo) y con injertos de poliisobutileno.

Como copolímeros en bloque injertados o en secuencias que comprenden al menos un bloque resultante de la polimerización de al menos un monómero etilénico con uno o varios enlaces etilénicos y al menos un bloque de un poliéter tal como un polialquileno C_2-C_{18} (polietileno y/o polioxipropileno, especialmente), se pueden citar los copolímeros de dos o tres secuencias de polioxietileno/polibutadieno o de polioxietileno/poliisobutileno.

Elastómeros de silicona gelificantes de la fase grasa

Por elastómero se entiende un material sólido y flexible, deformable con propiedades viscoelásticos y especialmente la consistencia de una esponja. Este elastómero está formado de cadenas de polímero de peso molecular elevado cuya movilidad está limitada por una red uniforme de puntos de reticulación.

Los organopolisiloxanos elastoméricos utilizados en la composición de acuerdo con la invención están preferentemente parcialmente o totalmente reticulados. Se presentan en forma de partículas. En particular, las partículas de organopolisiloxano elastomérico tienen un tamaño comprendido entre 0,1 y 500 mm, preferentemente de 3 a 200 mm y mejor de 3 a 50 mm. Estas partículas pueden tener cualquier forma y por ejemplo ser esféricas, planas o amorfas.

Cuando se incluyen en una fase oleosa, estos organopolisiloxanos elastoméricos se transforman, según la proporción de fase oleosa utilizada, en un producto de aspecto esponjoso cuando se utiliza en presencia de un bajo contenido en fase grasa, o en un gel homogéneo en presencia de cantidades de fase oleosa más elevadas. La gelificación de la fase oleosa por estos elastómeros puede ser total o parcial.

Así, los elastómeros de la invención pueden constituirse en forma de gel anhidro compuesto por un organopolisiloxano elastomérico y una fase oleosa. La fase oleosa utilizada en la fabricación del gel anhidro de organopolisiloxano elastomérico contiene uno o varios aceites líquidos a temperatura ambiente (250ºC) seleccionados entre los aceites de hidrocarburo y/o los aceites de silicona. De forma ventajosa, la fase oleosa es una fase líquida de silicona, que incluye uno o varios aceites seleccionados entre polidimetilsiloxanos de cadena lineal o cíclica, líquidos a temperatura ambiente que incluyen en su caso una cadena de alquilo o arilo colgante o al final de la cadena, teniendo la cadena de alquilo de 1 a 6 átomos de carbono.

De acuerdo con una realización, los organopolisiloxano elastomérico utilizados de acuerdo con la invención se pueden obtener por reacción de adición y reticulación, en presencia de un catalizador, preferentemente un catalizador del tipo platino, al menos:

- (i) un organopolisiloxano con dos grupos vinílicos en posición α-ω de la cadena siliconada por molécula: y
- (ii) un organopolisiloxano que tiene al menos dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de silicio por molécula.

El primer organopolisiloxano (i) se selecciona entre polidimetilsiloxanos; se trata preferentemente de un α-ω-dimetilvinil polidimetilsiloxano.

El organopolisiloxano es preferentemente un gel obtenido de acuerdo con las etapas siguientes:

- (a) mezclar el primer y segundo organopolisiloxanos (i) y (ii);
- (b) añadir una fase oleosa a la mezcla de la etapa (a);
- (c) polimerización del primer y segundo organopolisiloxanos (i) y (ii) en la fase oleosa en presencia de un catalizador, preferentemente un catalizador de platino.

De acuerdo con una realización, el organopolisiloxano reticulado se puede obtener por una reacción polimérica de adición de un organohidrogenopolisiloxano de fórmula (I) con un organopolisiloxano de fórmula(II) y/o un hidrocarburo insaturado de fórmula (III).

De acuerdo con una variante, el organopolisiloxano reticulado se obtiene por una reacción polimérica de un organohidrogenopolisiloxano de fórmula (I) con un organopolisiloxano de fórmula(II).

<u>Organohidrogenopolisiloxano de fórmula (I)</u>

El organohidrogenopolisiloxano de fórmula (I) incluye al menos una unidad estructural seleccionada del grupo integrado por una unidad SiO_2, una unidad $HSiO_{1,5}$, una unidad $RSiO_{1,5}$, una unidad RHSiO, una unidad R_2SiO, una unidad $R_3SiO_{0,5}$ y una unidad $R_2HSiO_{0,5}$, siendo el grupo R de dichas unidades una cadena de hidrocarburo monovalente que comprende de 1 a 16 átomos de carbono que puede estar sustituida o no sustituida pero que es diferente de un grupo alifático insaturado, y que tiene de promedio al menos 1,5 átomo de hidrógeno unidos a un átomo de silicio.

El grupo R del organohidrogenopolisiloxano de fórmula (I) puede ser un grupo alquilo que comprende de 1 a 16, preferentemente de 10 a 16 átomos de carbono. Este grupo R puede ser por ejemplo un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo laurilo, un grupo miristilo y un grupo palmitilo.

El grupo R del organohidrogenopolisiloxano de fórmula (I) también puede ser un grupo arilo tal como un grupo fenilo o tolilo.

El grupo R, siempre en el organohidrogenopolisiloxano de fórmula (I) también puede ser una cadena de hidrocarburo monovalente que comprende un grupo cicloalquilo tal como ciclohexilo o bien una cadena de hidrocarburo sustituida por uno, dos o varios grupos seleccionado entre un átomo de halógeno tal como cloro, bromo, flúor y un grupo ciano, por ejemplo, un grupo trifluoropropilo o clorometilo.

En particular, se prefiere que el grupo R represente al menos 30 % en moles de grupos metilo y de 5 a 50 % en moles, preferentemente de 10 a 40 % en moles de cadena de hidrocarburo que comprende de 10 a 16 átomos de

carbono.

La cadena de hidrocarburo puede entonces ventajosamente incluir al menos un grupo laurilo, e incluso la mayoría de los grupos R pueden ser grupos laurilo.

El organohidrogenopolisiloxano de fórmula (I) puede ser lineal, ramificado o cíclico.

La organohidrogenopolisiloxano de fórmula (I) contiene preferentemente de 2 a 50 y de manera aún más preferida de 2 a 10 átomos de hidrógeno unidos a un átomo de silicio (Si-H). El contenido de átomos de hidrógeno unidos a un átomo de silicio en este compuesto de fórmula (I) varía clásicamente de 0,5 a 50 % en moles, y de forma aún más preferida de 1 a 20 % en moles con respecto a la suma total de átomos de hidrógeno y de todos los grupos orgánicos unidos a un átomo de silicio.

Organopolisiloxano de fórmula (II)

El organopolisiloxano de fórmula (II) incluye al menos una unidad estructural seleccionada del grupo integrado por una unidad SiO_2, de una unidad $(CH_2=CH)SiO_{1,5}$, una unidad $RSiO_{1,5}$, una unidad $R(CH_2=CH)SiO$, una unidad R_2SiO, una unidad $R_3SiO_{0,5}$ y una unidad $R_2(CH_2=CH)SiO_{0,5}$, siendo el grupo R tal como se ha definido en la fórmula (I) y que tiene en promedio, al menos 1,5 grupos vinílicos unidos a un átomo de silicio.

Este compuesto incluye preferentemente de 2 a 50 grupos vinílicos unidos a un átomo de silicio. El número promedio de grupos vinílicos unidos a un átomo de silicio varía preferentemente entre 2 y 10, y de manera aún más preferida entre 2 y 5.

Preferentemente, al menos el 30 % en moles de grupos R son grupos metilo y de 5 a 50 % en moles,} preferentemente de 10 a 40 % en moles de los grupos R son una cadena de hidrocarburo que comprende de 10 a 16 átomos de carbono.

El organopolisiloxano de fórmula (II) puede ser lineal, ramificado o cíclico.

El contenido en grupos vinílicos del compuesto de fórmula (II) varía preferentemente entre 0,5 y 50 % en moles, de forma aún más preferida de 1 a 20 % en moles con respecto a todos los grupos orgánicos unidos a un átomo de silicio.

Cadena de hidrocarburo insaturado de fórmula (III) opcional

La cadena de hidrocarburo insaturado de fórmula (III) opcional responde a la fórmula siguiente:

$$C_mH_{2m-1}(CH_2)_xC_mH_{2m-1}$$

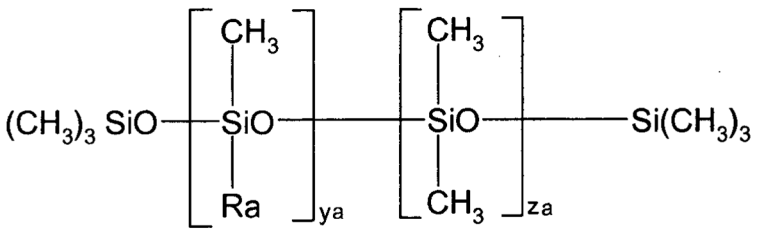
en la que

m es un número entero comprendido entre 2 y 6, y
x es un número entero al menos igual a 1.
x es preferentemente un número entero comprendido entre 1 y 20.

A modo de ejemplo de este compuesto de fórmula (III), se pueden citar pentadieno, hexadieno, heptadieno, octadieno, pentadecadieno, heptadecadieno y pentatriacontadieno.

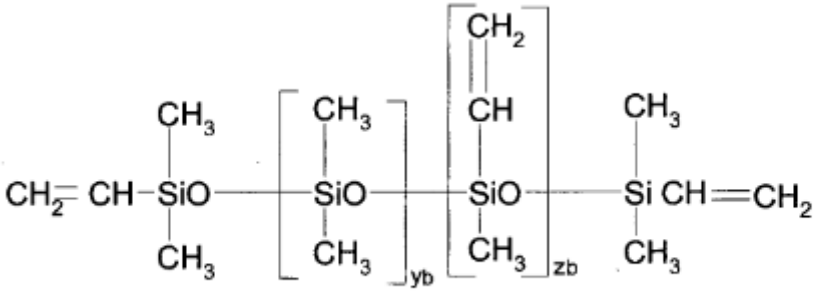
Las reacciones poliméricas de adición se describen en detalle en el documento US 2004/0234477.

Entre los organopolisiloxanos reticulados se prefieren los polialquil dimetilsiloxanos reticulados. Por polialquil dimetilsiloxano, se entiende un organopolisiloxano lineal de fórmula (IV)



(IV)

que incluye injertos unidos de forma monovalente o divalente de fórmula (V)



(V)

en las que:

Ra es un grupo alquilo que incluye de 10 a 16 átomos de carbono, y puede ser de forma preferida un grupo laurilo,
ya es un número entero comprendido entre 1 y 100;
za es un número entero comprendido entre 1 y 100,
yb es un número entero comprendido entre 1 y 100,
zb es un número entero comprendido entre 1 y 100.

Por "unido de forma divalente" se entiende unido a dos organopolisiloxanos de fórmula (IV) diferentes. Dicho de otra forma, se trata de un puente entre dos cadenas lineales como las definidas mediante la fórmula (IV).

Como elastómeros no emulsionantes útiles de acuerdo con la invención se utilizan preferentemente los copolímeros de dimeticona/vinildimeticona (nombre INCI: polímero reticulado de dimeticona/vinildimeticona), y los copolímeros de vinildimeticona/alquil dimeticona, como los copolímeros de vinildimeticona/lauril dimeticona (nombre INCI: polímero reticulado de vinildimeticona/lauril dimeticona).

Como elastómeros no emulsionantes útiles de acuerdo con la invención se pueden citar:

- los que tienen el nombre INCI polímero reticulado de dimeticona/vinildimeticona (y) C12-14 Pareth-12: como los comercializados con el nombre "DC 9509" por la empresa Dow Corning,
- los de nombre INCI polímero reticulado de dimeticona/vinildimeticona, como los comercializados con el nombre "DC9505", o "DC 9506" por la empresa Dow Corning, los de nombre INCI polímero reticulado de ciclometicona (y) dimeticona/vinildimeticona: como los comercializados como KSG-15® por Shin-Etsu, Polímero reticulado de metil trimeticona (y) dimeticona/vinildimeticona: como los comercializados por Shin-Etsu como KSG-1610®,
- los de nombre INCI polímero reticulado de dimeticona (y) dimeticona/vinildimeticona: como los comercializados como KSG-16® por Shin-Etsu, los de nombre INCI polímero reticulado de isododecano (y) dimeticona/vinildimeticona: como los comercializados como KSG-106® por Shin-Etsu,
- los de nombre INCI: polímero reticulado de vinildimeticona/lauril dimeticona: KSG-41® (en aceite mineral), KSG-42® (en isodecano), KSG-43® (en trietilhexanoína) y KSG-44® (en escualano), vendidos por Shin-Etsu.

Como elastómero no emulsionante, también se pueden citar los elastómeros de silicona no emulsionantes esféricos en forma de polvo de organopolisiloxano reticulado elastomérico revestido con resina de silicona, especialmente resina silsesquioxano, como se describe por ejemplo, en la patente US5538793. Dichos elastómeros se comercializan con las denominaciones "KSP-100", "KSP-101", "KSP-102", "KSP-103", "KSP-104", "KSP-105" por la empresa Shin Etsu.

Otros organopolisiloxanos reticulados elastoméricos en forma de polvo esférico pueden ser los polvos de silicona híbrida funcionalizada mediante grupos fluoroalquilo, especialmente los vendidos con la denominación "KSP-200" por la empresa Shin Etsu; polvos de silicona híbrida funcionalizada mediante grupos fenilo especialmente los vendidos con la denominación "KSP-300" por la empresa Shin Etsu.

También se pueden utilizar en las composiciones de acuerdo con la invención los elastómeros de siliconas con grupos MQ, tales como los vendidos por la empresa Wacker con las denominaciones Belsil RG100, Belsil RPG33 y preferentemente RG80. Estos elastómeros particulares, cuando están en asociación con las resinas de acuerdo con la invención, pueden permitir mejorar las propiedades de no transferencia de las composiciones que los comprenden.

También se pueden citar como agentes espesantes lipófilos, también denominados agentes gelificantes, que se pueden utilizar en una composición de la invención, la etilcelulosa como la comercializada con la denominación Ethocel® por la empresa DOW CHEMICAL; los policondensados de tipo poliamida resultantes de la condensación

entre un ácido dicarboxílico que comprende al menos 32 átomos de carbono y una alquilendiamina y en particular etilendiamina, en la que el polímero incluye al menos un grupo ácido carboxílico terminal esterificado o amidado con al menos un monoalcohol o una monoamina que comprende de 12 a 30 átomos de carbono lineales y saturados, y en particular, los copolímeros de etilendiamina/dilinoleato de estearilo como el comercializado con la denominación Uniclear 100 VG® por la empresa ARIZONA CHEMICAL; los polímeros y los copolímeros reticulados de acrilamida; los galactomananos que comprenden de uno a seis, y en particular de dos a cuatro, grupos hidroxilo por osa, sustituidos por una cadena de alquilo saturada o no saturada, como la goma guar alquilada mediante cadenas de alquilo C_1 a C_6, y en particular C_1 a C_3, y sus mezclas.

Como agentes espesantes lipófilos adecuados para la invención también se pueden citar los copolímeros del tipo poliestireno/polialquileno, y más concretamente los copolímeros en secuencia de los del tipo "dibloque", "tribloque" o "radial" del tipo poliestireno/poliisopreno, poliestireno/polibutadieno tales como los comercializados con la denominación Luvitol HSB® por la empresa BASF, del tipo poliestireno/copoli(etileno-propileno) como los comercializados con la denominación de Kraton® por la empresa KRATON POLYMERS o incluso del tipo poliestireno/copoli(etilenobutileno), las mezclas de copolímeros tribloque y radial (en estrella) en isododecano tales como los comercializados por la empresa PENRECO con la denominación Versagel® como por ejemplo la mezcla del copolímero tribloque butileno/etileno/estireno y del copolímero en estrella de etileno/propilo/estireno en isododecano (Versagel M 5960).

Entre los espesantes lipófilos que se pueden utilizar en una composición cosmética de la invención también se pueden citar los ésteres de dextrina y de ácido graso, tales como los palmitatos de dextrina, especialmente los comercializados con las denominaciones Rheopearl TL® o Rheopearl KL® por la empresa CHIBA FLOUR, los aceites vegetales hidrogenados, como el aceite de ricino hidrogenado, los alcoholes grasos, en particular de Cg a C_{26}, y más particularmente de C_{12} a C_{22}, como por ejemplo, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol behenílico, o incluso alcohol polivinílico.

También se pueden citar como agentes espesantes, los polímeros de poli(meta)crilatos de glicerilo; polivinilpirrolidona; los polímeros asociativos, y especialmente los poliuretanos asociativos; los alquiléter de polisacáridos (especialmente cuyo grupo alquilo incluye de 1 a 24 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10, mejor de 1 a 6, y más especialmente, de 1 a 3) tales como los descritos en el documento EP-A-898958.

Ceras

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos una cera.

En el sentido de la presente invención, por cera se entiende un compuesto lipófilo, sólido a temperatura ambiente (25 °C), con cambio de estado sólido/líquido reversible, con un punto de fusión superior o igual a 30 °C que puede llegar hasta 120 °C.

El punto de fusión de la cera se puede medir mediante un calorímetro de barrido diferencial (D. S. C.), mediante por ejemplo el calorímetro vendido con la denominación DSC 30 por la empresa METLER.

Las ceras pueden ser de hidrocarburos, estar fluoradas y/o siliconadas y ser de origen vegetal, mineral, animal y/o sintético. En particular, las ceras tienen una temperatura de fusión superior a 25 °C y mejor superior a 45 °C.

La cera o la mezcla de ceras están presentes en un contenido al menos igual al 7 % en peso. Preferentemente, está presente en cantidad comprendida entre 10 y 40 % en peso con respecto al peso total de la composición, mejor de 15 a 35 % y aún mejor de 16 a 30 % en peso.

Preferentemente, las ceras se seleccionan entre cera de abejas, cera de lanolina, y las ceras de insectos de China; cera de arroz, cera de carnaúba, cera de ouricuri, cera de Alfa, cera de fibras de Lieja, cera de caña de azúcar, cera de Japón y cera de zumjaque; cera de lignito, las ceras microcristalinas, las parafinas; las ceras de polietileno, las ceras obtenidas por la síntesis de Fisher-Tropsch, las ceras obtenidas por hidrogenación catalítica de aceites animales o vegetales que tienen cadenas grasas, lineales o ramificadas, de C8-C32, ceras fluoradas, la cera obtenida por hidrogenación de aceite de oliva esterificado con alcohol estearílico, las ceras obtenidas por hidrogenación de aceite de ricino esterificado con alcohol estearílico, y las ceras adherentes.

Especialmente se pueden utilizar las ceras de hidrocarburos como la ceras de abeja, cera de lanolina, y las ceras de insectos de China; cera de arroz, cera de carnaúba, cera de ouricuri, cera de Alfa, cera de fibras de Lieja, cera de caña de azúcar, cera de Japón y cera de zumjaque; cera de lignito, las ceras microcristalinas, las parafinas; las ceras de polietileno, las ceras obtenidas mediante la síntesis de Fisher-Tropsch y los copolímeros cerúleos tales como sus ésteres.

También se pueden citar las ceras obtenidas por hidrogenación catalítica de aceites animales o vegetales que tienen cadenas grasas, lineales o ramificadas, C8-C32.

Entre éstas, se pueden citar especialmente el aceite de yoyoba hidrogenado, el aceite de girasol hidrogenado, el aceite de ricino hidrogenado, el aceite de copra hidrogenado y el aceite de lanolina hidrogenado, el tetrastearato de di-(trimetilol-1,1,1 propano) vendido con la denominación "HEST 2T-4S" por la empresa HETERENE, le tetrabehenato de di-(trimetilol-1,1,1 propano) vendido con la denominación HEST 2T-4B por la empresa HETERENE.

También se pueden citar las ceras fluoradas.

También se puede utilizar la cera obtenida por hidrogenación de aceite de oliva esterificado con alcohol estearílico vendida con la denominación "PHYTOWAX Olive 18 L 57" o incluso las ceras obtenidas por hidrogenación de aceite de ricino esterificado con alcohol cetílico vendida con la denominación "PHYTOWAX ricin 16L64 y 22L73", por la empresa SOPHIM. Dichas ceras se describen en la solicitud FR-A-2792190.

También se pueden citar:

- las ceras de silicona, en particular los polisiloxanos lineales sustituidos; se pueden citar, por ejemplo, las ceras de silicona poliéter, las alquil o alcoxi-dimeticonas que tienen de 16 a 45 átomos de carbono, las alquilmeticonas como la alquil C_{30}-C_{45} meticona vendida con la denominación comercial "AMS C 30" por DOW CORNING,
- aceites esenciales hidrogenados a 25 °C tales como el aceite de ricino hidrogenado, el aceite de yoyoba hidrogenado, el aceite de palma hidrogenado, el sebo hidrogenado, el aceite de coco hidrogenado y los ésteres grasos de aceites esenciales a 25 °C como el estearato de alquilo C_{20}-C_{40} vendido con la denominación comercial "KESTER WAX K82H" por la empresa KOSTER KEUNEN,
- y/o sus mezclas.

De acuerdo con una realización, la cera presente en la composición de acuerdo con la invención puede estar total o parcialmente en forma de polvo, especialmente micronizada, para facilitar su aplicación en la preparación de la composición cosmética.

Entre las ceras que se pueden utilizar en forma de polvo se pueden citar especialmente las microesferas de carnaúba vendidas con la denominación Microcare 350 ® por la empresa Micro Powders y las microesferas de cera de parafina vendidas bajo la denominación Microease 114S ® por la empresa Micro Powders. Tales ceras adicionales micronizadas permiten especialmente mejorar las propiedades durante la aplicación de la composición a la piel.

Agentes gelificantes hidrófilos:

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un agente gelificante hidrófilo, también denominado en lo sucesivo espesante hidrófilo.

Estos espesantes se pueden utilizar solos o combinados. Estos espesantes se pueden seleccionar especialmente entre las gomas y los polímeros celulósicos.

Por espesante hidrófilo se entiende un agente espesante soluble o dispersable en agua.

Como espesantes hidrófilos se pueden citar en particular los polímeros espesantes solubles en agua o dispersables en agua. Estos se pueden seleccionar especialmente entre:

- polivinilpirrolidona,
- alcohol polivinílico,
- los polímeros carboxivinílicos modificados o no, como los productos comercializados con las denominaciones Carbopol (nombre CTFA: Carbomer) por la empresa Goodrich;
- los homo- o copolímeros de ácidos acrílico y metacrílico o sus sales y sus ésteres y en particular los productos vendidos con las denominaciones VERSICOL F ® o VERSICOL K ® o Salcare SC95 por la empresa ALLIED COLLOID, UTRAHOLD 8® por la empresa CIBA-GEIGY, los poliacrilatos y polimetacrilatos tales como los productos vendidos con las denominaciones de Lubrajel y Norgel por la empresa GUARDIAN o con la denominación Hispagel por la empresa HISPANO CHIMICA, los ácidos poliacrílicos de tipo SYNTHALEN K;
- las poliacrilamidas;
- los copolímeros de ácido acrílico y acrilamida vendidos en la forma de su sal de sodio con las denominaciones RETEN ® por la empresa HERCULES, el polimetacrilato de sodio vendido con la denominación DARVAN N°7® por la empresa VANDERBILT, las sales de sodio de ácidos polihidrocarboxílicos vendidas con la denominación HYDAGEN F® por la empresa HENKEL;
- los polímeros y copolímeros del ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico, en su caso reticulados y/o neutralizados, como el poli(ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico) comercializado por la empresa CLARIANT con la denominación "Hostacerin AMPS" (nombre CTFA: amonio poliacrildimetiltauramida);
- los copolímeros aniónicos reticulados de acrilamida y AMPS, que se presentan como una emulsión A/O, como los comercializados bajo el nombre de SEPIGEL 305 (nombre C. T. F. A.: poliacrilamida / C13-14 isoparafina /

Laureth-7) y con el nombre de SIMULGEL 600 (nombre C.T.F.A.: acrilamida / copolímero de sodio acriloildimetiltaurato / isohexadecano / Polysorbate 80) por la empresa SEPPIC;
- los copolímeros ácidos poliacrílicos/acrilatos de alquilo de tipo PEMULEN;
- los biopolimeros polisacáridos como la goma xantana, goma guar, goma arábiga, la goma garrofín, goma de acacia, escleroglucanos, derivados de quitina y quitosán, carragenatos, gelanos, alginatos, celulosas tales como celulosa microcristalina, carboximetilcelulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa e hidroxipropilcelulosa;
- sílices pirogenadas hidrófilas obtenidas por hidrólisis a alta temperatura de un compuesto volátil de silicio en una llama oxihídrica, que producen una sílice finamente dividida. Las sílices hidrófilas tienen un número importante de grupos silanol en su superficie. Dichas sílices hidrófilas por ejemplo se comercializan con las denominaciones "AEROSIL 130®", "AEROSIL 200®", "AEROSIL 255®", "AEROSIL 300®", "AEROSIL 380®" por la empresa Degussa, "CAB-O-SIL HS-5®", "CAB-O-SIL EH-5®", "CAB-O-SIL LM-130®", "CAB-O-SIL MS-55®", "CAB-O-SIL M-5®" por la empresa Cabot. Presentan preferentemente un tamaño de partículas que puede ser de nanométrico a micrométrico, por ejemplo, comprendido de aproximadamente 5 a 200 nm;
- arcillas hidrófilas;
- los polímeros asociativos tales como PEG-150/STEARYL ALCOHOL/SMDI COPOLYMER vendido con el nombre Aculyn 46 por Rohm & Haas, o el STEARETH-100/PEG-136/HDI COPOLYMER vendido con el nombre Rheolate FX 1100 por Elementis);
- y sus mezclas.

El espesante hidrófilo se puede seleccionar entre los polímeros asociativos. En el sentido de la presente invención, por "polímero asociativo" se entiende cualquier polímero anfifílico que incluye en su estructura al menos una cadena grasa y al menos una parte hidrófila. Los polímeros asociativos de acuerdo con la presente invención pueden ser aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros.

Entre los polímeros aniónicos asociativos se pueden citar los que comprenden al menos una unidad hidrófila, y al menos una unidad éter de alilo de cadena grasa, más concretamente entre aquellos cuya una unidad hidrófilo está constituido por un monómero aniónico insaturado etilénico, más concretamente por un ácido carboxílico vinílico y muy especialmente por un ácido acrílico, un ácido metacrílico o sus mezclas, y cuya una unidad éter de alilo de cadena grasa corresponde al monómero de fórmula (I) siguiente:

$$CH_2 = C(R')CH_2OB_n R \qquad (I)$$

en la que R' designa H o CH_3, B designa el radical etileneoxi, n es cero o designa un número entero comprendido de 1 a 100, R designa un radical hidrocarburo seleccionado entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilo, que comprende de 8 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 24, y más especialmente aún de 2 a 18 átomos de carbono.

Los polímeros anfifílicos aniónicos de este tipo se describen y preparan según un procedimiento de polimerización en emulsión en la patente EP-0.216.479.

Como polímeros aniónicos asociativos también se pueden citar los polímeros aniónicos que incluyen al menos una unidad hidrófila de tipo ácido carboxílico insaturado olefínico, y al menos una unidad hidrófoba exclusivamente de tipo éster de alquilo (C_{10}-C_{30}) de ácido carboxílico insaturado. A modo de ejemplo, se pueden citar los polímeros aniónicos descritos y preparados según las patentes US-3.915.921 y 4.509.949.

Como polímeros asociativos catiónicos, se pueden citar los derivados de celulosa cuaternizados y los poliacrilatos que tienen grupos amino laterales.

Los polímeros asociativos no Iónicos se pueden seleccionar entre:

- las celulosa modificadas por grupos que incluyen al menos una cadena grasa, como por ejemplo las hidroxietilcelulosas modificadas por grupos que incluyen al menos una cadena grasa tales como los grupos alquilo, especialmente C_8-C_{22}, arilalquilo, alquilarilo, tales como NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alquilos C_{16}) vendido por la empresa AQUALON,
- las celulosas modificadas por grupos polialquilenglicol éter de alquilfenol,
- los guares tales como hidroxipropil guar, modificados por grupos que comprenden al menos una cadena grasa tal como una cadena de alquilo,
- los copolímeros de vinilpirrolidona y de monómeros hidrófobos de cadena grasa;
- los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos de alquilo C_1-C_6 y de monómeros anfífilos que tienen al menos una cadena grasa,
- los copolímeros de metacrilatos o de acrilatos hidrófilos y de monómeros hidrófobos que comprenden al menos una cadena grasa como por ejemplo el copolímero de metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de laurilo,
- los poliuretanos asociativos,
- sus mezclas.

Preferentemente, el polímero asociativo se selecciona entre los poliuretanos asociativos. Los poliuretanos asociativos son secuencias de copolímeros no iónicos que incluyen en la cadena al mismo tiempo secuencias hidrófilas frecuentemente de tipo polioxietilenado así como secuencias hidrófobas que pueden ser encadenamientos alifáticos solos y/o encadenamientos cicloalifáticos y/o aromáticos.

En particular, estos polímeros incluyen al menos dos cadenas lipófilas de hidrocarburos, que comprenden de C_6 a C_{30} átomos de carbono, separados por una secuencia hidrófila, pudiendo ser las cadenas de hidrocarburos cadenas colgantes o cadenas al final de la secuencia hidrófila. En particular, es posible que se puedan prever una o varias cadenas colgantes. Además, el polímero puede incluir una cadena de hidrocarburo en un extremo o en ambos extremos de una secuencia hidrófila. Los poliuretanos asociativos pueden ser secuencias en forma de tribloque o multibloque. Por tanto, las secuencias hidrófobas pueden encontrarse a cada uno de los extremos de la cadena (por ejemplo, copolímero tribloque con una secuencia central hidrófila) o repartidas a la vez en los extremos y en la cadena (copolímero multisecuencia, por ejemplo). Estos polímeros también pueden ser de tipo injerto o de tipo estrella. Preferentemente, los poliuretanos asociativos son copolímeros tribloque cuya secuencia hidrófila es una cadena polioxietilenada que comprende de 50 a 1 000 grupos oxietileno. Por lo general, los poliuretanos asociativos comprenden un enlace uretano entre las secuencias hidrófilas; de ahí el origen del nombre.

A modo de ejemplo, de los polímeros asociativos que se pueden utilizar en la invención, se puede citar el polímero C_{16}-OE_{120}-C_{16} de la empresa SERVO DELDEN (con el nombre SER AD FX1100, molécula con función uretano y peso molecular promedio en peso de 1300), siendo OE una unidad oxietileno. Como polímero asociativo, también se puede utilizar el Rheolate 205 con función urea vendido por la empresa RHEOX o incluso el Rheolate 208 o 204 o incluso el Rheolate FX 1100 por Elementis. Estos poliuretanos asociativos se venden en forma pura. El producto DW 1206B de RHOM & HAAS con cadena de alquilo C_{20} y enlace de tipo uretano, comercializado como un 20 % en materia seca en agua, también se puede utilizar.

También se pueden utilizar disoluciones o dispersiones de estos polímeros especialmente en agua o en medio hidroalcohólico. A modo de ejemplo, de dichos polímeros se pueden citar, SER AD FX1010, SER AD FX1035 y SER AD 1070 de la empresa SERVO DELDEN, Rheolate 255, Rheolate 278 y Rheolate 244 vendidos por la empresa RHEOX. También se puede utilizar el producto Aculyn 46, DW 1206F y DW 1206J, así como Acrysol RM 184 o l'Acrysol 44 de la empresa ROHM & HAAS, o incluso Borchigel LW 44 de la empresa BORCHERS.

Cargas:

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos una carga.

La (o las) carga(s) pueden estar presentes en un contenido comprendido de 0,01 % a 50 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente de 0,01 % a 30 % en peso,

Por cargas, hay que entender partículas de cualquier forma, incoloras o blancas, minerales o de síntesis, insolubles en el medio de la composición cualquiera que sea la temperatura a la composición se fabrica. Estas cargas especialmente para modificar la reología o la textura de la composición.

Las cargas pueden ser minerales u orgánicas en cualquier forma, de plaqueta, esférica u ovalada. Cuando son minerales, pueden tener cualquier forma cristalográfica (por ejemplo lámina, cúbica, hexagonal, ortorrómbica, etc.). Se pueden citar el talco, la mica, sílice, caolín, polvo de poliamida (Nylon®) (Orgasol® de Atochem), polvo de polimetacrilato de metilo, polvo de polímeros acrílicos, poli-p-alanina y polietileno, polvo de polímeros de tetrafluoroetileno (Teflon®), polvo de lauroil-lisina, polvo de almidón, polvo de celulosa, nitruro de boro, microesferas huecas de polímeros orgánicos, especialmente las microesferas huecas poliméricas de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo como Expancel® (Nobel Industrie), copolímeros de ácido acrílico (Polytrap® de la empresa Dow Corning) y las microesferas de resina de silicona (Tospearls® de Toshiba, por ejemplo), partículas de poliorganosiloxanos elastoméricos, carbonato de calcio precipitado, carbonato e hidrocarbonato de magnesio, hidroxiapatito, microesferas de sílice huecas (Silica Beads® de Maprecos), las microcápsulas de vidrio o de cerámica, arcilla, cuarzo, polvo de diamante natural, los jabones metálicos derivados de ácidos orgánicos carboxílicos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono. por ejemplo estearato de cinc, magnesio o litio, laurato de zinc, miristato de magnesio.

De acuerdo con una realización particular, la asociación de resinas de acuerdo con la invención con al menos una carga de naturaleza mineral, en su caso junto con al menos una carga orgánica, permite obtener un producto cuyo acabado es suave y cuyas propiedades cosméticas son estables en el tiempo, en particular a lo largo del día. El producto también se desliza sobre la piel durante su aplicación, sin sensación de fricción, y transmite un toque dulce sobre dicha piel.

Como cargas minerales se pueden citar especialmente el talco, la mica, sílice, caolín, nitruro de boro, carbonato de calcio precipitado, carbonato e hidrocarbonato de magnesio, hidroxiapatito, microesferas de sílice huecas (Silica Beads® de Maprecos), o las microcápsulas de vidrio o de cerámica, arcilla, cuarzo, polvo de diamante natural o su mezcla.

Como polvo de sílice, se pueden citar:

- las microesferas de sílice porosas vendidas con la denominación SILICA BEADS SB-700 por la empresa MYOSHI; "SUNSPHERE® H51 ", "SUNSPHERE® H33" por la empresa ASAHI GLASS;
- las microesferas de sílice amorfo revestidas con polidimetilsiloxano vendidas con la denominación "SA SUNS PHERE® H 33", "SA SUNSPHERE® H53" por la empresa ASAHI GLASS.

Preferentemente, la carga mineral es sílice, talco o su mezcla.

Entre las cargas esféricas, se prefieren las sílices, como las microesferas de sílice huecas, en particular las SB700® de Miyoshi Kasei.

De acuerdo con una realización preferida, la composición de acuerdo con la invención comprende además al menos una carga adicional. La dicha al menos una carga adicional puede ser mineral u orgánica. Así, puede tratarse de una mezcla de cargas minerales y orgánicas.

De acuerdo con una alternativa, la composición de acuerdo con la invención puede contener una carga mineral y otra carga mineral, siendo dichas cargas minerales como se han definido anteriormente, y en su caso al menos una carga orgánica, tal como se define a continuación.

De acuerdo con otra alternativa, la composición de acuerdo con la invención puede contener una carga mineral y una carga orgánica.

Como cargas orgánicas se pueden citar especialmente el polvo de poliamida (Nylon® u Orgasol® de Arkema), polvo de polímeros acrílicos, especialmente el polvo de polimetacrilato de metilo, de polimetacrilato de metilo / dimetacrilato de etilenglicol, de polimetacrilato de alilo / dimetacrilato de etilenglicol, de copolímero de dimetacrilato de etilenglicol/metacrilato de laurilo, polvo de celulosa, poli-p-alanina y polietileno, polvo de polímeros de tetrafluoroetileno (Teflon®), lauroil lisina, almidón, las microesferas huecas poliméricas tales como las de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo como Expancel® (Nobel Industrie), copolímeros de ácido acrílico (Polytrap® de la empresa Dow Corning) y las microesferas de resina de silicona (Tospearls® de Toshiba, por ejemplo), partículas de poliorganosiloxanos elastoméricos, especialmente las obtenidas mediante polimerización de un organopolisiloxano que comprende al menos dos átomos de hidrógeno unidos cada uno de ellos a un átomos de silicio y de un organopolisiloxano que comprende al menos dos grupos con insaturación etilénica (especialmente dos grupos vinilo) en presencia de un catalizador de platino, o incluso los jabones metálicos derivados de ácidos orgánicos carboxílicos que comprenden de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono. por ejemplo estearato de cinc, magnesio o litio, laurato de zinc, miristato de magnesio.

Como polvo de polímeros acrílicos, se pueden citar:

- el polvo de polimetacrilato de metilo vendido con la denominación COVABEAD® LH85 por la empresa WACKHERR;
- el polvo de polimetacrilato de metilo/dimetacrilato de etilenglicol vendido con la denominación DOW CORNING 5640 MICROSPONGE® SKIN OIL ADSORBER por la empresa DOW CORNING; GANZPEARL® GMP-0820 por la empresa GANZ CHEMICAL;
- el polvo de polimetacrilato de alilo/dimetacrilato de etilenglicol vendido con la denominación POLY-PORE® L200, POLY-PORE® E200 por la empresa AMCOL;
- el polvo de copolímero de dimetacrilato de etilenglicol/metacrilato de laurilo vendido con la denominación POLYTRAP® 6603 de la empresa DOW CORNING.

Como polvo de silicona elastomérica, se pueden citar los polvos vendidos con las denominaciones "Trefil® Powder E-505C", "Trefil® Powder E-506C" por la empresa DOW CORNING.

Preferentemente, la carga orgánica corresponde a polvo de poliamida.

Si la composición de acuerdo con la invención comprende cargas minerales y otras cargas de tipo orgánico, podrán incluirse ventajosamente en dicha composición en una relación entre la carga mineral y la carga orgánica superior o igual a 1.

Para mejorar adicionalmente el matiz y el mantenimiento en el tiempo del matiz obtenido con las composiciones que comprenden la asociación de resinas de acuerdo con la invención con una carga, la carga se puede seleccionar entre las cargas denominadas "absorbentes de sebo". la carga absorbente de sebo puede ser un polvo mineral o un polvo orgánico; se puede seleccionar entre sílice, polvo de poliamida (nylon®), polvo de polímeros acrílicos, especialmente de polimetacrilato de metilo, de polimetacrilato de metilo/dimetacrilato de etilenglicol, de polimetacrilato de alilo / dimetacrilato de etilenglicol, de copolímero de dimetacrilato de etilenglicol/metacrilato de laurilo; microesferas huecas poliméricas de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo, polvo de silicona elastomérica, especialmente las obtenidas mediante polimerización de un organopolisiloxano que comprende al menos dos

átomos de hidrógeno unidos cada uno de ellos a un átomos de silicio y de un organopolisiloxano que comprende al menos dos grupos con insaturación etilénica (especialmente dos grupos vinilo) en presencia de un catalizador de platino.

Como microesferas huecas poliméricas de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo se pueden citar las vendidas con la denominación Expancel® por la empresa Nobel Industrie.

El polvo absorbente de sebo puede ser un polvo recubierto con un agente de tratamiento hidrófobo.

El agente de tratamiento hidrófobo es tal como se defina a continuación (párrafo "Sustancias colorantes").

Sustancias colorantes

La composición de acuerdo con la invención puede comprender al menos una sustancia colorante.

La sustancia colorante se puede seleccionar entre las sustancias colorantes pulverulentas (especialmente los pigmentos y los nácares), las sustancias colorantes hidrosolubles o liposolubles.

Por pigmentos, hay que entender partículas de cualquier forma, blancas o coloreadas, minerales u orgánicas, insolubles en el medio fisiológico, destinadas a colorear la composición.

Por nácares, hay que entender partículas irisadas de cualquier forma, especialmente las producidas por determinados moluscos con cáscara o bien sintetizadas.

Los pigmentos pueden ser blancos o coloreados, minerales y/u orgánicos. Se pueden citar, entre los pigmentos minerales, el dióxido de titanio, en su caso con la superficie tratada, los óxidos de circonio o de cerio, así como los óxidos de zinc, de hierro (negro, amarillo o rojo) o de cromo, violeta de manganeso, azul ultramar, hidrato de cromo y azul férrico, el polvo metálico como el polvo de aluminio, polvo de cobre.

Entre los pigmentos orgánicos se pueden citar negro de carbono, los pigmentos de tipo D & C, y las lacas a base de carmín de cochinilla, bario, estroncio, calcio, aluminio.

También se pueden citar como pigmentos a tal efecto las partículas que contienen un sustrato orgánico o mineral, natural o sintético, por ejemplo, vidrio, resinas acrílicas, poliéster, poliuretano, tereftalato de polietileno, materiales cerámicos o alúmina, en que dicho sustrato está revestido o no con sustancias metálica como aluminio, oro, plata, platino, cobre, bronce, u óxidos metálicos como el dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo y sus mezclas.

Los pigmentos nacarados se pueden seleccionar entre los pigmentos nacarados blancos tales como la mica revestida de titanio, o el oxicloruro de bismuto, pigmentos nacarados coloreados tales como la mica de titanio revestida con óxidos de hierro, la mica de titanio revestida especialmente con azul férrico u óxido de cromo, la mica de titanio revestida con un pigmento orgánico del tipo anteriormente citado, así como los pigmentos nacarados basados en oxicloruro de bismuto. También se pueden utilizar pigmentos que ocasiones interferencias, especialmente que contengan cristales líquidos o sean multicapa.

El término alquilo mencionado en los compuestos anteriormente citados designa especialmente un grupo alquilo que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, que tiene preferentemente de 5 a 16 átomos de carbono,

Los pigmentos tratados con agentes hidrófobos se describen especialmente en la solicitud EP-A-1086683.

Las sustancias colorantes pulverulentas como las descritas anteriormente se pueden tratar superficialmente de manera total o parcial con un agente hidrófobo, en particular un compuesto de naturaleza siliconada un compuesto de naturaleza fluorada, un compuesto de naturaleza fluoro-siliconada, un ácido graso o aminoácido o una de sus mezclas.

Por compuesto de silicona se entiende un compuesto que contiene al menos un átomo de silicio.

Por compuesto fluorado se entiende un compuesto que contiene al menos un átomo de flúor.

Por compuesto fluoro-siliconado se entiende un compuesto que contiene al menos un átomo de flúor y al menos un átomo de silicio.

A modo de ejemplo, el agente de tratamiento hidrófobo se puede seleccionar entre las siliconas como las meticonas, dimeticonas, perfluoroalquilsilanos, perfluoroalquilsilazanos, trietoxi caprililsilano, trietoxisililetil polidimetilsiloxietil hexil dimeticona; ácidos grados como el ácido esteárico; jabones metálicos como dimiristato de aluminio, sal de aluminio del glutamato de sebo hidrógeno; perfluoroalquil fosfatos, polióxidos de hexafluoropropileno, les poliorganosiloxanos que comprenden grupos perfluoroalquilos perfluoropoliéteres, los polímeros acrílicos con

injertos de silicona (especialmente descritos en la solicitud JP-A-05-339125 cuyo contenido se incorpora como referencia); los aminoácidos; los aminoácidos N-acilados o sus sales; la lecitina, trisostearil titanato de isopropilo, sebacato de isostearilo, y sus mezclas.

Las sustancias colorantes pulverulentas tratadas superficialmente se pueden preparar de acuerdo con las técnicas de tratamiento superficial de tipo químico, electrónico, mecanoquímico o mecánico bien conocidos del experto en la técnica. También se pueden utilizar productos comerciales.

El agente de superficie puede quedar absorbido o adsorbido sobre las sustancias colorantes pulverulentas por evaporación del disolvente, reacción química y creación de un enlace covalente.

De acuerdo con una variante, el tratamiento superficial consiste en un revestimiento con las sustancias colorantes pulverulentas.

El revestimiento puede representar de 1 a 300 % en peso del peso de las sustancias colorantes pulverulentas no tratadas, por ejemplo, de 5 a 200 %. en particular de 10 a 100 % en peso del peso de sustancias colorantes pulverulentas no tratadas.

El revestimiento puede representar de 0,1 a 10 % en peso, y en particular de 1 a 5 % en peso del peso total de la sustancia colorante pulverulenta revestida.

El revestimiento se pude realizar por ejemplo por adsorción de un agente de superficie líquido en la superficie de las sustancias colorantes pulverulentas, mediante una mezcla simple con agitación de las sustancias colorantes pulverulentas y dicho agente de superficie, en su caso en caliente, antes de incorporar las partículas al resto de ingredientes de la composición de maquillaje o cuidado.

El revestimiento se puede realizar por ejemplo por reacción química de un agente de superficie con la superficie de las sustancias colorantes pulverulentas y creación de un enlace covalente entre el agente de superficie y las sustancias colorantes pulverulentas. Este procedimiento se describe especialmente en la patente US 4.578.266.

El tratamiento químico de la superficie puede consistir en diluir el agente de superficie en un disolvente volátil, dispersar las sustancias colorantes pulverulentas en la mezcla, y posteriormente evaporar lentamente el disolvente volátil, para que el agente de superficie se deposite en la superficie de las sustancias colorantes pulverulentas.

Agente de superficie fluorado

Las partículas sólidas se pueden tratar superficialmente de manera total o parcial con un compuesto de naturaleza fluorada.

Los agentes de superficie fluorados se pueden seleccionar entre fosfatos de perfluoroalquilo, perfluoropoliéteres, politetrafluopolietileno (PTFE) y perfluoroalcanos.

Los perfluoropoliéteres se han descrito especialmente en la solicitud de patente EP-A-486135, y se venden con las denominaciones comerciales FOMBLIN por la empresa MONTEFLUOS.

Los fosfatos de perfluoroalquilo se han descrito especialmente en la solicitud JP H05-86984. Se pueden utilizar los fosfatos de dietanol amina de perfluoroalquilo comercializados por Asahi Glass con la referencia AsahiGuard AG530.

Los perfluoroalcanos pueden ser perfluoroalcanos lineales o cíclicos. Entre los perfluoroalcanos lineales se puede citar la serie de alcanos lineales, tales como perfluorooctano, perfluorononano o perfluorodecano. Entre los perfluoroalcanos cíclicos se pueden citar los perfluorocicloalcanos, los perfluoro(alquilcicloalcanos), los perfluoropolicicloalcanos, los hidrocarburos perfluorados aromáticos (perfluoroarenos). Entre los perfluoroalcanos se pueden citar también los compuestos hidrocarburos organoperfluorados que comprenden al menos un heteroátomo.

Entre los perfluorocicloalcanos y los perfluoro(alquilcicloalcanos) se pueden citar la perfluorodecalina vendida con la denominación de "FLUTEC PP5 GMP" por la empresa RHODIA, la perfluoro(metildecalina), los perfluoro(C3-C5 alquil-ciclohexanos) como perfluoro(butilciclohexano).

Entre los perfluoropolicicloalcanos se pueden citar los derivados de biciclo [3.3.1] nonano como el perfluorotrimetilbiciclo [3.3.1] nonano, los derivados del adamantano, como el perfluorodimetiladamantano, y los derivados perfluorados de fenantreno hidrogenado, como el tetracosafluoro-tetradecahidrofenantreno.

Entre los perfluoroarenos se pueden citar los derivados perfluorados de naftaleno tales como el perfluoronaftaleno y el perfluorometil-1-naftaleno.

A modo de ejemplo de referencias comerciales de pigmentos tratados con un compuesto fluorado, se pueden citar:

- el óxido de hierro amarillo/fosfato de perfluoroalquilo, especialmente vendido con la referencia PF 5 Yellow 601 por la empresa Daito Kasei,
- el óxido de hierro rojo/fosfato de perfluoroalquilo, especialmente vendido con la referencia PF 5 Red R 516L por la empresa Daito Kasei,
- el óxido de hierro negro/fosfato de perfluoroalquilo, especialmente vendido con la referencia PF 5 Black BL 100 por la empresa Daito Kasei,
- El dióxido de titanio/fosfato de perfluoroalquilo, especialmente vendido con la referencia PF 5 TiO2 CR 50 por la empresa Daito Kasei,
- el óxido de hierro amarillo/perfluoropolimetilisopropiléter, especialmente vendido con la referencia Iron. oxide Bellow BF-25-3 por la empresa Shiki,
- El DC Red 7/perfluoropolimetilisopropiléter, especialmente vendido con la referencia D&C Red 7 FHC por la empresa Cardre Inc.,
- El DC Red 6/PTFE, especialmente vendido con la referencia T 9506 por la empresa Warner-Jenkinson,

Agente de tratamiento de ácido graso o aminoácido

El agente de tratamiento hidrófobo se puede seleccionar entre ácidos grasos, como ácido esteárico; los jabones metálicos, como el dimiristato de aluminio, la sal de aluminio del glutamato de sebo hidrógeno; los aminoácidos; los aminoácidos N-acilados o sus sales; la lecitina, el trisostearíltitanato de isopropilo (también llamado ITT), y sus mezclas.

Los aminoácidos N-acilados pueden comprender un grupo acilo que tiene de 8 a 22 átomos de carbono, como por ejemplo un grupo 2-etil-hexanoilo, caproilo, lauroilo, miristoilo, palmitoilo, estearoilo, cocoilo. Las sales de estos compuestos pueden ser sales de aluminio, magnesio, calcio, circonio, cinc, sodio, potasio. El aminoácido puede ser, por ejemplo, lisina, ácido glutámico, alanina.

Los ácidos grasos de la presente invención son en particular ácidos que tienen cadenas de hidrocarburos que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono, que tiene preferentemente de 5 a 18 átomos de carbono, La cadena de hidrocarburo puede estar saturada, monoinsaturada o poliinsaturada.

A modo de ejemplo de pigmentos revestidos de ácidos grasos se pueden citar los vendidos con la referencia comercial NAI-TAO-77891, NAI -C33-8073 -10, NAI -C33-8075, NAI -C47-051 -10, NAI -C33-115, NAI -C33-134, NAI -C33-8001-10, NAI -C33-7001-10, NAI -C33-9001-10 de la empresa MIYOSHI KASEI.

Los colorantes hidrosolubles son, por ejemplo, el zumo de remolacha, el azul de metileno.

Los colorantes liposolubles, sintéticos o naturales son, por ejemplo, DC Red 17, DC Red 21, DC Red 27, DC Green 6, DC Yellow 11, DC Violet 2, DC Orange 5, rojo Sudán, carotenos (p-caroteno, licopeno), xantofilas (capsantina, capsorrubina, luteína), aceite de palma, marrón Sudán, amarillo de quinoleína, bija, curcumina.

Las sustancias colorantes, en particular los pigmentos tratados con un agente hidrófobo, puedan estar presentes en la composición con un contenido comprendido entre 0,1 % y 50 % en peso, con respecto al peso total de la composición, de preferentemente de 0,5 % a 30 % en peso, y más preferentemente de 1 % a 20 % en peso.

Polímeros filmógenos

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un polímero filmógeno.

De este modo, las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender al menos un polímero filmógeno y la mezcla 1) anteriormente descrita.

En la presente invención, se entiende por "polímero filmógeno" un polímero apto para formar por sí mismo o en presencia de un agente auxiliar de formación de película, una película macrocópicamente continua y adherente sobre las materias queratínicas, y preferentemente una película cohesiva, y mejor aún una película cuya cohesión y propiedades mecánicas son tales que dicha película se puede aislar y manipularse de forma aislada, por ejemplo, cuando dicha película se realiza por colada sobre una superficie antiadherente como una superficie revestida de teflón o silicona,

El o los polímeros filmógenos utilizados, junto con las mezclas de resinas MQ y T Propilo, pueden transmitirse a la fase oleosa (polímeros liposolubles o lipodispersables) o transferirse a una fase acuosa (polímeros hidrosolubles o látex).

La composición puede incluir una fase acuosa y el polímero filmógeno puede estar presente en esta fase acuosa. En este caso, este será preferentemente un polímero en dispersión acuosa (látex) o hidrosoluble.

Entre los polímeros filmógenos que se pueden utilizar en la composición de la presente invención, se pueden citar los polímeros sintéticos, de tipo radicalario o de tipo policondensado, los polímeros de origen natural, y sus mezclas.

Como ejemplos de polímeros filmógenos solubles en agua, se pueden citar:

- las proteínas como las proteínas de origen vegetal tales como las proteínas de trigo, de soja; las proteínas de origen animal como las queratinas, por ejemplo, los hidrolizados de queratina y las queratinas sulfónicas;
- los polímeros de celulosa tales como la hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, así como los derivados cuaternizados de la celulosa;
- los polímeros o copolímeros acrílicos, tales como poliacrilatos o polimetacrilatos;
- los polímeros vinílicos, como las polivinilpirrolidonas, los copolímeros de éter metilvinílico y anhídrido maleico, el copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotónico, los copolímeros de vinilpirrolidona y acetato de vinilo; los copolímeros de vinilpirrolidona y caprolactama; el alcohol polivinílico;
- los polímeros de quitina o de quitosana aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos,
- gomas arábigas, goma guar, derivados de xantano, goma karaya;
- alginatos y carragenatos;
- glicoaminoglicanos, ácido hialurónico y sus derivados;
- resina shellac, la goma sandáraca, dámares, elemís, copales;
- ácido desoxirribonucleico;
- mucopolisacáridos tales como condroitina sulfato,
- y sus mezclas.

El polímero filmógeno también puede estar presente en la composición en forma de partículas dispersas en una fase acuosa, conocida generalmente bajo el nombre de látex o pseudolatex. Las técnicas de preparación de estas dispersiones son bien conocidas del experto en la técnica oficio.

Como dispersión acuosa de polímero filmógeno, se pueden utilizar las dispersiones acrilicas vendidas con las denominaciones Neocryl XK-90®, Neocryl A-1070®, Neocryl A-1090®, Neocryl BT-62®, Neocryl A-1079® et Neocryl A-523® por la empresa AVECIA-NEORESINS, Dow Latex 432® por la empresa DOW CHEMICAL, Daitosol 5000 AD® o Daitosol 5000 SJ® por la empresa DAITO KASEY KOGYO; Syntran 5760® por la empresa Interpolymer Allianz Opt® por la empresa Rohm and Haas, las dispersiones acuosas de polímeros acrílicos o estireno/acrílico vendidas con el nombre de JONCRYL® por la empresa JOHNSON POLYMER o incluso las dispersiones acuosas de poliuretano vendidas con las denominaciones Neorez R-981® y Neorez R-974® por la empresa AVECIA-NEORESINS, los Avalure UR-405®, Avalure UR-410®, Avalure UR-425®, Avalure UR-450®, Sancure 875®, Avalure UR-445® y Sancure 2060® por la empresa NOVEON, Impranil 85® por la empresa BAYER, Aquamere H-1511® por la empresa HYDROMER; los sulfopoliésteres vendidos con el nombre comercial Eastman AQ® por la empresa EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, las dispersiones vinílicas como Mexomere PAM® de la empresa CHIMEX, las dispersiones acuosas de acetato de polivinilo como "Vinybran®" de la empresa Nisshin Chemical o las comercializadas por la empresa UNION CARBIDE, las dispersiones acuosas de terpolímero de vinilpirrolidona, dimetilaminopropil metacrilamida y cloruro de laurildimetilpropilmetacrilamidoamonio tales como Styleze W-d'ISP, las dispersiones acuosas de polímeros híbridos de poliuretano/poliacrílicos tales como las comercializadas con las referencias "Hybridur®" por la empresa AIR PRODUCTS o "Duromer®" de NATIONAL STARCH, las dispersiones de tipo núcleo/carcasa: por ejemplo, las comercializadas por la empresa ATOFINA con la referencia Kynar (núcleo: fluorado, carcasa: acrílico) o incluso las descritas en el documento US 5 188 899 (núcleo: sílice, carcasa silicona) y sus mezclas.

La composición puede incluir una fase oleosa y el polímero filmógeno puede estar presente en esta fase oleosa. Entonces, el polímero podrá estar en dispersión o en disolución.

Como ejemplos de dispersiones no acuosas de polímero filmógeno lipodispersable en forma de dispersiones no acuosas de partículas de polímero en uno o varias aceites de silicona y/o hidrocarburos y cuya superficie se puede estabilizar por al menos un agente estabilizante, especialmente un polímero de secuencia, injertado o aleatorio, se pueden citar las dispersiones de sustancias acrilicas en isododecano como Mexomere PAP® de la empresa CHIMEX, las dispersiones de partículas de un polímero etilénico injertado, preferentemente acrílico, en una fase grasa líquida, estando disperso de forma ventajosa el polímero etilénico en ausencia de estabilizante adicional en la superficie de las partículas tal como se ha descrito especialmente en el documento WO 04/055081.

Entre los polímeros filmógenos que se pueden utilizar en la composición de la presente invención, se pueden citar los polímeros sintéticos, de tipo radicalario o de tipo policondensado, los polímeros de origen natural, y sus mezclas.

Por polímero filmógeno radicalario se entiende un polímero obtenido por polimerización de monómeros con insaturación especialmente etilénica, donde cada monómero se puede homopolimerizar (al contrario de los policondensados).

Los polímeros filmógenos de tipo radicalario pueden ser especialmente polímeros, o copolímeros, vinílicos, especialmente polímeros acrílicos.

Los polímeros filmógenos vinílicos pueden ser el resultado de la polimerización de monómeros con insaturación etilénica que tienen al menos un grupo ácido y/o ésteres de dichos monómeros ácidos y/o amidas de dichos monómeros ácidos.

Como monómero portador de un grupo ácido, se pueden utilizar ácidos carboxílicos insaturados, p-etilénicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido itacónico. Se utilizan preferentemente el ácido (met)acrílico y el ácido crotónico, y más preferentemente el ácido (met)acrílico.

Los ésteres de monómeros ácidos se seleccionan ventajosamente entre los ésteres de ácido (met)acrílico (que se siguen denominado (met)acrilatos), especialmente (met)acrilatos de alquilo, especialmente de alquilo C1-C30, preferentemente C1-C20, (met)acrilatos de arilo, especialmente de arilo C6-C10, (met)acrilatos de hidroxialquilo, especialmente de hidroxialquilo C2-C66.

Entre los (met)acrilatos de alquilo, se pueden citar metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de etil-2 hexilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de ciclohexilo.

Entre los (met)acrilatos de hidroxialquilo, se pueden citar acrilato de hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo.

Entre les (met)acrilatos de arilo, se pueden citar acrilato de bencilo y acrilato de fenilo.

Los ésteres de ácido (met)acrílico especialmente preferidos son los (met)acrilatos de alquilo.

De acuerdo con la presente invención, el grupo alquilo de los ésteres puede estar tanto fluorado, como perfluorado, es decir que una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo están sustituidos por átomos de flúor.

Como amidas de los monómeros ácidos se pueden citar por ejemplo las (met)acrilamidas, y especialmente las N-alquil (met)acrilamidas, especialmente de alquilo C2-C12. Entre las N-alquil (met)acrilamidas se pueden citar la N-etil acrilamida, la N-t-butil acrilamida, la N-t-octil acrilamida y la N-undecilacrilamida.

Los polímero filmógenos también pueden ser el resultado de la homopolimerizacion o de la copolimerización de monómeros seleccionados entre los ésteres vinílicos y los monómeros estirénicos. En particular, estos monómeros se pueden polimerizar con monómeros ácidos y/o sus ésteres y/o sus amidas, como las mencionadas anteriormente.

Como ejemplo de ésteres vinílicos se pueden citar acetato de vinilo, neodecanoato de vinilo, pivalato de vinilo, benzoato de vinilo y t-butil benzoato de vinilo.

Como monómeros estirénicos se pueden citar el estireno y el alfa-metil estireno.

Entre los policondensados filmógenos se pueden citar los poliuretanos, poliésteres, poliésteres amidados, las poliamidas, y las resinas de epoxiésteres, las poliureas.

Los poliuretanos se pueden seleccionar entre los poliuretanos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros, poliuretanos acrílicos, poliiuretanos-polivinilpirrolidonas, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos, poliureas, las poliurea-poliuretanos, y sus mezclas.

Los poliésteres se pueden obtener, de manera conocida, por policondensación de ácidos dicarboxílicos con polioles, especialmente los dioles.

El ácido dicarboxílico puede ser alifático, alicíclico o aromático. Como ejemplo de este tipo de ácidos se puede citar el ácido oxálico, ácido malónico, ácido dimetilmalónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido fátlico, ácido dodecanodioico, ácido 1,3-ciclohexildicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexildicarboxílico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,5-norbornanodicarboxílico, ácido diglicólico, ácido tiodipropiónico, ácido 2,5-naftalenodicarboxílico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico. Estos monómeros de ácido dicarboxílico se pueden utilizar solos o combinando al menos dos monómeros de ácido dicarboxílico. Entre estos monómeros, se selecciona preferentemente el ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico.

El diol se puede seleccionar entre los dioles alifáticos, alicíclicos, aromáticos. Se utiliza preferentemente un diol seleccionado entre: etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propanodiol, ciclohexano dimetanol, 4-butanodiol. Como para otros polioles se puede utilizar glicerol, pentaeritritol, sorbitol, trimetilol propano.

Los poliésteres amidados se pueden obtener de manera análoga a los poliésteres, por policondensación de diácidos con diaminas o alcoholes aminados. Como diamina se puede utilizar etilendiamina, hexametilendiamina, meta- o para-fenilendiamina. Como alcohol aminado se pude utilizar monoetanolamina.

Según un ejemplo de composición de acuerdo con la invención, el polímero filmógeno puede ser un polímero solubilizado en una fase grasa líquida que comprende los aceites o disolventes orgánicos (se dice entonces que el polímero filmógeno es un polímero liposoluble). Preferentemente, la fase grasa líquida comprende un aceite volátil, en su caso mezclado con un aceite no volátil.

A modo de ejemplo de polímero liposoluble, se pueden citar los copolímeros de éster vinílico (estando el grupo vinílico directamente unido al átomo de oxígeno del grupo éster y teniendo el éster vinílico un radical hidrocarburo saturado, lineal o ramificado, de 1 a 19 átomos de carbono, unido al carbonilo del grupo éster) y al menos otro monómero que puede ser un éster vinílico (diferente del éster vinílico ya presente), una a-olefina (que tiene de 8 a 28 átomos de carbono), un alquilviniléter (cuyo grupo alquilo comprende de 2 a 18 átomos de carbono), o un éster alílico o metaalílico (que comprende un radical hidrocarburo saturado, lineal o ramificado, de 1 a 19 átomos de carbono, unido al carbonilo del grupo éster).

Estos copolímeros pueden reticularse mediante reticulantes que pueden ser tanto de tipo vinílico, como de tipo alílico o metaalílico, tales como tetraaliloxietano, divinilbenceno, octanodioato de divinilo, dodecanedioato de divinilo, y octadecanedioato de divinilo.

Como ejemplos de estos polímeros, se pueden citar los copolímeros: acetato de vinilo/estearato de alilo, acetato de vinilo/laurato de vinilo, acetato de vinilo/estearato de vinilo, acetato de vinilo/octadeceno, acetato de vinilo/octadecilviniléter propionato de vinilo/laurato de alilo, propionato de vinilo/laurato de vinilo, estearato de vinilo/ octadeceno-1, acetato de vinilo/dodeceno-1, estearato de vinilo/etilviniléter, propionato de vinilo/cetil vinil éter, estearato de vinilo/acetato de alilo, dimetil-2, 2 octanoato de vinilo/laurato de vinilo, dimetil-2, 2 pentanoato de alilo/ laurato de vinilo, dimetil propionato de vinilo/estearato de vinilo, dimetil propionato de alilo/estearato de vinilo, propionato de vinilo/estearato de vinilo, reticulado con 0,2 % de divinilbenceno, dimetil propionato de vinilo/laurato de vinilo, reticulado con 0,2 % de divinilbenceno, acetato de vinilo/octadecil vinil éter, reticulado con 0,2 % de tetraaliloxietano, acetato de vinilo/estearato de alilo, reticulado con 0,2 % de divinilbenceno, acetato de vinilo/octadeceno-1 reticulado con 0,2 % de divinilbenceno y propionato de alilo/estearato de alilo reticulado con 0,2 % de divinilbenceno.

Como ejemplos adicionales de polímeros filmógenos liposolubles se pueden citar los copolímeros de éster vinílico y al menos otro monómero que puede ser un éster vinílico, especialmente neodecanoato de vinilo, benzoato de vinilo y t-butil benzoato de vinilo, una a-olefina, un alquilviniléter, o éster alílico o metalílico.

Como polímeros filmógenos liposolubles se pueden citar también los copolímeros liposolubles, y en particular los resultantes de la copolimerización de ésteres vinílicos que tienen de 9 a 22 átomos de carbono o de acrilatos o de metacrilatos de alquilo, los radicales alquilo que tienen de 10 a 20 átomos de carbono.

Dichos copolímeros liposolubles se pueden seleccionar entre los copolímeros de poliestearato de vinilo, poliestearato de vinilo reticulado mediante divinilbenceno, dialiléter o ftalato de dialilo, copolímeros de poli(met)acrilato de estearilo, polilaurato de vinilo, poli(met)acrilato de laurilo, pudiendo estos poli(met)acrilatos estar reticulados mediante dimetacrilato de etilenglicol o de tetraetilenglicol.

Los copolímeros liposolubles definidos anteriormente son conocidos y en particular se han descrito en la solicitud FR-A-2232303; pueden tener un peso molecular promedio en peso comprendido entre 2.000 y 500.000 y preferentemente de 4.000 a 200.000.

Como polímeros filmógenos liposolubles que se pueden utilizar en la invención se pueden citar también los polialquilenos y especialmente los copolímeros de alquenos C2-C20, como polibuteno, las alquilcelulosas con un radical alquilo lineal o ramificado, saturado o no C1 a C8 como etilcelulosa y propilcelulosa, los copolímeros de vinil pirrolidona (VP) y especialmente los copolímeros de vinilpirrolidona u alceno C2 a C40 y mejor C3 a C20. A modo de ejemplo de copolímero de VP que se puede utilizar en la invención se pueden citar el copolímero de VP/acetato de vinilo, VP/metacrilato de etilo, polivinilpirrolidona (PVP) butilada, VP/metacrilato de etilo/ácido metacrílico, VP/eicoseno, VP/hexadeceno, VP/triaconteno, VP/estireno, VP/ácido acrílico/metacrilato de laurilo.

También se pueden citar las resinas de silicona, generalmente solubles o hinchables en los aceites de silicona, que son polímeros de poliorganosiloxanos reticulados.

A modo de ejemplo de las resinas de polimetilsilsesquioxano comercialmente disponibles se pueden citar las comercializadas por la empresa Wacker con la referencia Resin MK tales como Belsil PMS MK, o por la empresa SHIN-ETSU con las referencias KR-220L.

A modo de ejemplo de las resinas de polipropilsilsesquioxano comercialmente disponibles, se pueden citar las que se comercializan con la referencia DC670 por la empresa Dow Corning.

Como resinas de siloxisilicato se pueden citar las resinas de trimetilsiloxisilicato (TMS) tales como las comercializadas con la referencia SR1000 por la empresa General Electric o con la referencia TMS 803 por la

empresa Wacker. también se pueden citar las resinas de timetilsiloxisilicato comercializadas en un disolvente tal como ciclometicona, vendidas con la denominación KF-7312J por la empresa Shin-Etsu, "DC 749", "DC 593" por la empresa Dow Corning.

también se pueden citar los copolímeros de resinas de silicona como las citadas anteriormente con polidimetilsiloxanos, como los copolímeros adhesivos sensibles a la presión comercializados por la empresa Dow Corning con la referencia BIO-PEA y descritos en el documento US 5.162.410 o los copolímeros de siliconas obtenidos de la reacción de una resina de silicona, tal como las descritas anteriormente, y un diorganosiloxano tales como los descritos en el documento WO 2004/073626.

También se pueden citar los copolímeros injertados de acrílicos/silicona que tienen una estructura polimérica de vinilo, metacrílico o acrílico, e injertos colgantes de organosiloxanos o poliorganoxiloxanos.

Dichos polímeros se han descrito especialmente en las patentes US 4.693.935, US 4.981.903, y US4981902.

Preferentemente, estos polímeros comprenden monómeros A, C y de manera opcional B, para los que:

- A es al menos un monómero polimerizable de vinilo, metacrilato o acrilato radicalario libre;
- B, cuando está presente, es al menos un monómero que aporta rigidez que puede copolimerizar con A;
- C es un monómero de la fórmula siguiente:

$$X(Y)_nSi(R)_{3-m}Z_m$$

en la que X es un grupo vinilo que puede copolimerizar con los monómeros A y B; Y es un enlazante divalente;
n es 0 o 1;
m es un número entero comprendido entre 1 y 3;
R es un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un radical fenilo sustituido o no sustituido, un radical alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,
Z es un grupo polimérico de siloxano monovalente.

Los ejemplos de monómeros A son ésteres inferiores a intermedio de ácido metacrílico y de alcoholes C1-12 de cadena lineal o ramificada, de estireno, de ésteres vinílicos, de cloruro de vinilo, de cloruro de vinilideno, o de monómeros acriloílo.

Los ejemplos de monómeros B son monómeros acrílicos o metacrílicos polares que comprenden al menos un grupo hidroxi, amino, éster o iónico (como los amonios cuaternarios, sal de carboxilato o ácidos como ácidos carboxílicos, ácidos acrílicos, ácido sulfónico o sus sales).

El monómero C se ha definido anteriormente.

Como ejemplos de copolímeros injertados de acrílico/silicona, se pueden citar los comercializados por 3M con la referencia 3M Silicones "Plus" VS70 Dry Polymer®, con el nombre INCI: Polysilicone-6, e incluso el KP-561® comercializado por SHIN-ETSU y con el nombre INCI: copolímero de acrilatos/ acrilato de estearilo/ dimeticona metacrilato, el KP-562® comercializado por SHIN-ETSU y con el nombre INCI: copolímero de acrilatos/ acrilato de behenilo/ dimeticona acrilato.

De acuerdo con un ejemplo de realización de la invención, el polímero filmógeno es un polímero etilénico de secuencia lineal filmógeno, que comprende preferentemente al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia con temperaturas de transición vítrea (Tg) diferentes, estando dichas primera y segunda secuencias unidas entre sí por una secuencia intermedia que comprende al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia.

De forma ventajosa, las secuencias primera y segunda del polímero de secuencia son incompatibles entre sí.

Dichos polímeros se han descrito, por ejemplo, en los documentos EP 1411069 o WO04!028488.

El polímero filmógeno se puede seleccionar entre los polímeros y/o copolímeros en bloque o aleatorios que comprenden especialmente los poliuretanos, poliacrílicos, siliconas, polímeros fluorados, gomas butílicas, copolímeros de etilenos, gomas naturales y los alcoholes poliviníllicos y sus mezclas. Los monómeros de los copolímeros en bloque o aleatorios que comprenden al menos una asociación de monómeros cuyo polímero resultante tiene una temperatura de transición vítrea inferior a la temperatura ambiente (25 °C) se pueden seleccionar entre especialmente el butadieno, etileno, propileno, acrílico, metacrílico, isopreno, isobuteno, una silicona y sus mezclas.

La composición de la invención también puede incluir al menos un polímero filmógeno seleccionado entre los polímeros vinílicos que comprenden al menos una unidad derivada del dendrímero carbosiloxano.

El polímero vinílico puede tener especialmente una estructura y al menos una cadena lateral, que comprende una estructura de dendrímero carbosiloxano. El término "estructura de dendrímero carbosiloxano" en el contexto de la presente invención representa una estructura molecular que tiene grupos ramificados que tienen masas moleculares elevadas, teniendo dicha estructura una regularidad elevada en la dirección radial partiendo de su unión a la estructura. Dichas estructuras de dendrímero carbosiloxano se han descrito en la forma de un copolímero de siloxano-sililalquileno muy ramificada en la solicitud de patente japonesa abierta a su inspección por el público Kokai 9-171.154.

El polímero vinílico puede ser uno de los polímeros descritos en los ejemplos de la solicitud EP0963751 o por ejemplo el producto TIB-4-200 comercializado por Dow Corning.

También se pueden citar como polímeros filmógenos los sistemas bicomponentes tales como los componentes X e Y, que se definen a continuación, que pueden polimerizar *in situ*, a presión atmosférica y temperatura ambiente, y formar películas ventajosamente biocompatibles, no adherentes, ligeramente opalescentes que se pueden despegar. Dichos sistemas se han descrito especialmente en parte en las patentes WO 01/96.450 y GB 2.407.496 de Dow Corning.

De acuerdo con una realización particular, los compuestos X y los compuesto Y son siliconas. Los compuestos X e Y pueden estar aminados o no aminados.

De acuerdo con otra realización, al menos uno de los compuestos X e Y es un polímero cuya cadena principal está formada principalmente por unidades de organosiloxanos.

Entre los componentes de silicona citados a continuación, algunos pueden presentar a la vez propiedades filmógenas y adhesivas, por ejemplo, dependiendo de su proporción en silicona o dependiendo que se les utilice mezclados con un aditivo concreto. Por tanto, es posible modular las propiedades filmógenas o las propiedades adhesivas de dichos compuestos de acuerdo con el uso previsto, este es el caso concreto de las siliconas elastoméricas reactivas denominadas "room température vulcanization".

Los compuestos X e Y pueden reaccionar conjuntamente a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y 180 °C. Ventajosamente los compuestos X e Y pueden reaccionar conjuntamente a temperatura ambiente (20 ± 5 °C) y presión atmosférica, o ventajosamente en presencia de un catalizador, por una reacción de hidrosililación o una reacción de condensación, o una reacción de reticulación en presencia de un peróxido.

De acuerdo con una realización particular, los compuestos X e Y reaccionan por hidrosililación en presencia de un catalizador.

De manera ventajosa, los compuestos X e Y se seleccionan entre los compuestos de silicona susceptibles de reaccionar por hidrosililación en presencia de un catalizador; en particular el compuesto X se selecciona entre los poliorganosiloxanos compuestos por unidades de fórmula (I) descritos a continuación y el compuesto se selecciona entre los organosiloxanos compuestos por unidades alquilhidrogenosiloxanos de fórmula (III) descritos a continuación.

De acuerdo con una realización particular, el compuesto X es un polidimetilsiloxano con grupos vinílicos terminales, y el compuesto Y es un polimetilhidrogenosiloxano.

Por tanto, el compuesto X se selecciona ventajosamente entre los poliorganosiloxanos que comprende unidades siloxano de fórmula:

$$R_m R'SiO_{\left(\frac{3-m}{2}\right)} \qquad \text{(I)}$$

en la que:

- R representa un grupo hidrocarburo monovalente, lineal o cíclico, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 20, y mejor de 1 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo un radical alquilo de cadena corta, que comprende por ejemplo de 1 a 10 átomos de carbono, en particular un radical metilo o un grupo fenilo, preferentemente un radical metilo,
- m es igual a 1 o 2 y
- R' representa:

  - un grupo hidrocarburo alifático insaturado que comprende de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5 átomos de carbono como por ejemplo un grupo vinilo o un grupo -R"-CH=CHR"' en la que R" es una cadena de hidrocarburo

alifático divalente, que comprende de 1 a 8 átomos de carbono, unida al átomo de silicio y R''' es un átomo de hidrógeno o un radical alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente un átomo de hidrógeno; como grupo R' se pueden citar los grupos vinilo, alilo y sus mezclas; o

- un grupo hidrocarburo cíclico insaturado que comprende de 5 a 8 átomos de carbono como por ejemplo un grupo ciclohexenilo.

Preferentemente R' es un grupo hidrocarburo alifático insaturado, preferentemente un grupo vinilo.

De acuerdo con una realización, R representa un radical alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo fenilo, y preferentemente un radical metilo, y R' es un grupo vinilo.

El compuesto Y se puede seleccionar ventajosamente entre los poliorganosiloxanos que comprenden al menos una unidad de alquilhidrogenosiloxano de la fórmula siguiente:

$$R_pHSiO_{\frac{(3-p)}{2}} \qquad \text{(III)}$$

en la que:

R representa un grupo hidrocarburo monovalente, lineal o cíclico, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, como por ejemplo un radical alquilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 20 y mejor de 1 a 10 átomos de carbono, en particular un radical metilo, o incluso un grupo fenilo y p es igual a 1 o 2. Preferentemente R es un grupo hidrocarburo, preferentemente metilo.

De acuerdo con una realización, las composiciones que comprenden el compuesto X y/o Y pueden comprender además

un compuesto reactivo adicional tal que:

- las partículas orgánicas o minerales comprenden en su superficie al menos 2 grupos alifáticos insaturados, se pueden citar, por ejemplo, las sílices tratadas superficialmente por ejemplo mediante compuestos de silicona a grupos vinílicos como por ejemplo la sílice tratada con ciclotetrametiltetravinilsiloxano,
- los compuestos de silazano tales como hexametildisilazano.

La reacción de hidrosililación se lleva a cabo en presencia de un catalizador que puede estar presente con uno u otro de los compuestos X o Y o estar presente de forma aislada. Por ejemplo, este catalizador puede estar presente en la composición en una forma encapsulada si los dos compuestos X e Y, cuya interacción debe provocar, están presentes en la misma composición en forma no encapsulada o a la inversa puede estar presente en forma no encapsulada si al menos uno de los compuestos X e Y está presente en la composición en una forma encapsulada. El catalizador está formado preferentemente a base de platino o de estaño.

El catalizador puede estar presente en una cantidad comprendida entre 0,0001 % y 20 % en peso con respecto al peso total de la composición que lo contiene,

Los compuestos X y/o Y se pueden asociar a inhibidores o retardadores de la polimerización, y más particularmente a inhibidores del catalizador. De manera no limitativa, se pueden citar los polimetilvinilsiloxanos cíclicos, y en particular el tetravinil tetrametil ciclotetrasiloxano, los alcoholes acetilénicos, preferentemente volátiles, tales como metilisobutinol.

La presencia de sales iónicas, tales como acetato de sodio puede alterar la velocidad de polimerización de los compuestos.

A modo de ejemplo de una combinación de compuestos X e Y que reaccionen por hidrosililación en presencia de un catalizador, se pueden citar las referencias siguientes propuestas por la empresa Dow Coming: DC 7-9800 Soft Skin Adhesive Partes A & B, así como la combinación de las mezclas A y B siguientes preparadas por Dow Corning:

MEZCLA A:

Ingrediente (Nombre INCI)	**N°CAS**	**Contenido (%)**	**Función**
Dimetil siloxano, Dimetilvinilsiloxiterminales	68083-19-2	55-95	Polímero
Slilice sililato	68909-20-6	10-40	Carga

Complejos 1,3-dietenil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano	68478-92-2	Traza	Catalizador
Tetrametildivinildisiloxano	2627-95-4	0.1-1	Polímero

MEZCLA B:

Ingrediente (Nombre INCI)	**N°CAS**	**Contenido (%)**	**Función**
Dimetil siloxano, Dimetilvinilsiloxiterminales	68083-19-2	55-95	Polímero
Slilice sililato	68909-20-6	10-40	Carga
Dimetil, metilhidrógeno siloxano, trimetilsiloxiterminales	68037-59-2	1-10	Polímero

El compuesto X puede representar de 0,1 % a 95 % en peso con respecto al peso total de la composición que lo contiene, preferentemente de 1 % a 90 %, y mejor de 5 % a 80 %.

El compuesto Y puede representar de 0.1 % a 95 % en peso con respecto al peso total de la composición que lo contiene, preferentemente de 1 % a 90 % y mejor de 5 % a 80 %.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender un agente plastificante que favorece la formación de una película con el polímero filmógeno. Dicho agente plastificante se puede seleccionar entre todos los compuestos conocidos por el experto en la técnica por ser adecuados para desempeñar la función buscada.

Tensioactivos iónicos

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un tensioactivo iónico.

El tensioactivo puede ser lipófilo y/o hidrófilo, usado solo o junto con otro. El tensioactivo se puede seleccionar entre los tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros.

El tensioactivo puede estar presente en la composición de acuerdo con la invención en un contenido de 0,1 % al 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente de 0,5 % a 8 % en peso, y más preferentemente de 0,5 % a 7 % en peso.

Preferentemente, los tensioactivos iónicos se seleccionan entre tensioactivos catiónicos, tensioactivos anfóteros, carboxilatos, tauratos y N-acil N-metiltauratos, alquilsulfoacetatos, polipéptidos, derivados aniónicos de alquil poliglicósido, sales de ácidos grasos C16-C30 derivados de aminas, sales de ácidos grasos polioxietilenados, éteres fosfóricos y sus sales, sulfosuccinatos, alquil sulfatos, isetionatos y N-acilisetionatos, acilglutamatos, derivados de soja, citratos, derivados de prolina, lactilatos, sarcosinatos, sulfonatos y glicinatos.

Cuando el tensioactivo iónico es un tensioactivo aniónico, se selecciona entre:

- carboxilatos, como 2-(2-hidroxialquiloxi) acetato de sodio;
- tauratos y N-acil N-metiltauratos;
- alquilsulfoacetatos;
- polipéptidos;
- derivados aniónicos de alquil poliglicósido (uronato de acil-D-galactósido);
- sales de ácidos grasos C16-C30 especialmente los derivados de aminas, como el estearato de trietanolamina y/o el estearato de amino-2-metil-2-propano di-ol-1,3;
- sales de ácidos grasos polioxietilenados especialmente los derivados de aminas o las sales alcalinas y sus mezclas;
- los ésteres fosfóricos y sus sales tales como el "DEA oleth-10 fosfato" (Crodafos N 10N de la empresa CRODA) o el fosfato de monocetil monopotásico (Amphisol K de Givaudan);
- los sulfosuccinatos tales como "Disodium PEG-5 citrate lauryl sulfosuccinate" y "Disodium ricinoleamido MEA sulfosuccinate";
- alquilsulfatos;
- isetionatos y N-acilisetionatos;
- acilglutamatos tales como "Disodium hydrogenated tallow glutamate" (AMISOFT HS-21 R® comercializado por la empresa AJINOMOTO) y el sodio esteroil glutamato (AMISOFT HS-11 PF® comercializado por la empresa AJINOMOTO) y sus mezclas;
- derivados de soja como soja potásica;
- citratos, como el glicerilo estearato citrato (Axol C 62 Pellets de Degussa);
- derivados de prolina, como palmitoil prolina sodio (Sepicalm VG de Seppic), o la mezcla de palmitoil sarcosinato de sodio, palmitoil glutamato de sodio, ácido palmítico y palmitoil prolina (Sepifeel One de Seppic);

- lactilatos, como estearil lactilato de sodio (Akoline SL de Karlshamns AB);
- sarcosinatos, como palmitoil sarcosinato de sodio (Nikkol sarcosinate PN) o la mezcla de estearil sarcosina y miristol sarcosina 75/25 (Crodasin SM de Croda);
- sulfonatos, como alquil C14-17 sec sulfonato de sodio (Hostapur SAS 60 de Clariant);
- glicinatos, como el cocoil glicinato de sodio (Amilite GCS-12 d'Ajinomoto). Las composiciones de acuerdo con la invención también pueden comprender uno o varios tensioactivos anfóteros como los N-acil-aminoácidos tales como los N-alquil-aminoacetatos y el cocoanfodiacetato disódico y los óxidos de aminas como el óxido de esteramina, betaínas, N-alquilamidobetaínas y sus derivados, sultaínas, alquil poliaminocarboxilatos, alquilanfoacetatos, o incluso tensioactivos de silicona como los copolioles de dimeticona fosfato como los vendidos con la denominación PECOSIL PS 100® por la empresa PHOENIX CHEMICAL y sus mezclas.

Preferentemente, las composiciones de acuerdo con la invención también incluyen un elastómero de silicona anfifílico con grupos, secuencias o injertos hidrófilos polioxialquilenados, en particular polioxietilenados y/o polioxipropilenados, o grupos, secuencias o injertos hidrófilos poliglicerolados, y que pueden tener además grupos alquilo laterales, especialmente grupos laurilo laterales, especialmente un elastómero de silicona poliglicerolada. A modo de ejemplo, se utiliza un organopolisiloxano reticulado elastomérico que se puede obtener por reacción de adición reticulación de diorganopolisiloxano que comprende al menos un hidrógeno unido al silicio y compuestos poliglicerolados que comprenden grupos con insaturación etilénica, especialmente en presencia de catalizador platino.

Como elastómeros de silicona poliglicerolados, se pueden utilizar los comercializados con las denominaciones "KSG-710", "KSG-810", "KSG-820", "KSG-830", "KSG-840" por la empresa Shin Etsu.

La composición de acuerdo con la invención también puede incluir ingredientes utilizados habitualmente en cosmética, como vitaminas, oligoelementos, suavizantes, secuestrantes, perfumes, agentes alcalinizantes o acidificantes, conservantes, filtros solares, antioxidantes, antes contra la caída del cabello, agentes contra la caspa, agentes impulsores, o sus mezclas.

Por supuesto, el experto en la técnica intentará seleccionar el compuesto o posibles compuestos complementarios, y/o su cantidad de manera tal que las propiedades beneficiosas de la composición correspondiente de acuerdo con la invención no se vean, o no resulten alterados de forma sustancial por la adición prevista.

De acuerdo con otro aspecto, la invención también se refiere a un kit cosmético que comprende:

i) un envase que delimita al menos un compartimento, estando dicho envase cerrado por un elemento de cierre; y
ii) una composición dispuesta en el interior de dicho compartimento, siendo la composición de acuerdo con la invención. El envase puede tener cualquier forma adecuada. Puede tener especialmente la forma de frasco, tubo, tarro, estuche, caja, sobrecito o cajita.

El elemento de cierre puede tener la forma de un tapón que se puede retirar, tapa, opérculo, o banda para desgarrar, o cápsula, especialmente del tipo que incluye un cuerpo fijado al envase y una pieza articulada sobre el cuerpo. También puede estar en forma de un elemento que garantiza el cierre selectivo del envase, especialmente una bomba, una válvula, o una válvula.

El recipiente se puede asociar a un aplicador, especialmente en forma de una brocha que comprende una disposición de pelos sujetos por un hilo retorcido. Una brocha torcida de ese tipo se describe especialmente en la patente US 4.887.622. También puede tener la forma de un peine que comprende una pluralidad de elementos de aplicación, obtenidos especialmente por moldeo. Dichos peines se han descrito, por ejemplo, en la patente FR 2.796.529. El aplicador puede tener la forma de un pincel, como el descrito por ejemplo en la patente FR 2.722.380. El aplicador puede tener la forma de un bloque de espuma o de elastómero, fieltro, o espátula. El aplicador puede ser libre (borlita o esponja) o solidaria mediante una varilla sujeta por el elemento de cierre, como el descrito por ejemplo en la patente US 5.492.426. El aplicador puede ser solidario del recipiente, como el que describe por ejemplo la patente FR 2.761.959.

El producto puede estar introducido en el recipiente de forma directa o indirectamente. A modo de ejemplo, el producto puede estar dispuesto en un soporte impregnado especialmente en forma de una toallita o un tampón, y dispuesto (en una unidad o varias) en una caja o en un sobrecito. Un soporte de ese tipo que incorpora el producto se ha descrito por ejemplo en la solicitud WO 01/03538.

El elemento de cierre puede estar acoplado al envase mediante atornillado. Alternativamente, el acoplamiento entre el elemento de cierre y el envase se realiza de manera distinta al atornillado, especialmente mediante un mecanismo de bayoneta, cierre de tipo clic, apriete, soldadura, pegado, o atracción magnética. Por "cierre de tipo clic" se entiende en particular cualquier sistema que implique sobrepasar un rodete o un cordón material por deformación elástica de una pieza, especialmente del elemento de cierre, para después volver a su posición no tensionada elásticas dicha pieza después de sobrepasar el rodete o cordón.

El envase puede estar al menos parcialmente realizado de material termoplástico. A modo de ejemplos de materiales termoplásticos, se pueden citar polipropileno o polietileno.

Alternativamente, el envase se realiza de material no termoplástico, especialmente de vidrio o de metal (o aleación).

El recipiente puede tener paredes rígidas o paredes deformables, especialmente en forma de tubo o de frasco tubo.

El envase puede contener medios destinados a conseguir o facilitar la distribución de la composición. A modo de ejemplo, el envase puede tener paredes deformables para provocar la salida de la composición en respuesta a una sobrepresión en el interior del recipiente, dicha sobrepresión está causada por aplastamiento elástica (o no elástico) de las paredes del envase. Alternativamente, especialmente cuando el producto está en forma de barra, esta última puede ir arrastrada por un mecanismo de pistón. Siempre en el caso de una barra, especialmente de un producto de maquillaje (labial, base de maquillaje, etc.), el envase puede incluir un mecanismo, especialmente de cremallera, o con una varilla roscada, o con una rampa helicoidal, y apto para desplazar una barra en dirección a dicha apertura. Un mecanismo de ese tipo se ha descrito por ejemplo en la patente FR 2.727.609 o en la patente FR 2.775.566. Un mecanismo de ese tipo para un producto líquido se ha descrito en la patente FR 2.727.609.

El envase puede estar constituido por una cajita con un fondo que delimita al menos un alojamiento que contiene la composición, y una tapa, especialmente el artículo sobre el fondo, y adecuado para recubrir al menos parcialmente dicho fondo. Una cajita de este tipo se ha descrito por ejemplo en la solicitud WO 03/018423 o en la patente FR 2.791.042.

El envase puede estar equipado de un escurridor dispuesto cerca de la abertura del envase. Un escurridor de ese tipo permite secar el aplicador y, en su caso, la varilla de la que puede formar parte solidaria. Un escurridor de ese tipo se ha descrito por ejemplo en la patente FR 2.792.618.

La composición puede estar a presión atmosférica en el interior del recipiente (a temperatura ambiente) o estar presurizada, especialmente mediante un gas propulsor (aerosol). En este último caso, el recipiente está provisto de una válvula (del tipo utilizado en los aerosoles).

En la solicitud, los contenidos, salvo indicación en sentido contrario expresa, se expresan en peso con respecto al peso total de la composición.

El contenido de todas las patentes o solicitudes de patentes citadas anteriormente se incorporan por referencia en la presente solicitud.

La composición de la invención se puede presentar en forma de un producto de cuidado o preferentemente de maquillaje, en particular para colorido de la piel, más específicamente del rostro. Se puede presentar como una base de maquillaje, colorete o sombra de ojos, un producto contra las ojeras, un iluminador, o un producto de maquillaje corporal, e incluso un producto para tatuaje semipermanente.

La composición de acuerdo con la invención se puede fabricar por los procedimientos conocidos, generalmente utilizados en el

campo cosmético. Los ejemplos siguientes tienen por objetivo ilustrar las composiciones y procedimientos de acuerdo con la presente invención, pero en ningún caso deben considerarse limitantes del alcance de la invención. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos son en peso y todas las medidas se han obtenido a aproximadamente 23 °C, salvo indicación en sentido contrario.

Ejemplos

<u>Ejemplo N° 1: Obtención de la mezcla de resinas MQ y T propilo de acuerdo con la invención</u>

<u>Materiales</u>

Resina MQ = una resina MQ de fórmula $M_{0,43}Q_{0,57}$ y de M_n = 3 230 disuelta en xileno a un 70,8 % en peso de sólidos. La resina MQ fue fabricada según las técnicas descritas por Daudt en la patente US 2.676.182.

Resina T propilo = una resina de propilo silsesquioxano a un 74,8 % en peso en tolueno. La resina de propilo silsesquioxano fue obtenida por hidrólisis de propil triclorosilano.

Se mezclan diferentes disoluciones de resina MQ y resina de T propilo en un matraz de tres bocas provisto de agitador. Se introdujeron alícuotas de cada mezcla en un platillo de aluminio de 2 pulgadas (5 cm) de diámetro, y se calentaron a vacío a una temperatura de 110 °C durante una hora, seguido de 1h25 a 140 °C. Se realizaron observaciones cualitativas visuales sobre la transparencia y la dureza de las mezclas obtenidas (véase la tabla 1 siguiente):

Tabla 1

Ejemplo nº	MQ (g)	T propilo (g)	Alícuota (g)	Alícuota seca (g)	% en peso de resina MQ	Claridad	Dureza
1-a	0,00	13,46	2,0475	1,5361	0,0	Transparente	Aspecto de goma; sólido flexible
1-b	1,40	12,03	2,0643	1,5415	9,9	Transparente	Sólido flexible
1-c	2,88	16,74	2,0840	1,5517	14,0	Transparente	Más duro que 1-b
1-d	4,19	9,39	2,0746	1,5414	29,7	Transparente	Más duro que 1-c
1-e	5,72	8,14	2,1066	1,5606	39,9	Transparente	Más duro que 1-d
1-f	7,11	6,82	2,0257	1,4968	49,6	Transparente	Más duro que 1-e

Los resultados obtenidos indican la miscibilidad inesperada de resinas MQ y T Propilo, basada en la claridad de la mezcla sin disolvente y la dureza creciente a medida que la cantidad de resina MQ aumenta.

Según una alternativa denominada 1-g, se utiliza la mezcla descrita en el ejemplo 22 de la solicitud WO2005/075567 en la que la relación ponderal entre la resina MQ y la resina T Propilo es de 85/15.

Según una alternativa denominada 1-h, se utiliza la mezcla de resinas 1) descrita en el ejemplo 13 de la solicitud WO2007/145765 en la que la relación ponderal entre la resina MQ y la resina T Propilo es de 60/40.

Ejemplo 2:

Se han realizado las composiciones siguientes.

Composiciones		**A**	**B**	**C**	**D**
	Nombre INCI	**Composición (%)**			
A1	cetil PEG/PPG-10/1 dimeticona (Abil EM90 de la empresa Goldschmidt)		1,66	1,66	
	isostearato de poliglicerilo-4 (ISOLAN GI34® por la empresa EVONIK GOLDSCHMIDT)			2,8	2,8
	laurato de hexilo (Cetiol A de Cognis)			2,1	2,1
	Tristearina y estearato de glicol acetilado (Unitwix de la empresa United Guardian)			1	1
	PEG/PPG-18/18 dimeticona (DC5225C de Dow Corning)	13,85			13,85
	ciclopentasiloxano	5,9	18,09	12,19	
	Diesteardimonio hectoriata y alcohol y ciclopentasiloxano (bentone gel ISD V de Elementis)	5	5	5	5
A2	ciclopentasiloxano	3,5	3,5	3,5	3,5
	resina MQ / TPropilo 60/40 de acuerdo con el ejemplo 1-h anteriormente descrito	8	8	8	8
A3	ciclopentasiloxano	5	5	5	5
	CI 77492 Óxido de hierro y esteroil glutamato de disodio, e Hidróxido de aluminio (1)	3,8	3,8	3,8	3,8
	CI 77491 Óxido de hierro y esteroil glutamato de disodio, e Hidróxido de aluminio (2)	1,2	1,2	1,2	1,2
	CI 77499 Óxido de hierro y esteroil glutamato de disodio, e Hidróxido de aluminio (3)	0,4	0,4	0,4	0,4
	CI 77891 Dióxido de titanio y esteroil glutamato de disodio, e Hidróxido de aluminio (4)	8,6	8,6	8,6	8,6
A4	Nylon-12	3,75	3,75	3,75	3,75
	talco	3,75	3,75	3,75	3,75
B	Agua / disolvente	35,15	35,15	35,15	35,15
	Fenoxietanol	0,65	0,65	0,65	0,65
	Metilparabeno	0,35	0,35	0,35	0,35
	Sulfato de magnesio	0,65	0,65	0,65	0,65
	Caprilil glicol	0,45	0,45	0,45	0,45
		100	100	100	100

(1) NAI-C33-9001-10 por la empresa MIYOSHI KASEI
(2) NAI-C33-8001-10 por la empresa MIYOSHI KASEI
(3) NAI-C33-7001-10 por la empresa MIYOSHI KASEI
(4) NAI-TAO-77891 por la empresa MIYOSHI KASEI

Modo operativo

Se pesan los componentes de la fase A3. La mezcla se pasa a un triturador de tres cilindros.

A continuación se pesan los componentes de la fase A1 en el vaso de precipitados principal y se le introduce en el baño María (75-80 °C). Cuando la mezcla es homogénea se añade A2. Después de 5 minutos, se enfría la mezcla hasta temperatura ambiente.

Se incorpora a continuación A3 a la fase A1+A2, con agitación en el Moritz a 1500 revoluciones/minuto.

A continuación se añaden sucesivamente los componentes de la fase A4, manteniendo la misma agitación.

Se pesan los componentes de la fase B. Se lleva a ebullición la fase B, hasta la disolución completa de los componentes. Se enfría la fase B hasta 50 °C.

La fase B se añade a continuación pasando por un tamiz a la fase A1+A2+A3+A4, con agitación en el Moritz a 3200 revoluciones/minuto.

CARACTERIZACIONES

• Protocolo de estabilidad de las emulsiones

La estabilidad de una composición de la invención, y especialmente de una emulsión, se puede evaluar mediante el protocolo siguiente. Una composición se prepara y posteriormente se introduce en una estufa de ciclos, por ejemplo, una estufa de marca Ketch VT4004. La composición se somete a un conjunto de ciclos sucesivos de -20 °C a +20 °C. Se lleva a cabo un conjunto de al menos 10 ciclos. Cada uno de los ciclos dura 24 horas y comprende los siguientes pasos: 6 horas a 20 °C, después 6 horas de descenso de temperatura hasta -20 °C, después 6 horas a una temperatura de -20 °C, y finalmente 6 horas de aumento de temperatura hasta 20 °C.

Después de cada ciclo se evalúan los aspectos macroscópicos y microscópicos de la composición. Al cabo de 10 ciclos, la composición no debe mostrar modificaciones en su aspecto macroscópico: debe permanecer lisa y homogénea, sin emisiones, sin separación de fase y sin cambio de color.

Para la estabilidad, se realizaron las valoraciones siguientes:

+ estabilidad baja
++ estabilidad media
+++ estabilidad buena
++++ estabilidad muy buena

Medida de la viscosidad

La viscosidad de la emulsión se mide con un viscosímetro METTLER RM180 Rheomat. Las medidas se realizan después de 24 horas de reposo a temperatura ambiente (25 °C) mediante el móvil n°2 proporcionado con el equipo de medición Las medidas se realizan a temperatura ambiente controlada (25 °C).

• Protocolo de medidas instrumentales de color inmediato y mantenimiento del color

Se realiza una medida colorimétrica de la piel antes y después del maquillaje, con medida de los índices Rojo, Amarillo y Luminancia, respectivamente a*, b*, L*. Se toma una imagen de cada mujer con una Chromasphere, con 410x410 pixeles de definición.

Los resultados se expresan de la siguiente forma. E color se cuantifica por los índices Rojo, Amarillo y Luminancia analizados por la cámara (respectivamente a*, b*, L*). El mantenimiento del color se calcula por la variación de estas variables después de 3 horas de maquillaje (deltaE94).

Más precisamente, las medidas se realizan sobre un panel de personas, que permanecen en una sala de espera climatizada (22 °C +/-2 °C) 15 min antes de iniciar la prueba. Se desmaquillaron y se tomó una imagen de una de sus mejillas mediante la chromasphere con 410x410 pixeles de definición. Esta imagen permite medir el color en T0 antes del maquillaje. A continuación, se pesaron aproximadamente 100 mg de composición cosmética en un vidrio de reloj, que se aplicaron con los dedos desnudos sobre la mitad del rostro en el que se había realizado la medición a T0.

Después de un tiempo de secado de 15 min., se tomó una imagen de la mejilla maquillada mediante la Chromasphere. Esta imagen permite medir el color justo después del maquillaje (Timm) Las modelos volvieron a la sala climatizada durante 3 h. Finalmente, se tomó una imagen de la mejilla maquillada mediante la Chromasphere

después de 3 horas de espera. Esta imagen permite medir el color justo después de 3 h de maquillaje (T3h)

Los resultados se expresan calculando la diferencia (Timm -T0) que mide el efecto de maquillaje. La diferencia (T3h -timm) que mide el mantenimiento de este efecto se calcula posteriormente. Cada imagen obtenida mediante la cámara se analiza por su color. El color se cuantifica mediante los índices de rojo y amarillo, la luminancia, la separación de colores (respectivamente a*, b*L y deltaE). El delta E, dE o incluso ΔE, se define como una medida de la diferencia entre dos colores.

Esta es la fórmula desarrollada en 1976:

$$\left|\Delta E^* = \sqrt{((L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}\right|$$

en la que:

L_1,a_1,b_1 son las coordenadas del espacio colorimétrico del primer color a comparar L2,a2,b2 las del segundo.

Para las medidas realizadas, se considera que:

+ efecto ligero o mal comportamiento
++ efecto medio o comportamiento medio
+++ efecto importante o comportamiento bueno
++++ efecto muy importante o comportamiento muy bueno

La viscosidad de las composiciones A a D se reagruparon en la Tabla siguiente:

Composiciones	A (DC5225C)	B (Abil EM90)	C (Abil EM90 + Isolan GI34)	D (DC5225C + Isolan GI34)
Viscosidad (Poises)	19,3 Poises	5 Poises	15,5 Poises	76 Poises
Estabilidad	+++	++	++++	+
Efecto matizador	+++	+++	+++	+++
Rendimiento de comportamiento del matiz	+++	++	++	+++
Rendimiento de comportamiento del color	++++	++++	++++	++
Efecto homogeneizador	+++	+++	++	++++
Rendimiento de comportamiento de la homogeneidad	++++	++++	+++	+++

La viscosidad de la composición A resulta demasiado alta.

Los resultados obtenidos indican que la presencia de tensioactivo no iónico de silicona de acuerdo con la invención (como Abil EM 90) permite disminuir significativamente la viscosidad de las emulsiones y la adición a estas emulsiones de un hidrocarburo tensioactivo no Iónico permite mejorar la estabilidad, pero manteniendo una viscosidad razonable.

Las propiedades de maquillaje (matiz, color y homogeneidad) y de su mantenimiento para las composiciones A, B y C son equivalentes y muy buenas.

• Resultados de la evaluación sensorial (maquillaje de laboratorio)

Además, se realizó una evaluación sensorial de dichas emulsiones (A/O) en un panel de personas usuarias de maquillaje (evaluación de laboratorio). Después de aplicar de forma libre dicha composición sobre el rostro, cada persona evalúa la percepción de dicha composición en el momento de aplicarla y en lo que respecta al resultado del

maquillaje.

Las propiedades de aplicación se apreciaron especialmente en el caso de las composiciones B y C. Las fórmulas no se secaron demasiado rápidamente, se esparcen correctamente sobre la piel y presentan buenas propiedades de deslizamiento. Por el contrario, la composición D seca muy rápidamente después de la aplicación, y presenta un efecto de frenado importante.

Se reproducen las composiciones de acuerdo con este ejemplo, en las que se sustituye la mezcla de resinas MQ / TPropilo 60/40 de acuerdo con el ejemplo 1-h anteriormente descrito por la mezcla de resinas MQ/TPropilo de acuerdo con el ejemplo 1-f descrito anteriormente, que comprende una relación ponderal MQ/TPropilo de aproximadamente 50/50, con la que se obtienen resultados similares.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento cosmético de maquillaje y/o cuidado de materias queratínicas que comprende la aplicación sobre dichas materias queratínicas especialmente la piel, de una composición, en forma de una emulsión, que comprende en un medio fisiológicamente aceptable:

a) una resina de siloxano que comprende al menos el 80 % en moles de unidades:

(i) (i) $R'_3SiO_{1/2})_a$ (a partir de ahora, unidades "M") y
(ii) $(SiO_{4/2})_b$ (a partir de ahora, unidades "Q")

en las que

- R' representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,
con la condición de que al menos el 95 % en moles de los grupos R son grupos alquilo,
- a y b tienen valores estrictamente superiores a 0;
- y la relación a/b está comprendida entre 0,5 y 1,5,

y

b) una resina de propil silsesquioxano que comprende al menos el 80 % en moles de unidades ($R''SiO_{3/2)}$ (a partir de ahora, unidades "T") en la que R" representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino, con la condición de que al menos el 80 % en moles de los grupos R" son grupos propilo,
la relación ponderal entre las resinas a) y b) está comprendida entre 1/99 y 99/1,
donde las resinas a) y b) no están unidas entre sí mediante enlaces covalentes,
y siendo el número de unidades M en la mezcla final estrictamente inferior al número de unidades (T+Q),
y
c) al menos un tensioactivo no iónico de silicona seleccionado entre los polidimetil (o dialquil) siliconas con grupos laterales y/o terminales hidrófilos polioxialquilenados (polioxietilenados (o POE) y/o polioxipropilenados (o PPO)) con grupos laterales alquilo de C1 a C20, y sus mezclas, preferentemente asociado a al menos un tensioactivo no iónico orgánico.

2. Procedimiento cosmético de maquillaje y/o cuidado de materias queratínicas que comprende la aplicación sobre dichas materias queratínicas especialmente sobre la piel, de una composición en forma de una emulsión, que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable:

a) una resina de siloxano que comprende al menos el 80 % en moles de unidades:

(i) $(R'_3SiO_{1/2})_a$ (a partir de ahora, unidades "M") y
(ii) $(SiO_{4/2})_b$ (a partir de ahora, unidades "Q") en las que

- R' representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,
con la condición de que al menos el 95 % en moles de los grupos R' son grupos alquilo,
- a y b tienen valores estrictamente superiores a 0;
- y la relación a/b está comprendida entre 0,5 y 1,5,

b) una resina filmógena de propil silsesquioxano que comprende al menos el 80 % en moles de unidades ($R''SiO_{3/2}$) (a partir de ahora, unidades "T") en la que R" representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino, con la condición de que al menos el 40 % en moles de los grupos R" son grupos propilo, la relación ponderal entre las resinas a) y b) está comprendida entre 1/99 y 99/1, donde las resinas a) y b) no están unidas entre sí mediante enlaces covalentes, y siendo el número de unidades M en la mezcla final estrictamente inferior al número de unidades (T+Q),
y
c) al menos un tensioactivo no iónico de silicona seleccionado entre los polidimetil (o dialquil) siliconas con grupos laterales y/o terminales hidrófilos polioxialquilenados (polioxietilenados (o POE) y/o polioxipropilenados (o PPO)) con grupos laterales alquilo de C1 a C20, y sus mezclas, preferentemente asociado a al menos un tensioactivo no iónico orgánico.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** las resinas a) de siloxano y b) de propil silsesquioxano se formulan en la composición mediante una mezcla que se puede obtener de acuerdo con el procedimiento siguiente:

- Mezclar una solución de resina de siloxano con una solución de resina de propil silsesquioxano, a continuación

- Calentar, en las condiciones específicas siguientes:

- calentar de manera homogénea al menos durante 1 hora, preferentemente entre 1 h y 5 h, a una sola temperatura o en escalones de temperatura comprendidos entre 90 °C y 250 °C;
- con la condición de que este calentamiento se haga sin presencia de un catalizador de condensación química entre las dos resinas.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicha composición es una emulsión inversa o directa o una emulsión múltiple, preferentemente una emulsión inversa.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicha composición comprende una cantidad de resinas de siloxano a) y b) en sustancia activa (materia seca) comprendida entre el 0,5 y el 35 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 3 al 30 % en peso, y mejor del 4 al 20 % en peso.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tensioactivo no iónico de silicona se selecciona entre:

las polidimetil (o dialquil) siliconas con grupos laterales y/o polialquilenos polioxietilenados con extremos hidrófilos terminales (o POE) y/o polioxipropilenos (o PPO), que tienen grupos alquilo laterales más hidrófobos que los grupos laterales y/o terminales citados anteriormente en C1 a C20, y preferentemente C4 a C20, lineales o ramificados, preferentemente grupos alquilos lineales, como laurilo o cetilo.

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tensioactivo no iónico es un copoliol de alquil C8-C22 dimeticona, preferentemente cetil PEG/PPG -10/1 dimeticona.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 anteriores, **caracterizado por que** el tensioactivo no iónico de silicona está presente con un contenido comprendido entre el 0,1 % y el 10 % en peso, y preferentemente del 0,2 % la 5 % en peso, y con más precisión del 0,4 % al 3 %, en peso con respecto al peso total de la composición.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición comprende además al menos un tensioactivo orgánico no iónico junto con al menos una cera, en particular la mezcla de estearato de etilenglicol acetilo / tri-estearato de glicerilo.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tensioactivo orgánico no iónico se selecciona entre:

- ésteres de ácidos grasos poliglicerolados que tienen al menos 3 unidades de éster de glicerol, tal como especialmente el poliglicerilo 3;
- ésteres de ácidos grasos polioxialquilenados (polioxietilenados o polioxipropilenados), que incluyen preferentemente al menos 3 grupos oxietileno;
- éteres de alcoholes grasos y poligliceroles con al menos 3 unidades éter de glicerilo;
- éteres de alcoholes grasos y de polioxialquileno (POE y/o POE/PPO) con al menos 3 grupos POE;
- y sus mezclas.

11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado por que** el tensioactivo orgánico no iónico es estearato de poliglicerilo-4.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado por que** el tensioactivo orgánico no iónico puede estar presente con un contenido del 0,1 % al 10 % en peso, y preferentemente del 0,2 % al 5 % en peso, y con más precisión del 0,4 % al 3 %, en peso con respecto al peso total de la composición.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por que la composición comprende además al menos un compuesto seleccionado entre aceites, elastómeros de silicona anfifílicos, agentes reológicos espesantes o gelificantes de la fase grasa, cargas, sustancias colorantes tratadas o no superficialmente mediante un agente hidrófobo, polímeros filmógenos especialmente lipófilos, y sus mezclas.

14. Composición de maquillaje y/o cuidado de materias queratínicas, que se puede llevar a la práctica mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en forma de una emulsión que comprende en un medio fisiológicamente aceptable, las resinas a) y b) de siloxano tales como se han definido en una de las reivindicaciones 1 a 3, al menos un tensioactivo no iónico de silicona seleccionado entre los polidimetil (o dialquil) siliconas con grupos laterales y/o terminales hidrófilos polioxialquilenados (polioxietilenados (o POE) y/o polioxipropilenados (o PPO)) con grupos laterales alquilo de C1 a C20, y sus mezclas, y que comprenden en su caso además al menos un tensioactivo orgánico no iónico tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 9 a 12.

15. Composición de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** las resinas de siloxano son tal como se han definido en una de las reivindicaciones 2, 3 y 5.

16. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 14 o 15, **caracterizado por que** dicha composición es una emulsión inversa o directa o una emulsión múltiple, preferentemente una emulsión inversa.

17**.** Kit cosmético que comprende:

i) un envase que delimita al menos un compartimento, estando dicho envase cerrado por un elemento de cierre; y
ii) una composición dispuesta en el interior de dicho compartimento, habiéndose definido la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 a 16.

18. Kit cosmético definido en la reivindicación 17, que comprende además un aplicador en forma de un bloque de espuma o de elastómero, un fieltro o una espátula.