

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 734**

51 Int. Cl.:

**A45D 33/00** (2006.01)

**A45D 34/00** (2006.01)

**A45D 34/04** (2006.01)

**A45D 29/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2005 PCT/FR2005/050563**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.04.2006 WO06037905**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2005 E 05789860 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 1799064**

54 Título: **Procedimiento de maquillaje de materias queratínicas y kit para la realización de tal procedimiento**

30 Prioridad:

**05.10.2004 FR 0410501**  
**20.10.2004 US 619928 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.02.2017**

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)**  
**14, RUE ROYALE**  
**75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**THEVENET, LUDOVIC y**  
**BLIN, XAVIER**

74 Agente/Representante:

**TOMAS GIL, Tesifonte Enrique**

ES 2 602 734 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 de maquillaje de materias queratínicas y kit para la realización de tal procedimiento

5 [0001] La presente invención se refiere al maquillaje de las materias queratínicas, particularmente de la piel, los labios, las faneras, por ejemplo las pestañas o las uñas.

10 [0002] La empresa solicitante ha desarrollado dentro de la misma composiciones de maquillaje, en particular para los labios, que tienen partículas magnéticas, que en presencia de un campo magnético pueden orientarse y/o de desplazarse, y llevar a nuevos efectos ópticos.

[0003] Un problema que se plantea con estas composiciones es la persistencia en el tiempo del efecto obtenido.

15 [0004] La EP 1 264 562 divulga composiciones que comprenden partículas magnéticas, aplicadas por medio de aplicadores magnéticos.

[0005] La invención pretende proponer una composición para su aplicación sobre las materias queratínicas, particularmente la piel o los labios, que permita la obtención de un resultado duradero.

20 Procedimiento de maquillaje

[0006] La invención tiene por tanto como objetivo, según uno de sus aspectos, un procedimiento de maquillaje de las materias queratínicas, particularmente de la piel y los labios, que comprende las etapas siguientes:

25 (a) aplicar sobre las materias queratínicas a través de un aplicador cosmético no magnético al menos una composición de maquillaje que comprende:

- (i) al menos un solvente volátil, particularmente un aceite volátil,
- (ii) partículas que tienen una susceptibilidad magnética no nula, y

30 (b) someter el depósito a un campo magnético para modificar la orientación y/o desplazar al menos ciertas de dichas partículas con susceptibilidad magnética no nula, el campo magnético se aplica para formar al menos un motivo sobre la composición.

35 [0007] La presencia de al menos un solvente volátil, particularmente un aceite volátil, es ventajosa porque permite, por una parte, una cierta movilidad de las partículas magnéticas, inmediatamente después de la aplicación, bajo el efecto de un campo magnético, y por otra parte, la inmovilización de estas partículas tras una cierta duración de secado en la orientación que les ha sido dada.

40 [0008] Ventajosamente, la composición comprende al menos un polímero filmógeno, lo que puede mejorar aún la inmovilización de las partículas después del secado.

[0009] El campo magnético se puede aplicar de manera que forme al menos un motivo sobre la composición, estando éste relacionado, por ejemplo, con la geometría de la líneas de campo.

45 [0010] En su caso, una capa de una segunda composición cosmética se puede aplicar sobre la que contiene los cuerpos magnéticos, por ejemplo para obtener un efecto de profundidad, de brillo, de suavidad u otro. Esta segunda composición puede ser transparente, con o sin color. La segunda composición se puede también aplicar sobre el soporte antes de la primera composición, por ejemplo para crear un fondo de color o mejorar la estabilidad de la primera composición y/o la comodidad.

50 [0011] El campo magnético se puede aplicar hasta obtener un aspecto fijo de la composición que contiene los cuerpos magnéticos, es decir, que el aspecto de ésta deje de evolucionar aunque el campo magnético perdure. Alternativamente, el campo magnético se puede aplicar durante una duración inferior a la de la que provoca la orientación y/o el desplazamiento definitivo de la totalidad de los cuerpos magnéticos de la región expuesta. Cuando la claridad y/o el color de la composición cambian progresivamente bajo el efecto del campo magnético, el usuario puede entonces dejar de someter a los cuerpos magnéticos al campo cuando la composición presenta el aspecto deseado.

55 [0012] El campo magnético se puede ejercer sucesivamente sobre diferentes regiones del soporte revestidas con la composición.

[0013] El campo magnético se puede ejercer sobre regiones separadas del soporte, con el fin de crear, por ejemplo, motivos separados.

60 [0014] Una región del soporte revestida con la composición puede no exponerse al campo magnético, para no modificar en esta región el aspecto de la composición después de su depósito.

[0015] Dos regiones del soporte pueden ser expuestas de manera desigual al campo magnético.

5 [0016] La composición se puede aplicar de diversas maneras a través de un aplicador cosmético no magnético, elegido por ejemplo de pinceles, boquillas flexibles, espumas, tejidos, no tejidos, cepillos o peines.

[0017] La invención también se refiere a un kit para la aplicación del procedimiento anteriormente mencionado.

10 [0018] Tal kit puede contener:

– una composición de maquillaje que comprenda:

(i) al menos un solvente volátil, particularmente un aceite volátil,  
15 (ii) partículas que tienen una susceptibilidad magnética no nula,

– un aplicador cosmético no magnético,

– un dispositivo magnético que permita generar un campo magnético,

20 – el dispositivo magnético puede crear un campo magnético susceptible, cuando las materias queratínicas recubiertas con un depósito de dicha composición se introducen en dicho campo magnético, modificar la orientación y/o la posición de los cuerpos magnéticos dentro del depósito, el campo magnético siendo aplicado para formar al menos un motivo sobre la composición.

[0019] Ventajosamente, la composición incluye además al menos un polímero filmógeno.

25 [0020] El dispositivo magnético puede contener al menos un imán permanente o un electroimán, alimentado por ejemplo por al menos una pila o un acumulador. En este último caso, el dispositivo magnético puede contener un interruptor que permita alimentar selectivamente el electroimán con electricidad.

30 [0021] El dispositivo magnético del kit puede estar dispuesto para crear un campo magnético cuya orientación varíe en el tiempo. Cuando el dispositivo magnético incluye un imán, el dispositivo puede por ejemplo contener un motor que permita girar el imán. Alternativamente, el dispositivo magnético puede contener varios solenoides dispuestos de manera que generen, cuando se alimentan secuencialmente con electricidad, un campo magnético giratorio.

35 [0022] Un campo magnético rotativo puede permitir por ejemplo obtener un motivo que presente una simetría rotacional, por ejemplo un motivo que de la impresión de una esfera en relieve.

40 [0023] El o los electroimanes se pueden alimentar de forma continua o intermitente, según desee el usuario. En particular, el dispositivo magnético del kit puede estar dispuesto de tal manera que el o los electroimanes puedan no ser alimentados mientras el dispositivo magnético no esté colocado correctamente cerca del soporte revestido con la composición.

[0024] El campo magnético es por ejemplo de al menos 50 mT, incluso de al menos 0,2 T o 1T.

45 [0025] Para hacer más fácil la aplicación del campo magnético, el dispositivo magnético del kit puede contener un órgano que permita posicionarlo con respecto al soporte sobre el que la composición ha sido depositada. Esto puede permitir por ejemplo evitar que el dispositivo magnético entre en contacto accidentalmente con la composición y/o centrar el motivo realizado sobre la región en cuestión.

50 [0026] El dispositivo magnético del kit puede estar unido a un aplicador que sirva para la aplicación de la composición cosmética. Esto puede permitir reducir el número de objetos manipulados por el usuario y facilitar el maquillaje.

55 [0027] El dispositivo magnético del kit puede contener un imán instalado a un primer extremo de una varilla cuyo segundo extremo está conectado a un órgano de agarre de un aplicador que sirve para la aplicación de la composición cosmética.

[0028] El campo magnético también se puede ejercer por medio de una estructura magnética, particularmente flexible, que comprende una alternancia de polos N y S. Tal estructura puede permitir por ejemplo realizar motivos repetitivos sobre la composición, por ejemplo rayas.

60 [0029] El kit puede contener un alojamiento que aloje la composición cosmética y el dispositivo magnético. En tal caso, el alojamiento puede contener por ejemplo una pluralidad de imanes de formas diferentes para realizar motivos diferentes.

65 [0030] La composición cosmética incluye:

– al menos un solvente volátil, particularmente un aceite volátil,

- cuerpos magnéticos que comprenden hierro metal, opcionalmente recubierto, en particular de hierro dulce.

[0031] Ventajosamente, la composición incluye al menos un polímero filmógeno.

5 [0032] La presencia de hierro metal confiere a los cuerpos magnéticos una sensibilidad elevada al campo magnético.

[0033] La invención se podrá comprender mejor con la lectura de la descripción detallada siguiente, de ejemplos de realización no limitativos de la misma, y con el examen del dibujo anexo, sobre el cual:

- 10
- la figura 1 representa de manera esquemática un ejemplo de kit para la ejecución del método,
  - la figura 2 ilustra la aplicación de la composición sobre los labios, y
  - la figura 3 ilustra la exposición de la composición a un campo magnético.

15 [0034] El kit 1 representado en la figura 1 incluye un recipiente 2 que contiene una composición fluida C para su aplicación sobre los labios, y un aplicador 3 que comprende un órgano de aplicación 4 instalado en la extremidad de una varilla 5 cuya otra extremidad está conectada a un órgano de agarre 6 que constituye igualmente un tapón de cierre del recipiente 2.

20 [0035] El recipiente 2 está provisto de un órgano escurridor 7 de la varilla 5 y del órgano de aplicación 4, de manera convencional.

25 [0036] El kit 1 incluye además un dispositivo magnético 10 que está constituido por ejemplo por un imán permanente, pero que podría en una variante no ilustrada contener al menos un electroimán o un imán unido a un sistema mecánico o electromecánico que lo lleve en movimiento de manera predeterminada, de manera que se cree un motivo que tenga la forma deseada sobre el depósito de la composición que se va a efectuar.

30 [0037] El kit 1 se utiliza aplicando en primer lugar la composición C mediante el aplicador 3, tal y como se ilustra en la figura 2, por ejemplo en forma de una o varias capas finas, luego, tal y como se ilustra en la figura 3, exponiendo en un segundo lugar la composición así depositada, antes de que se seque, a un campo magnético de manera que permita la formación del motivo deseado.

[0038] Conforme a un aspecto de la invención, la composición contiene al menos un solvente volátil.

35 Solventes volátiles

[0039] En el sentido de la presente invención, se entiende por "solvente volátil", un solvente, líquido a temperatura ambiente, que tiene particularmente una presión de vapor no nula, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en particular que tiene una presión de vapor que va de 0,13 Pa a 40.000 Pa ( $10^{-3}$  a 300 mm Hg), y preferiblemente que va de 1,3 Pa a 13.000 Pa (0,01 a 100 mm Hg), y preferiblemente que va de 1,3 Pa a 1.300 Pa (0,01 a 10 mm Hg).

40 [0040] En general, la cantidad de solvente(s) dependerá de la naturaleza del soporte sobre el que se va a aplicar la composición.

45 [0041] El solvente se puede elegir entre agua, solventes orgánicos y aceites.

[0042] El aceite puede ser un aceite siliconado o un aceite hidrocarbonado, o contener una mezcla de tales aceites.

50 [0043] En el sentido de la presente invención, se entiende por "aceite siliconado", un aceite que comprende al menos un átomo de silicio, y particularmente al menos un grupo Si-O.

[0044] Se entiende por "aceite hidrocarbonado", un aceite que contiene principalmente átomos de hidrógeno y de carbono y eventualmente átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o de fósforo.

55 [0045] Los aceites hidrocarbonados volátiles se pueden seleccionar entre los aceites hidrocarbonados que tienen de 8 a 16 átomos de carbono, y particularmente los alcanos ramificados C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> (llamados también isoparafinas) como el isododecano (también llamado 2,2,4,4,6-pentametilheptano), el isodecano, el isohexadecano, y por ejemplo los aceites vendidos bajo los nombres comerciales ISOPARS® o PERMETHYLS®.

60 [0046] Como aceites volátiles, se pueden también utilizar las siliconas volátiles, como por ejemplo los aceites de siliconas lineales o cíclicas volátiles, particularmente las que tienen una viscosidad  $\leq 8$  centistokuios ( $8 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s), y que tienen particularmente de 2 a 10 átomos de silicio, y en particular de 2 a 7 átomos de silicio, estas siliconas comprenden eventualmente los grupos alquilo o alcoxi que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Como aceite de silicona volátil utilizable en la invención, se pueden citar particularmente las dimeticonas de viscosidad 5 y 6 cSt, el octametil ciclotetrasiloxano, el decametil ciclopentasiloxano, el dodecametil ciclohexasiloxano, el heptametil hexiltrisiloxano, el heptametil octil trisiloxano, el hexametil disiloxano, el octametil trisiloxano, el decametil tetrasiloxano, el dodecametil pentasiloxano y sus mezclas.

[0047] Se pueden utilizar también los aceites volátiles fluorados tales como el nonafluorometoxibutano o el perfluorometilciclopentano, y sus mezclas.

5 [0048] La composición según la invención puede comprender entre 0,01 % y 95% en peso de aceite volátil, con respecto al peso total de la composición, mejor entre 1 % y 75 % en peso.

[0049] La composición puede contener al menos un solvente orgánico elegido en la lista siguiente:

- 10
- las cetonas líquidas a temperatura ambiente, tales como la metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, isoforona, ciclohexanona, acetona;
  - los alcoholes líquidos a temperatura ambiente tales como el etanol, isopropanol, diacetona alcohol, 2-butoxietanol, ciclohexanol;
  - los glicoles líquidos a temperatura ambiente tales como el etilenglicol, propilenglicol, pentilenglicol, glicerol;
- 15
- los éteres de propilenglicol líquidos a temperatura ambiente tales como el monometiléter de propilenglicol, acetato de monometil éter de propilenglicol, mono n-butil éter de dipropilenglicol;
  - los ésteres de cadena corta (que tienen de 3 a 8 átomos de carbono en total) tales como el acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de n-butilo, acetato de isopentilo.

20 [0050] La composición puede también comprender agua o una mezcla de agua y de solventes orgánicos hidrófilos normalmente utilizados en cosmética como los alcoholes y particularmente los monoalcoholes inferiores lineales o ramificados que tienen de 2 a 5 átomos de carbono como el etanol, isopropanol o n-propanol, los polioles como la glicerina, diglicerina, propilenglicol, sorbitol, pentilenglicol, polietilenglicoles, éteres C<sub>2</sub> y aldeídos C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hidrófilos.

25 [0051] El agua o la mezcla de agua y de solventes orgánicos hidrófilos puede estar presente en la composición en un contenido que va por ejemplo de 0 % a 90%, particularmente 0,1 % a 90 % en peso y preferiblemente de 0 % a 60 % en peso, particularmente 0,1 % a 60 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

[0052] Conforme a un aspecto de la invención, la composición aplicada contiene al menos un polímero filmógeno.

30 Polímero filmógeno

[0053] Por polímero "filmógeno", se puede entender como un polímero capaz de formar por sí solo o en presencia de un agente auxiliar de filmificación, una película continua sobre un soporte, particularmente sobre las materias queratínicas, y preferiblemente una película cohesiva y mejor aún, una película cuya cohesión y las propiedades mecánicas sean tales que dicha película se pueda aislar de dicho soporte.

[0054] Entre los polímeros filmógenos utilizables 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.

40 [0055] Como polímero filmógeno, se pueden citar en particular los polímeros acrílicos, los poliuretanos, los poliésteres, las poliamidas, las poliureas, los polímeros celulósicos como la nitrocelulosa.

45 [0056] Estos polímeros filmógenos se pueden distinguir en cuatro clases, en función de su solubilidad con respecto a una fase acuosa o a una fase grasa líquida.

[0057] En un ejemplo de ejecución de realización, el polímero filmógeno es al menos un polímero elegido entre el grupo que comprende:

- 50
- los polímeros filmógenos solubles en la fase grasa líquida de la composición, en particular los polímeros liposolubles,
  - los polímeros filmógenos dispersables en la fase grasa líquida de la composición, en particular los polímeros en forma de dispersiones no acuosas de partículas de polímeros, en particular dispersiones en aceites siliconados o hidrocarbonados;
- 55
- las dispersiones acuosas de partículas de polímeros filmógenos, a menudo llamadas "látex"; en tal caso, la composición debe comprender, además de la fase grasa líquida, una fase acuosa,
  - los polímeros filmógenos hidrosolubles; en tal caso igualmente, la composición debe comprender, además de la fase grasa líquida, una fase acuosa.

60 [0058] Según otra forma de realización de la invención, el polímero filmógeno está siliconado y se puede elegir entre los polímeros que tienen un esqueleto orgánico no siliconado injertado con monómeros que contienen un polisiloxano.

[0059] Según otra forma de realización de la invención, el polímero filmógeno está siliconado y se elige entre los polímeros siliconados injertados con monómeros orgánicos no siliconados. Estos polímeros pueden ser liposolubles, lipodispersables, hidrosolubles o dispersables en medio acuoso, en su caso.

65

- [0060] Por razones evidentes, las cantidades de agente filmógeno dentro de las composiciones según la invención pueden variar significativamente particularmente según la naturaleza del agente filmógeno en cuestión y por otra parte las calidades deseadas en la composición que incorpora la misma.
- 5 [0061] Así, en las composiciones cosméticas según la invención, el contenido de polímero(s) filmógeno(s) puede variar de 0,01 a 65 % en peso, particularmente de 0,1 a 60 % en peso, y en particular de 1 a 45 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 10 [0062] La composición puede comprender, como polímero, una dispersión de partículas de un polímero etilénico injertado en una fase grasa líquida.
- [0063] Por polímero "etilénico", se entiende un polímero obtenido por polimerización de monómeros que comprenden una insaturación etilénica.
- 15 [0064] La dispersión de polímero etilénico injertado está particularmente exenta de polímero estabilizador distinto de dicho polímero injertado, tales como los descritos en la EP749747 y descritos más adelante, y las partículas de polímero etilénico injertado no son estabilizadas por lo tanto en superficie por tales polímeros estabilizadores adicionales. El polímero injertado se dispersa por lo tanto en la fase grasa líquida en ausencia de estabilizador adicional en la superficie de las partículas.
- 20 [0065] Por polímero "injertado", se entiende un polímero que tiene un esqueleto que comprende al menos una cadena lateral colgante o situado en el extremo de la cadena, y preferiblemente colgante.
- 25 [0066] Ventajosamente, el polímero etilénico injertado comprende un esqueleto etilénico insoluble en la fase grasa líquida, y cadenas laterales ligadas de manera covalente a dicho esqueleto y solubles en la fase grasa líquida.
- [0067] El polímero etilénico injertado es particularmente un polímero no reticulado. En particular, el polímero se obtiene por polimerización de monómeros que comprenden una sola agrupación polimerizable.
- 30 [0068] El polímero etilénico injertado es por ejemplo un polímero acrílico injertado.
- [0069] El polímero etilénico injertado se puede obtener por polimerización radical en un medio orgánico de polimerización:
- 35     – de al menos un monómero etilénico, en particular de al menos un monómero acrílico y eventualmente de al menos un monómero adicional vinílico no acrílico, para formar dicho esqueleto insoluble; y
- de al menos un macromonómero que comprende un grupo terminal polimerizable para formar cadenas laterales, dicho macromonómero tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 200 y el contenido en macromonómero polimerizado representa de 0,05 a 20 % en peso del polímero.
- 40 [0070] La fase grasa líquida puede contener el medio orgánico de polimerización del polímero etilénico injertado.
- [0071] El medio orgánico líquido de dispersión, correspondiente al medio en el cual se proporciona el polímero injertado, puede ser idéntico al medio de polimerización.
- 45 [0072] Sin embargo, el medio de polimerización se puede sustituir en todo o parte por otro medio orgánico líquido. Este otro medio orgánico líquido puede ser agregado, después de la polimerización, al medio de polimerización. Este último es a continuación evaporado en todo o parte.
- 50 [0073] La fase grasa líquida puede contener compuestos líquidos orgánicos además de los presentes en el medio de dispersión. Estos otros compuestos son elegidos de tal manera que el polímero injertado permanezca en estado de dispersión en la fase grasa líquida.
- [0074] El medio líquido orgánico de dispersión puede estar presente en la fase grasa líquida de la composición según la invención debido a la introducción en la composición de la dispersión del polímero injertado obtenido.
- 55 [0075] La fase grasa líquida comprende, preferiblemente mayoritariamente, uno o varios compuestos orgánicos líquidos (o aceites) tales como los definidos a continuación.
- 60 [0076] En particular, la fase grasa líquida puede ser una fase orgánica líquida no acuosa y no miscible en agua a temperatura ambiente (25 °C).
- [0077] Se entiende por "compuesto orgánico líquido" un compuesto no acuoso que está en estado líquido a temperatura ambiente (25 °C) y fluye por lo tanto por su propio peso.
- 65

[0078] Entre los compuestos orgánicos líquidos o aceites que pueden estar presentes en el medio orgánico líquido de dispersión, se pueden citar:

- los compuestos orgánicos líquidos, particularmente no siliconados o siliconados, que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , preferiblemente inferior o igual a  $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,
- los monoalcoholes que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$  y
- sus mezclas.

[0079] El parámetro de solubilidad global  $\delta$  según el espacio de solubilidad de Hansen se define en el artículo "Solubility parameter values" de Eric A. Grrulke del documento "Polymer Handbook", 36ª edición, capítulo VII, páginas 519-559 para la relación:

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$$

en la cual:

- $\delta_D$  caracteriza las fuerzas de dispersión de LONDON derivadas de la formación de dipolos inducidos en el momento de los choques moleculares,
- $\delta_P$  caracteriza las fuerzas de interacciones de DEBYE entre dipolos permanentes, y
- $\delta_H$  caracteriza las fuerzas de interacciones específicas (tipo enlaces hidrógeno, ácido/base, donante/aceptor, etc.).

[0080] La definición de los solventes en el espacio de solubilidad según Hansen se describe en el artículo de C. M. Hansen "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

[0081] Entre los compuestos líquidos orgánicos, particularmente no siliconados o siliconados, que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $18 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ , se pueden citar cuerpos grasos líquidos, particularmente aceites, que se pueden seleccionar de aceites naturales o sintéticos, carbonados, hidrocarbonados, fluorados, siliconados, eventualmente ramificados, solos o en mezcla.

[0082] Entre estos aceites, se pueden citar los aceites vegetales formados por ésteres de ácidos grasos y de polioles, en particular los triglicéridos, tales como el aceite de girasol, de sésamo o de colza, o los ésteres derivados de ácidos o de alcoholes de cadena larga (es decir, que tienen de 6 a 20 átomos de carbono), particularmente los ésteres de la fórmula  $\text{RCOOR}'$  donde R representa el resto de un ácido graso superior que comprende de 7 a 19 átomos de carbono y R' representa una cadena hidrocarbonada que comprende de 3 a 20 átomos de carbono, tales como los palmitatos, los adipatos y los benzoatos, particularmente el adipato de diisopropilo.

[0083] Se pueden igualmente citar los alcanos lineales, ramificados y/o cíclicos eventualmente volátiles y particularmente aceites de parafina, de vaselina, o el poliisobutileno hidrogenado, el isododecano, o también los "ISOPARES", las isoparafinas volátiles. Se pueden citar igualmente los ésteres, los éteres, las cetonas.

[0084] Se pueden también citar los aceites siliconados tales como los polidimetilsiloxanos y los polimetilfenilsiloxanos, eventualmente sustituidos por agrupamientos alifáticos y/o aromáticos, eventualmente fluorados, o por agrupaciones funcionales tales como las agrupaciones hidroxilos, tioles y/o aminas, y los aceites siliconados volátiles, particularmente cíclicos.

[0085] En particular, se pueden citar los aceites de silicona, eventualmente ramificados, volátiles y/o no volátiles.

[0086] Se pueden citar, en particular, como compuestos orgánicos líquidos no siliconados que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $18 \text{ (Mpa)}^{1/2}$ :

- los ésteres lineales, ramificados o cíclicos, que tiene al menos 6 átomos de carbono, particularmente de 6 a 30 átomos de carbono;
- los éteres que tienen al menos 6 átomos de carbono, particularmente de 6 a 30 átomos de carbono; y
- las cetonas que tienen al menos 6 átomos de carbono, particularmente de 6 a 30 átomos de carbono.

[0087] Por monoalcoholes líquidos que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , se entienden los monoalcoholes líquidos grasos alifáticos que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, la cadena hidrocarbonada no comportando agrupación de sustitución. Como monoalcoholes según la invención, se pueden citar el alcohol oleico, el decanol, el octildodecanol y el alcohol linoleico.

[0088] Cuando la fase grasa líquida de la composición es una fase grasa líquida no siliconada, los macromonómeros presentes en el polímero injertado son ventajosamente los macromonómeros carbonados tales como los descritos a continuación.

5 [0089] En particular, cuando la fase grasa líquida de la composición es una fase grasa líquida no siliconada, el polímero injertado presente en la composición es ventajosamente un polímero injertado no siliconado.

10 [0090] Por polímero injertado no siliconado, se entiende un polímero injertado que contiene mayoritariamente un macromonómero carbonado y que contiene eventualmente como máximo 7 % en peso, preferiblemente como máximo 5 % en peso, incluso está exento de macromonómero siliconado.

15 [0091] Cuando la fase grasa líquida de la composición cosmética según la invención es una fase grasa líquida siliconada, los macromonómeros presentes en el polímero injertado son ventajosamente macromonómeros siliconados tales como los descritos a continuación.

[0092] En particular, cuando la fase grasa líquida es una fase grasa líquida siliconada, el polímero injertado presente en la composición es ventajosamente un polímero injertado siliconado.

20 [0093] Por polímero injertado siliconado, se entiende un polímero injertado que contiene mayoritariamente un macromonómero siliconado y que contiene eventualmente como máximo 7 % en peso, preferiblemente como máximo 5 % en peso, incluso está exento de macromonómero carbonado.

#### A) Monómeros

25 [0094] La elección de los monómeros que constituyen el esqueleto del polímero, los macromonómeros, el peso molecular del polímero, la proporción de los monómeros y los macromonómeros se puede hacer en función del medio orgánico líquido de dispersión de manera que se obtenga ventajosamente una dispersión de partículas de polímeros injertados en particular una dispersión estable, esta elección puede ser hecha por el experto en la materia.

30 [0095] Por "dispersión estable" se entiende una dispersión que no puede formar depósito sólido o de fase líquida/sólida particularmente después de una centrifugación, por ejemplo, a 4.000 vueltas/minuto durante 15 minutos.

35 [0096] El polímero etilénico injertado que forma las partículas en dispersión comprende por lo tanto un esqueleto insoluble en dicho medio de dispersión y una parte soluble en dicho medio de dispersión.

[0097] El polímero etilénico injertado puede ser un polímero estadístico.

40 [0098] Según la invención, se entiende por "polímero etilénico injertado" un polímero que se puede obtener por polimerización radical:

- a partir de uno o más monómero(s) etilénico(s),
- con uno o varios macrómero(s), en un medio orgánico de polimerización.

45 [0099] Según la invención, se entiende por "polímero acrílico injertado" un polímero que se puede obtener por polimerización radical:

- de uno o varios monómero(s) acrílico(s), y eventualmente de uno o varios monómero(s) adicional(es) vinílico(s) no acrílico(s),
- con uno o varios macromonómero(s), en un medio orgánico de polimerización.

50 [0100] Ventajosamente, los monómeros acrílicos representan de 50 a 100 % en peso, preferiblemente de 55 a 100 % en peso (particularmente de 55 a 95 % en peso), preferiblemente de 60 a 100 % en peso (particularmente de 60 a 90 % en peso) de la mezcla de monómeros acrílicos + monómeros vinílicos no acrílicos eventuales.

55 [0101] En particular, los monómeros acrílicos se seleccionan de los monómeros cuyo homopolímero es insoluble en el medio de dispersión en cuestión, es decir, que el homopolímero está en forma sólida (o no disuelto) a una concentración superior o igual a 5% en peso a temperatura ambiente (20°C) en dicho medio de dispersión.

60 [0102] Según la invención, se entiende por "macromonómero que tiene un grupo terminal polimerizable" todo polímero que comprenda en una sola de sus extremidades un grupo terminal polimerizable capaz de reaccionar en el momento de la reacción de polimerización con los monómeros acrílicos y eventualmente los monómeros vinílicos no acrílicos adicionales que constituyen el esqueleto. El macromonómero permite formar cadenas laterales del polímero acrílico injertado. El grupo polimerizable del macromonómero puede ser ventajosamente un grupo de insaturación etilénica susceptible de polimerizarse por vía radical con los monómeros que constituyen el esqueleto.

65

[0103] Por "macromonómero carbonado" se entiende un macromonómero no siliconado, y particularmente un macromonómero oligomérico obtenido por polimerización de monómero(s) no siliconado(s) de insaturación etilénica, y principalmente por polimerización de monómeros acrílicos y/o vinílicos no acrílicos.

5 [0104] Por "macromonómero siliconado" se entiende un macromonómero organopolisiloxano, y en particular un macromonómero poldimetilsiloxano.

10 [0105] En particular, el macromonómero se selecciona de los macromonómeros cuyo homopolímero es soluble en el medio de dispersión en cuestión, es decir, completamente disuelto a una concentración superior o igual al 5 % en peso y a temperatura ambiente en dicho medio de dispersión.

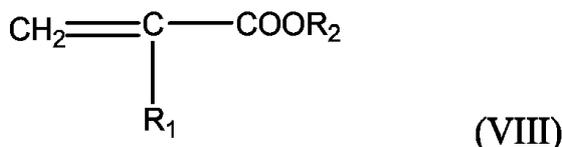
15 [0106] Así, el polímero acrílico injertado comprende un esqueleto (o cadena principal) constituido por un encadenamiento de motivos acrílicos resultantes de la polimerización particularmente de uno o varios monómeros acrílicos y de las cadenas laterales (o injertos) resultantes de la reacción de los macromonómeros, dichas cadenas laterales estando ligadas de manera covalente a dicha cadena principal.

[0107] El esqueleto (o cadena principal) es insoluble en el medio de dispersión en cuestión cuando las cadenas laterales (o injertos) son solubles en dicho medio de dispersión.

20 [0108] Por "monómero acrílico", se entienden en la presente solicitud los monómeros seleccionados de ácido (met)acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico (llamados también (met)acrilatos), amidas de ácido (metacrílico) (llamadas también (met)acrilamidas).

25 [0109] Como monómero acrílico que se puede utilizar para formar el esqueleto insoluble del polímero, se pueden citar, solo o en mezcla, los monómeros siguientes, así como sus sales:

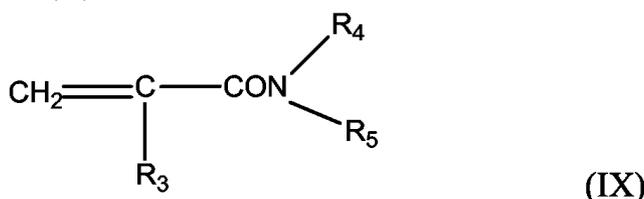
- los (met)acrilatos de la fórmula (VIII):



30 en la cual:

- R<sub>1</sub> designa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
- R<sub>2</sub> representa un grupo seleccionado de:
  - un grupo alquilo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, dicho grupo puede contener en su cadena uno o varios heteroátomos seleccionados de O, N y S; y/o puede contener uno o varios sustituyentes seleccionados de -OH, átomos de halógeno (F, Cl, Br, I) y -NR'R" con R' y R" idénticos o diferentes seleccionados de alquilos lineales o ramificados C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y/o que se pueden sustituir por al menos un grupo polioxialquileo, en particular con alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, particularmente polioxietileno y/o polioxipropileno, dicho grupo polioxialquileo está constituido por la repetición de 5 a 30 motivos oxialquileo;
  - un grupo alquilo cíclico que comprende de 3 a 6 átomos de carbono, dicho grupo puede contener en su cadena uno o varios heteroátomos seleccionados de O, N y S, y/o puede contener uno o varios sustituyentes seleccionados de OH y los átomos de halógeno (F, Cl, Br, I);

45 Como ejemplos de R<sub>2</sub>, se pueden citar el grupo metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, metoxietilo, etoxietilo, metoxipolioxietileno 350 OE, trifluoroetilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo, dimetilaminopropilo. (ii) (met)acrilamidas de la fórmula (IX):



50 en la cual:

- R<sub>3</sub> designa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, que puede contener uno o varios sustituyentes seleccionados de -OH, los átomos de halógeno (F, Cl, Br, I) y -NR'R'' con R' y R'' idénticos o diferentes seleccionados de los alquilos lineales o ramificados C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o
- R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno y R<sub>5</sub> representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo.

[0110] Como ejemplos de grupos alquilos que pueden constituir R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, se pueden citar n-butilo, t-butilo, n-propilo, dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo, dimetilaminopropilo:

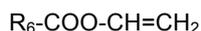
- (iii) los monómeros (met)acrílicos que comprenden al menos una función de ácido carboxílico, fosfórico o sulfónico, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido acrilamidopropanosulfónico.

[0111] Entre estos monómeros acrílicos, se pueden citar particularmente los (met)acrilatos de metilo, de etilo, de propilo, de butilo, de isobutilo; los (met)acrilatos de metoxietilo o de etoxietilo; el metacrílico de trifluoroetilo; el metacrílico de dimetilaminoetilo, el metacrílico de dietilaminoetilo, el metacrílico de 2-hidroxipropilo, el metacrílico de 2-hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el acrilato de 2-hidroxietilo; dimetilaminopropilmetacrilamida; y sus sales; y sus mezclas.

[0112] En particular, los monómeros acrílicos se seleccionan de acrilato de metilo, acrilato de metoxietilo, metacrílico de metilo, metacrílico de 2-hidroxietilo, ácido acrílico, metacrílico de dimetilaminoetilo y sus mezclas.

[0113] Entre los monómeros adicionales vinílicos no acrílicos, se pueden citar:

- los ésteres vinílicos de la fórmula siguiente:



en la cual:

- R<sub>6</sub> representa un grupo alquilo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 6 átomos, o un grupo alquilo cíclico que comprende de 3 a 6 átomos de carbono y/o un grupo aromático, por ejemplo de tipo bencénico, antracénico y naftalénico;
- los monómeros vinílicos no acrílicos que comprenden al menos una función de ácido carboxílico, fosfórico o sulfónico, tales como el ácido crotonico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilbenzoico, el ácido vinilfosfórico y sus sales;
- los monómeros vinílicos no acrílicos que comprenden al menos una función de amina terciaria, tales como la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina;
- y sus mezclas.

[0114] Ventajosamente, los monómeros acrílicos presentes en el polímero injertado comprenden al menos el ácido (met)acrílico y al menos un monómero seleccionado de (met)acrilatos y (met)acrilamidas descritos previamente en los puntos (i) y (ii). Preferiblemente, los monómeros acrílicos comprenden al menos ácido (met)acrílico y al menos un monómero seleccionado de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. El ácido (met)acrílico puede estar presente en un contenido de al menos 5 % en peso, con respecto al peso total del polímero, particularmente que va de 5 % a 80 % en peso, preferiblemente de al menos 10 % en peso, particularmente que va de 10 % en peso a 70 % en peso, preferiblemente de al menos 15 % en peso, particularmente que va de 15 % a 60 % en peso.

[0115] Entre las sales, se pueden citar las obtenidas por neutralización de los agrupamientos ácidos con ayuda de bases inorgánicas tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido amónico o bases orgánicas del tipo alcanoles aminas como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 2-metil-2-amino-1-propanol.

[0116] Se pueden igualmente citar las sales formadas por neutralización de los motivos de amina terciaria, por ejemplo con ayuda de ácido mineral u orgánico. Entre los ácidos minerales, se pueden citar el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, el ácido yodhídrico, el ácido fosfórico, el ácido bórico. Entre los ácidos orgánicos, se pueden citar los ácidos que comprenden uno o varios grupos carboxílicos, sulfónicos o fosfónicos. Puede tratarse de ácidos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos o incluso de ácidos aromáticos. Estos ácidos pueden contener, además, uno o varios heteroátomos seleccionados de O y N, por ejemplo en forma de grupos hidroxilo. Se puede particularmente citar el ácido acético o el ácido propiónico, el ácido tereftálico, así como el ácido cítrico y el ácido tártrico.

[0117] Según una forma de realización de la invención, el polímero etilénico injertado no contiene monómeros vinílicos no acrílicos adicionales tales como los descritos previamente. En esta forma de realización, el esqueleto insoluble del polímero etilénico injertado está formado únicamente de monómeros acrílicos tales como los descritos previamente.

[0118] Se entiende que estos monómeros acrílicos no polimerizados pueden ser solubles en el medio de dispersión en cuestión, pero el polímero formado con estos monómeros es insoluble en el medio de dispersión.

[0119] Según una forma particular de realización de la invención, el polímero etilénico injertado se puede obtener por polimerización radical en un medio orgánico de polimerización:

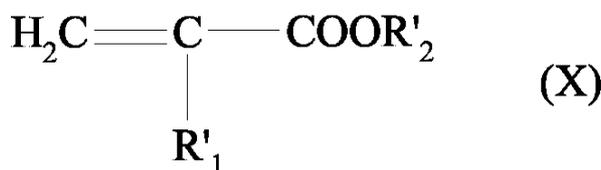
- de un monómero acrílico principal seleccionado de (met)acrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, solos o en mezcla, y eventualmente de uno o varios monómeros acrílicos adicionales seleccionados de ácido (met)acrílico, ácido metacrílico y (met)acrilatos de alquilo de la fórmula (X) definida a continuación, y sus sales, para formar dicho esqueleto insoluble; y
- y de al menos un macromonómero siliconado que comprende un grupo terminal polimerizable, como se ha definido previamente.

[0120] Como monómero acrílico principal, se puede utilizar el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el metacrilato de etilo, el acrilato de n-propilo, el metacrilato de n-propilo, el acrilato de iso-propilo y el metacrilato de isopropilo y sus mezclas.

[0121] Se puede citar particularmente el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo.

[0122] Los monómeros acrílicos adicionales se pueden seleccionar de:

- ácido (met)acrílico y sus sales,
- (met)acrilatos de la fórmula (X) y sus sales:



donde:

- R'<sub>1</sub> designa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
- R'<sub>2</sub> representa:
  - un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, dicho grupo comprende en su cadena uno o varios átomos de oxígeno y/o comprende uno o varios sustituyentes seleccionados de -OH, átomos de halógeno (F, Cl, Br, I) y -NR'R'' con R' y R'' idénticos o diferentes seleccionados de alquilos lineales o ramificados C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;
  - un grupo alquilo cíclico que comprende de 3 a 6 átomos de carbono, dicho grupo puede contener en su cadena uno o varios átomos de oxígeno y/o puede contener uno o varios sustituyentes seleccionados de OH y átomos de halógeno (F, Cl, Br, I);
  - y sus mezclas.

[0123] Como ejemplos de R'<sub>2</sub>, se pueden citar el grupo metoxietilo, etoxietilo, trifluoroetilo; 2-hidroxi etilo, 2-hidroxi propilo, dimetilamino etilo, dietilamino etilo, dimetilaminopropilo.

[0124] Entre estos monómeros acrílicos adicionales, se puede citar particularmente ácido (met)acrílico, (met)acrilatos de metoxietilo o de etoxietilo; metacrilato de trifluoroetilo; metacrilato de dimetilamino etilo, metacrilato de dietilamino etilo, metacrilato de 2-hidroxi propilo, metacrilato de 2-hidroxi etilo, acrilato de 2-hidroxi propilo, acrilato de 2-hidroxi etilo, sus sales y sus mezclas.

[0125] Se puede citar particularmente el ácido acrílico y el ácido metilacrílico.

#### B) Macromonómeros

[0126] Los macromonómeros tienen en una de las extremidades de la cadena un grupo terminal polimerizable capaz de reaccionar durante la polimerización con los monómeros acrílicos y eventualmente los monómeros vinílicos adicionales, para formar cadenas laterales del polímero etilénico injertado. Dicho grupo terminal polimerizable puede ser en particular un grupo vinilo o (met)acrilato (o (met)acriloxi), y preferiblemente un grupo (met)acrilato.

[0127] Los macromonómeros se seleccionan preferiblemente de macromonómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) inferior o igual a 25°C, particularmente que va de -100°C a 25°C, preferiblemente que va de -80°C a 0°C.

[0128] Los macromonómeros tienen una masa molecular media en peso superior o igual a 200, preferiblemente superior o igual a 300, preferiblemente superior o igual a 500, y más preferiblemente superior a 600.

[0129] Preferiblemente, los macromonómeros tienen una masa molecular media en peso (Mw) que va de 200 a 100.000, preferiblemente que va de 500 a 50.000, preferiblemente que va de 800 a 20.000, preferiblemente más que va de 800 a 10.000, y aún más preferiblemente que va de 800 a 6.000.

5 [0130] En la presente solicitud, las masas molares medias en peso (Mw) y en número (Mn) se determinan por cromatografía líquida por permeación en gel (solvente THF, curva de calibración establecida con patrones de poliestireno lineal, detector refractométrico).

[0131] Como macromonómeros carbonados, se pueden citar en particular:

10

- los homopolímeros y los copolímeros (met)acrilato de alquilo lineal o ramificado C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub>, que representan un grupo terminal polimerizable seleccionado de los grupos vinilo o (met)acrilato entre los cuales se pueden citar en particular: los macromonómeros de poli(acrilato de etil-2 hexilo) en el extremo mono(met)acrilato; los macromonómeros de poli(acrilato de dodecilo) o de poli(metacrilato de dodecilo) en el extremo mono(met)acrilato; los macromonómeros de poli(acrilato de estearilo) o de poli(metacrilato de estearilo) en el extremo mono(met)acrilato.

15

[0132] Tales macromonómeros son particularmente descritos en las patentes EP895467 y EP96459 y en el artículo Gillman K. F., Polymer Letters, Vol. 5, página 477-481 (1967).

20

[0133] Se pueden citar en particular los macromonómeros a base de poli(acrilato de etilo-2-hexilo) o de poli(acrilato de dodecilo) en el extremo mono(met)acrilato.

25

- (ii) las poliolefinas que tienen un grupo terminal de insaturación etilénica, en particular que tienen una agrupación terminal (met)acrilato. Como ejemplo de tales poliolefinas, se pueden citar en particular los macromonómeros siguientes, entendiéndose que tienen un grupo terminal (met)acrilato: los macromonómeros de polietileno, los macromonómeros de polipropileno, los macromonómeros de copolímero polietileno/polipropileno, los macromonómeros de copolímero polietileno/polibutileno, los macromonómeros de poliisobutileno; los macromonómeros de polibutadieno; los macromonómeros de poliisopreno; los macromonómeros de polibutadieno; los macromonómeros de poli(etileno/butileno)poliisopreno.

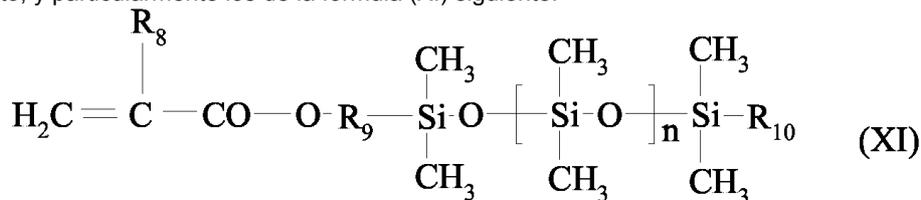
30

[0134] Tales macromonómeros se describen en particular en la US5625005 que menciona los macromonómeros etileno/butileno y etileno/propileno de agrupación terminal reactiva (met)acrilato.

35

[0135] Se puede en particular citar el metacrilato de poli(etileno/butileno), tal como el comercializado bajo la denominación KRATON LIQUID L-1253 por KRATON POLYMERS.

[0136] Como macromonómeros siliconados, se pueden citar en particular los polidimetilsiloxanos de agrupación terminal mono (met)acrilato, y particularmente los de la fórmula (XI) siguiente:



40

en la cual:

- R<sub>8</sub> designa un átomo de hidrógeno o una agrupación metilo;
- R<sub>9</sub> designa un grupo hidrocarbonado bivalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y contiene eventualmente uno o dos enlaces éter -O-;
- R<sub>10</sub> designa un grupo alquil que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, particularmente que tiene de 2 a 8 átomos de carbono; y
- N designa un número entero que va de 1 a 300, preferiblemente que va de 3 a 200, y preferiblemente que va de 5 a 100.

50

[0137] Como macromonómeros siliconados, se pueden utilizar los monometacriloxipropil polidimetilsiloxanos tales como los comercializados bajo la denominación PS560-K6 por la empresa UNITED CHEMICAL TECHNOLOGIES INC. (UCT) o bajo la denominación MCR-M17 por la empresa GELEST INC.

55

[0138] De una forma más particular, el macromonómero polimerizado (que constituye las cadenas laterales del polímero injertado) representa de 0,1 a 15 % en peso del peso total del polímero, preferiblemente de 0,2 a 10 % en peso, y más preferiblemente de 0,3 a 8 % en peso.

[0139] Como polímero etilénico injertado particularmente ventajoso disperso en una fase grasa líquida no siliconada, se pueden utilizar los obtenidos por polimerización:

- 5       – del acrilato de metilo y del macromonómero polietileno/polibutileno de agrupación terminal metacrilato (particularmente KRATON L-1253), en particular en un solvente seleccionado de isododecano, isononanoato de isononilo, octildodecanol, malato de diisostearilo, un benzoato de alquil C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> (tal como Finsolv TN);
- del acrilato de metoxietilo y del macromonómero polietileno/polibutileno de agrupación terminal metacrilato (particularmente KRATON L-1253), en particular en el isododecano;
- 10       – de los monómeros acrilato de metilo/metacrilato de metilo y macromonómero polietileno/polibutileno de agrupación terminal metacrilato (particularmente KRATON L-1253), en particular en el isododecano;
- de los monómeros acrilato de metilo/ácido acrílico y del macromonómero polietileno/polibutileno de agrupación terminal metacrilato (particularmente KRATON L-1253), en particular en el isododecano;
- de los monómeros acrilato de metilo/metacrilato de dimetilaminoetilo y del macromonómero polietileno/polibutileno de agrupación terminal metacrilato (particularmente KRATON L-1253), en particular en el isododecano;
- 15       – de los monómeros acrilato de metilo/metacrilato de 2-hidroxietilo y del macromonómero polietileno/polibutileno de agrupación terminal metacrilato (particularmente KRATON L-1253), en particular en el isododecano.

[0140] Como polímero acrílico injertado particularmente considerado disperso en una fase grasa líquida siliconada, se pueden utilizar los obtenidos por polimerización:

- del acrilato de metilo y del macromonómero monometacrilolxipropilolidimetilsiloxano que tiene un peso molecular medio en peso que va de 800 a 6.000, en particular en el decametilciclopentasiloxano o la feniltrimeticona;
- 25       – del acrilato de metilo, de ácido acrílico y del macromonómero monometacrilolxipropilolidimetilsiloxano que tiene un peso molecular medio en peso que va de 800 a 6.000, en particular en el decametilciclopentasiloxano o la feniltrimeticona.

[0141] En particular, el polímero injertado tiene una masa molecular media en peso (Mw) comprendida entre 10.000 y 300.000, particularmente entre 20.000 y 200.000, mejor aún entre 25.000 y 150.000.

[0142] Gracias a las características anteriormente mencionadas, en un medio orgánico de dispersión dado, los polímeros tienen la capacidad de replegarse sobre sí mismos, formando así partículas de forma sensiblemente esférica, con las cadenas laterales desplegadas sobre el perímetro de estas partículas, que aseguran la estabilidad de estas partículas. Tales partículas resultantes de las características del polímero injertado tienen la particularidad de que no se aglomeran en dicho medio y por lo tanto de autoestabilizarse y de formar una dispersión de partículas de polímero particularmente estable.

[0143] En particular, los polímeros etilénicos injertados de la dispersión pueden formar partículas nanométricas, de tamaño medio que va de 10 a 400 nm, preferiblemente de 20 a 200 nm.

[0144] Debido a este tamaño muy débil, las partículas de polímero injertado en dispersión son particularmente estables y por lo tanto poco susceptibles de formar aglomerados.

[0145] La dispersión de polímero injertado puede ser por lo tanto una dispersión estable y no forma sedimentos, cuando se coloca durante una duración prolongada (por ejemplo 24 horas) a temperatura ambiente (25 °C).

[0146] En particular, la dispersión de partículas de polímero injertado presenta unos índices de materia seca (o extracto seco) en polímero que puede ir de 40 % a 70 % en peso de materia seca, particularmente que va de 45 % a 65 % en peso.

### C) Procedimiento de obtención

[0147] Se puede preparar la dispersión de partículas de polímero injertado por un procedimiento que comprende una etapa de copolimerización radicalaria, en un medio orgánico de polimerización, de uno o varios monómeros acrílicos tales como los definidos previamente con uno o varios macromonómeros tales como los definidos previamente.

[0148] Como se indica anteriormente, el medio orgánico líquido de dispersión puede ser idéntico o diferente del medio de polimerización.

[0149] De forma clásica, la copolimerización se puede efectuar en presencia de un iniciador de polimerización. Los iniciadores de polimerización pueden ser iniciadores radicalarios. De manera general, tal iniciador de polimerización se puede seleccionar de los compuestos orgánicos peroxidados tales como el dilauril peróxido, el dibenzoil peróxido, el tert-butil peroxi-2-etilhexanoato; los compuestos diazoados tales como el azobisisobutironitrilo, el azobisdimetilvaleronitrilo.

[0150] La reacción se puede igualmente iniciar con ayuda de fotoiniciadores o por una radiación tal como UV, neutrones o por plasma.

5 [0151] En general, para poner en práctica este procedimiento, se introduce, en un reactor de tamaño apropiado a la cantidad de polímero que se va realizar, al menos una parte del medio orgánico de polimerización, una parte de los monómeros acrílicos y/o vinílicos adicionales, que constituirán, después de la polimerización, el esqueleto insoluble, la totalidad del macromonómero (que constituirá las cadenas laterales del polímero) y una parte del iniciador de polimerización. En este nivel de introducción, el medio reactivo forma un medio relativamente homogéneo.

10 [0152] El medio reactivo se agita a continuación y se calienta hasta una temperatura para obtener una polimerización de los monómeros y macromonómeros. Después un cierto tiempo, el medio inicialmente homogéneo y límpido lleva a una dispersión de aspecto lechoso. Se agrega a continuación una mezcla constituida por la parte restante de monómeros y del iniciador de polimerización. Después de un tiempo adecuado durante el cual la mezcla se calienta bajo agitación, el medio se estabiliza en forma de una dispersión lechosa, la dispersión comprende partículas de polímeros estabilizados en el medio en el que han sido creadas, dicha estabilización se debe a la presencia, en el polímero, de cadenas laterales solubles en dicho medio de dispersión.

15 [0153] El polímero injertado puede estar presente en la composición según la invención en un contenido en materia seca (o materia activa) que va de 1 a 70 % en peso con respecto al peso total de la composición, mejor de 5 a 60% en peso, preferiblemente que va de 6 a 45% y mejor que va de 8 a 40% en peso.

20 [0154] En una forma de realización, el polímero filmógeno es un polímero orgánico filmógeno soluble en la fase grasa líquida de la composición, particularmente en el o los aceites de la composición.

25 [0155] En tal caso, se habla de polímero liposoluble. El polímero liposoluble puede ser de un tipo químico cualquiera y se puede seleccionar particularmente de:

30 a) los homopolímeros y los copolímeros liposolubles y amorfos de las olefinas, cicloolefinas, butadieno, isopreno, estireno, éteres, ésteres o amidas vinílicas, ésteres o amidas del ácido (met)acrílico que contienen una agrupación alquilo C<sub>4-50</sub> lineal, ramificada o cíclica, y en particular amorfos. Los homopolímeros y los copolímeros liposolubles preferidos se obtienen a partir de monómeros seleccionados del grupo formado por el (met)acrilato de isooctilo, el (met)acrilato de isononilo, el (met)acrilato de 2-etilhexilo, el (met)acrilato de laurilo, el (met)acrilato de isopentilo, el (met)acrilato de n-butilo, el (met)acrilato de isobutilo, el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de tertio-butilo, el (met)acrilato de tridecilo, el (met)acrilato de estearilo, o las mezclas de éstos. Citaremos, por ejemplo, el copolímero de acrilato de alquilo/acrilato de cicloalquilo comercializado por PHOENIX CHEM. con el nombre GIOVAREZ AC-5099 ML, y los copolímeros de vinilpirrolidona, tales como los copolímeros de un alqueno C<sub>2</sub> a C<sub>30</sub>, tal como C<sub>3</sub> a C<sub>22</sub>, y las asociaciones de éstos, pueden ser utilizados. Como ejemplos de copolímeros de VP que se pueden utilizar en la invención, se pueden citar el copolímero de VP/laurato de vinilo, de VP/estearato de vinilo, la polivinilpirrolidona (PVP) butilada, de VP/hexadeceno, de VP/triaconteno o de VP/ácido acrílico/metacrilato de laurilo.

45 [0156] Como copolímeros liposolubles particulares, se pueden citar:

- i) los polímeros de silicona-acrítica injertados que tienen un esqueleto siliconado, los injertos acrílicos o que tienen un esqueleto acrílico, los injertos de silicona tales como el producto comercializado con el nombre SA 70.5 por 3M y descrito en las patentes US 5 725 882, US 5 209 924, US 4 972 037, US 4 981 903, US 4 981 902, US 5 468 477, y en las patentes US 5 219 560 y EP 0 388 582,
- 50 – ii) los polímeros liposolubles que llevan agrupamientos fluorados que pertenecen a una de las clases descritas en el texto anterior, en particular FOMBLIN, los descritos en la patente US 5 948 393, los copolímeros de (met)acrilato de alquilo/(met)acrilato de perfluoroalquilo descritos en las patentes EP 0 815 836 y US 5 849 318,
- 55 – iii) los polímeros o copolímeros resultantes de la polimerización o la copolimerización de un monómero etilénico, que comprenden uno o varios enlaces etilénicos, preferiblemente conjugadas (o dienos). Como polímeros o copolímeros resultantes de la polimerización o la copolimerización de un monómero etilénico, se pueden utilizar los copolímeros vinílicos, acrílicos o metacrílicos.

60 [0157] En una forma de realización, el polímero filmógeno es un copolímero bloque que comprende al menos un bloque constituido por motivos estireno o derivados del estireno (por ejemplo el metilestireno, el cloroestireno o el clorometilestireno). El copolímero que comprende al menos un bloque estireno puede ser un copolímero dibloque o tribloque, incluso un copolímero multibloque, en estrella o radial. El copolímero que comprende al menos un bloque estireno puede comprender además, por ejemplo, un bloque alquilestireno (AS), un bloque etileno/butileno (EB) un bloque etileno / propileno (EP), un bloque butadieno (B), un bloque isopreno (I), un bloque acrilato (A), un bloque metacrilato (MA) o una asociación de estos bloques. El copolímero que comprende al menos un bloque constituido por motivos estireno o derivados del estireno puede ser un copolímero dibloque o tribloque, y en particular del tipo

poliestireno/poliisopreno o poliestireno/polibutadieno, tales como los comercializados o fabricados con el nombre "LUVITOL HSB" por BASF y los del tipo poliestireno/copoli(etileno-propileno) o de manera alternativa del tipo poliestireno/copoli(etileno/butileno), tales como los comercializados o fabricados bajo la marca de fábrica "KRATON" por SHELL CHEMICAL CO. o GELLED PERMETHYL 99A por PENRECO, pueden ser utilizados.

5

[0158] Se pueden citar por ejemplo 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), GELLED PERMETHYL 99A-750, GELLED PERMETHYL 99A-753-58 (mezcla de polímero bloque en estrella y de polímero tribloque), GELLED PERMETHYL 99A-753-59 (mezcla de polímero bloque en estrella y de polímero tribloque), VERSAGEL 5970 y VERSAGEL 5960 de PENRECO (mezcla de polímero en estrella y de polímero tribloque en el isododecano).

10

[0159] Los copolímeros de estireno-metacrilato se pueden utilizar igualmente, tales como los polímeros comercializados bajo las referencias OS 129880, OS 129881 y OS 84383 de LUBRIZOL (copolímero de estireno-metacrilato).

15

[0160] En una forma de realización, el polímero filmógeno se selecciona de los copolímeros de éster vinílico (el grupo vinílico estando directamente conectado al átomo de oxígeno del grupo éster y el éster vinílico teniendo un radical hidrocarbonado saturado, lineal o ramificado, de 1 a 19 átomos de carbono, ligado carbonilo del grupo éster) y de al menos otro monómero que puede ser un éster vinílico (diferente del éster vinílico ya presente), una  $\alpha$ -olefina (que tiene de 8 a 28 átomos de carbono), un alquilviniléter (cuyo grupo alquil incluye de 2 a 18 átomos de carbono), o un éster alílico o metálico (que tiene un radical hidrocarbonado saturado, lineal o ramificado, de 1 a 19 átomos de carbono, ligado al carbonilo del grupo éster).

20

[0161] Estos copolímeros pueden se pueden reticular parcialmente con ayuda de reticulantes que pueden ser bien de tipo vinílico, bien de tipo alílico o metálico, tales como el tetraaliloxietano, el divinilbenceno, el octanodioato de divinilo, el dodecanodioato de divinilo, y el octadecanodioato de divinilo.

25

[0162] Como ejemplos de estos copolímeros, se puede 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, propionate de vinilo/laurato de alilo, propionate de vinilo/laurato de vinilo, estearato de vinilo/octadeceno-1, acetato de vinilo/dodeceno-1, estearato de vinilo/etilviniléter, propionate de vinilo/cetil vinilo 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, propionate de vinilo/estearato de vinilo, reticulado con 0,2 % de divinil benceno, dimetil propionato de vinilo/laurato de vinilo, reticulado con 0,2 % de divinil benceno, acetato de vinilo/octadecil vinil éter, reticulado con 0,2 % de tetraaliloxietano, acetato de vinilo/estearato de alilo, reticulado con 0,2 % de divinil benceno, acetato de vinilo/octadeceno-1 reticulado con 0, 2 % de divinil benceno y propionato de alilo/estearato de alilo reticulado con 0,2 % de divinil benceno.

30

35

[0163] Como polímeros filmógenos liposolubles, se pueden igualmente citar los copolímeros liposolubles, y en particular aquellos 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.

40

[0164] Tales copolímeros liposolubles se pueden seleccionar de los copolímeros de poliesterato de vinilo, de poliesterato de vinilo reticulado con ayuda de divinilbenceno, de dialiléter o de ftalato de dialilo, los copolímeros de poli(met)acrilato de estearilo, de polilaurato de vinilo, de poli(met)acrilato de laurilo, estos poli(met)acrilatos se pueden reticular con ayuda de dimetacrilato de etilenglicol o de tetraetilenglicol.

45

[0165] Los copolímeros liposolubles definidos previamente se conocen y particularmente describen en la solicitud FR-A-2232303; pueden tener un peso molecular medio en peso que va de 2.000 a 500.000 y en particular de 4.000 a 200.000.

50

[0166] Como ejemplos de polímeros liposolubles que se pueden utilizar en la invención, se puede citar los polialquilenos, los copolímeros de alcenos  $C_2-C_{20}$ , en particular el polibuteno.

55

b) los policondensados amorfos y liposolubles, en particular que no comprenden agrupamientos donantes de interacciones hidrógeno, en particular los poliésteres alifáticos que tienen cadenas laterales alquilo  $C_4-50$  o los poliésteres resultantes de la condensación de dímeros de ácidos grasos, incluso los poliésteres que comprenden un segmento siliconado en forma de secuencia, injerto o agrupación terminal, como se define en la solicitud de la patente FR 0 113 920, y

60

c) los polisacáridos amorfos y liposolubles que incluyen cadenas laterales alquil (éter o éster), en particular las alquilcelulosas que tienen un radical alquilo  $C_1$  a  $C_8$  saturado o insaturado, lineal o ramificado, como la etilcelulosa y la propilcelulosa.

[0167] El polímero filmógeno se puede seleccionar en particular de los polímeros celulósicos tales como nitrocelulosa, acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, acetopropionato de celulosa, etil celulosa, o también los poliuretanos, polímeros acrílicos, polímeros vinílicos, polivinilbutirales, resinas alquídicas, resinas procedentes de productos de

65

condensación de aldehído tales como las resinas arilsulfonamida formaldehído como la resina tolueno sulfonamida formaldehído, las resinas arilo-sulfonamida epoxi.

5 [0168] Como polímero filmógeno, se puede particularmente utilizar la nitrocelulosa RS 1/8 sec; RS ¼ sec.; ½ sec.; RS 5 sec.; RS 15 sec.; RS 35 sec.; RS 75 sec.; RS 150 sec; AS ¼ sec.; AS ½ sec.; SS ¼ sec.; SS ½ sec.; SS 5 sec., particularmente comercializada por la empresa HERCULES; la resina tolueno sulfonamida formaldehído "KETJENTFLEX MS80" de la empresa AKZO o "SANTOLITE MHP", "SANTOLITE MS 80" de la empresa FACONNIER o "RESIMPOL 80" de la empresa PAN AMERICANA, la resina alquídica "BECKOSOL ODE 230-70-E" de la empresa DAINIPPON, la resina acrílica "ACRYLOID B66" de la empresa ROHM & HAAS, la resina poliuretano "TRIXENE PR 10 4127" de la empresa BAXENDEN.

d) las resinas de silicona, habitualmente solubles o hinchables en aceites de silicona. Estas resinas son los polímeros de poliorganosiloxanos reticulados. Por el término "resina", se entiende como una estructura tridimensional.

15 [0169] En una forma de realización, la resina de silicona se selecciona de los silsesquioxanos y los siloxisilicatos.

[0170] En una forma de realización, la resina de silicona se selecciona de los siloxisilicatos, tales como los trimetilsiloxisilicatos, que están representados por la fórmula siguiente:

20  $[R_3SiO_{1/2}]_x-(SiO_{4/2})_y$  (motivos M y Q),

en la cual x e y pueden tener valores que van de 50 a 80, y R representa un alquilo, tal como un metilo o un alquilo de dos átomos de carbono o más.

25 [0171] La relación de los motivos M a los motivos Q puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 0,7:1. La resina de silicona filmógena se puede elegir, por ejemplo, entre las resinas WACKER 803 y 804, disponibles de WACKER SILICONE CORPORATION, y G.E. 1 170-002, disponible de GENERAL ELECTRIC.

30 [0172] En otra forma de realización, la resina de silicona se selecciona de los silsesquioxanos que comprenden los motivos T:

$[RSiO_{3/2}]_t$  (motivos T),

35 en la cual t tiene un valor que puede ir hasta varios miles y R representa un alquilo, tal como un metilo o un alquilo de dos átomos de carbono o más. En una forma de realización, el silsesquioxano se selecciona de los polimetilsilsesquioxanos, que son los silsesquioxanos tales como R es una agrupación metilo.

[0173] Los polimetilsilsesquioxanos pueden comprender, por ejemplo, menos de aproximadamente 500 motivos T, preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 500 motivos T.

40 [0174] Todos los polimetilsilsesquioxanos no son filmógenos. Por ejemplo, los polimetilsilsesquioxanos tales como TOSPEARL™ de la casa TOSHIBA o KMP590 de la casa SHIN-ETSU son muy insolubles en aceites, y son por tanto agentes filmógenos ineficaces. La masa molecular de estos polimetilsilsesquioxanos es difícil de determinar; contienen habitualmente mil o más de mil motivos T.

45 [0175] Un ejemplo de un polimetilsilsesquioxano que se puede utilizar según la invención es BELSIL PMS MK (también llamado resina MK), disponible de WACKER CHEMIE. El polimetilsilsesquioxano es un polímero constituido principalmente por motivos repetitivos  $CH_3SiO_{3/2}$  (motivos T) y que pueden también contener hasta aproximadamente 1% (en peso o en moles) de  $(CH_3)_2SiO_{2/2}$  (motivos D).

50 [0176] Los polimetilsilsesquioxanos convenientes para un uso en la presente invención comprenden KR-220L, disponible de SHIN-ETSU. La estructura de KR-220L está constituida esencialmente de motivos de silicona T ( $CH_3SiO_{3/2}$ ) con motivos terminales Si-OH o silanol. No hay ningún motivo D.

55 [0177] El polimetilsilsesquioxano KR-242A tiene una estructura que tiene aproximadamente 98% de motivos metilo T y aproximadamente 2% de motivos dimetilo D, con motivos terminales Si-OH o silanol, y KR-251 que tiene una estructura que tiene aproximadamente 88% de motivos metilo T y aproximadamente 12% de motivos dimetilo D, con motivos terminales Si-OH o silanol; los dos están disponibles de SHIN-ETSU.

60 [0178] En una forma de realización de la invención, la resina de silicona es soluble o dispersable en aceites de siliconas o líquidos orgánicos volátiles. En una forma de realización, la resina de silicona es sólida a 25°C.

65 [0179] En una forma de realización, la resina de silicona puede tener una masa molecular que va de 1.000 a 10.000 gramos/mol. En una forma de realización, la resina es presenta en la composición en una cantidad que va de 0,5% a 20% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente en una cantidad de 1% a 10%.

[0180] En una forma de realización de la invención, la resina de silicona se selecciona de las asociaciones de motivos M, D, T y Q, que contienen al menos dos motivos seleccionados de M, D, T y Q que cumplen la relación  $R_nSiO_{(4-n)}$ , donde n tiene un valor que va de 1,0 a 1,50. Ciertas resinas de este tipo se describen en la US-A-6 074 654.

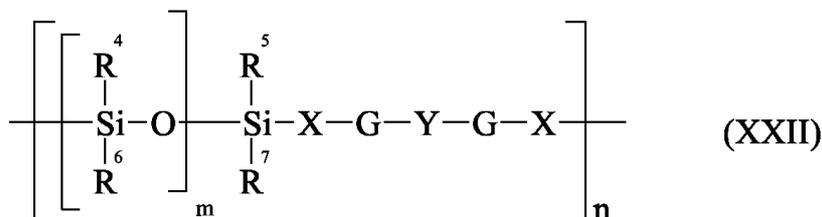
5 [0181] En otra forma de realización, la resina de silicona filmógena es un copolímero, donde al menos un motivo del copolímero se selecciona de los motivos de silicona M, D, T y Q, y en el cual al menos un motivo suplementario del copolímero se selecciona de los ésteres. La resina de silicona filmógena se puede seleccionar, por ejemplo, de los diisostearioiltrimetilolpropano siloxisilicatos, tales como SF 1 318, disponible de GE SILICONES.

10 e) Los copolímeros de poliamida-silicona del tipo poliorganosiloxano tales 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.

[0182] Según la invención, estos polímeros siliconados pueden pertenecer a las dos familias siguientes:

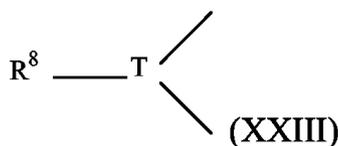
- 15 1) los poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, estos dos grupos están situados en la cadena del polímero, y/o  
 2) los poliorganosiloxanos que comprende al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, estos dos grupos están situados sobre los injertos o ramificaciones.

20 [0183] Los polímeros que comprenden dos grupos capaces de establecer las interacciones de hidrógeno en la cadena del polímero pueden ser los polímeros que comprenden al menos un motivo que responde a la fórmula (XXII):



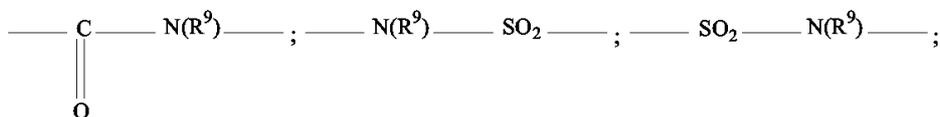
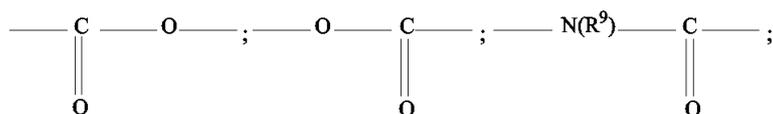
en la cual:

- 25 1)  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$ , idénticos o diferentes, representan un grupo seleccionado de:
- los grupos hidrocarbonados, lineales, ramificados o cíclicos,  $C_1$  a  $C_{40}$ , saturados o insaturados, que pueden contener en su cadena uno o varios átomos de oxígeno, de azufre y/o de nitrógeno, y que pueden ser sustituidos en parte o totalmente por átomos de flúor,
  - los grupos arilo  $C_6$  a  $C_{10}$ , eventualmente sustituidos por uno o varios grupos alquilo  $C_1$  a  $C_4$ ,
  - las cadenas de poliorganosiloxanos que contienen o no uno o varios átomos de oxígeno, de azufre y/o de nitrógeno,
- 30 2) los X, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilenos di-ilo, lineal o ramificado  $C_1$  a  $C_{30}$ , que puede contener en su cadena uno o varios átomos de oxígeno y/o de nitrógeno,
- 35 3) Y es un grupo bivalente alquilenos lineal o ramificado, arileno, cicloalquilenos, alquilarileno o arilalquilenos, saturado o insaturado,  $C_1$  a  $C_{50}$ , que puede contener uno o varios átomos de oxígeno, de azufre y/o de nitrógeno, y/o llevar como sustituyendo uno de los átomos o grupos de átomos siguientes: flúor, hidroxilo, cicloalquilo  $C_3$  a  $C_8$ , alquilo  $C_1$  a  $C_{40}$ , arilo  $C_5$  a  $C_{10}$ , fenilo eventualmente sustituido por 1 a 3 grupos alquilo  $C_1$  a  $C_3$ , hidroxialquilo  $C_1$  a  $C_3$  y amino alquilo  $C_1$  a  $C_6$ , o
- 40 4) Y representa un grupo que responde a la fórmula (XXIII):

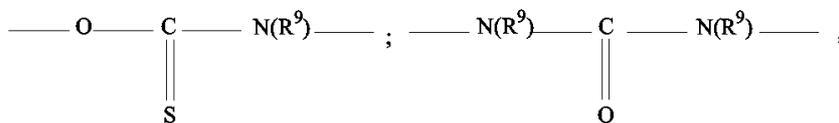
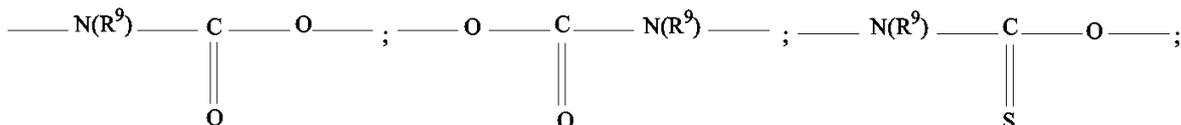


45 en la cual

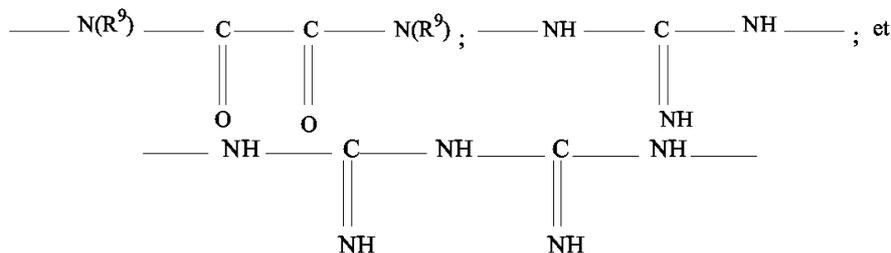
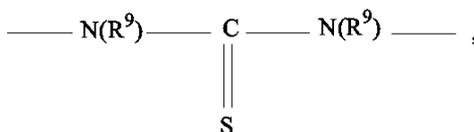
- T representa un grupo hidrocarbonado trivalente o tetravalente, lineal o ramificado, saturado o insaturado,  $C_3$  a  $C_{24}$  eventualmente sustituido por una cadena de poliorganosiloxano, y que puede contener uno o varios átomos seleccionado de O, N y S, o T representa un átomo trivalente seleccionado de N, P y Al, y
  - $R^8$  representa un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{50}$ , lineal o ramificado, o una cadena de poliorganosiloxano, que puede contener uno o varios grupos de éster, amida, uretano, tiocarbamato, urea, tiourea y/o sulfonamida que puede estar ligado o no a otra cadena del polímero,
- 50 5) los G, idénticos o diferentes, representan los grupos bivalentes seleccionados de:



5

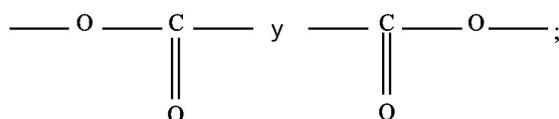


10



15

donde R<sup>9</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, lineal o ramificado, C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, siempre que al menos el 50% de los R<sup>9</sup> del polímero representen un átomo de hidrógeno y que al menos dos de los grupos G del polímero sean otro grupo diferente de:



20

6) n es un número entero que va de 2 a 500, en particular de 2 a 200, y m es un número entero que va de 1 a 1.000, en particular de 1 a 700 y mejor aún de 6 a 200.

25 [0184] Según la invención, 80 % de los R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> del polímero se seleccionan preferiblemente de los grupos de metilo, etilo, fenilo y 3,3,3-trifluoropropilo.

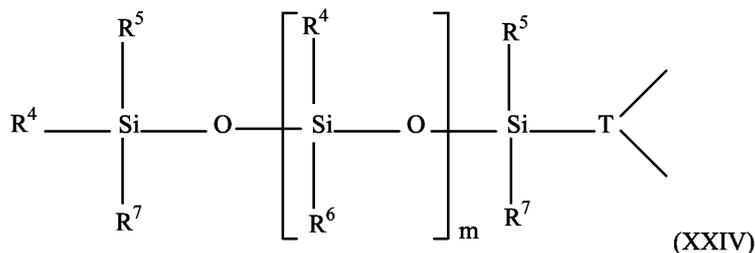
[0185] Según la invención, Y puede representar diversos grupos bivalentes, que comprenden eventualmente además una o dos valencias libres para establecer enlaces con otros motivos del polímero o copolímero. En particular, Y representa un grupo seleccionado de:

30

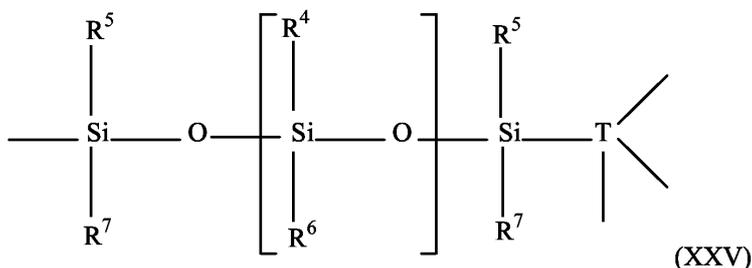
- a) los grupos alquilenos lineales C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>,
- b) los grupos alquilenos ramificados que pueden contener ciclos e insaturaciones no conjugadas, C<sub>30</sub> a C<sub>56</sub>,
- c) los grupos cicloalquilenos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>,
- d) los grupos fenileno eventualmente sustituidos por uno o varios grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>40</sub>,
- e) los grupos alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, que comprenden de 1 a 5 grupos de amidas,
- f) los grupos alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, que comprenden uno o varios sustituyentes, elegidos entre los grupos hidroxilo, cicloalcano C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>, hidroxialquilo C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> y alquilaminas C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>,

35

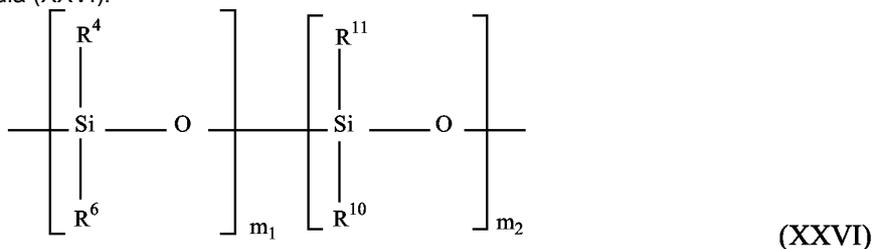
g) las cadenas de poliorganosiloxano de la fórmula (XXIV):



5 en la cual R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, T y m son tal y como se han definido anteriormente, y  
 h) las cadenas de poliorganosiloxanos de la fórmula (XXV):



10 [0186] Los poliorganosiloxanos del segunda familia pueden ser los polímeros que comprenden al menos un motivo que responde a la fórmula (XXVI):



en la cual:

- 15
- R<sup>4</sup> y R<sup>6</sup>, idénticos o diferentes, son tal y como se han definido anteriormente para la fórmula (XXII),
  - R<sup>10</sup> representa un grupo tal y como se ha definido anteriormente para R<sup>4</sup> y R<sup>6</sup>, o representa el grupo de la fórmula -X-G-R<sup>12</sup> en la cual X y G son tal y como se han definido anteriormente para la fórmula (XXII) y R<sup>12</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, C<sub>1</sub> a C<sub>50</sub> que comprende eventualmente en su cadena uno o varios átomos seleccionados de O, S y N, eventualmente sustituido por uno o varios átomos de flúor y/o uno o varios grupos hidroxilo, o un grupo fenilo eventualmente sustituido por uno o varios grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,
  - R<sup>11</sup> representa el grupo de la fórmula -X-G-R<sub>9</sub> en la cual X, G y R<sub>12</sub> son tal y como se han definido anteriormente,
  - m<sub>1</sub> es un número entero que va de 1 a 998, y
  - m<sub>2</sub> es un número entero que va de 2 a 500.
- 20
- 25

[0187] Según la invención, el polímero utilizado, puede ser un homopolímero, es decir un polímero que comprende varios motivos idénticos, en particular motivos de la fórmula (XXII) o de la fórmula (XXVI).

30 [0188] Según la invención, se puede también utilizar un polímero constituido por un copolímero que comprende varios motivos de la fórmula (XXII) diferentes, es decir un polímero en el cual al menos uno de los R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, X, G, Y, m y n sea diferente en uno de los motivos. El copolímero puede estar también formado por varios motivos de la fórmula (XXVI), en la cual al menos uno de los R<sup>4</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, m<sub>1</sub> y m<sub>2</sub> es diferente en al menos uno de los motivos.

35 [0189] Se puede aún utilizar un copolímero que comprende al menos un motivo de la fórmula (XXII) y al menos un motivo de la fórmula (XXVI), los motivos de la fórmula (XXII) y los motivos de la fórmula (XXVI) pueden ser idénticos o diferentes los unos de los otros.

40 [0190] Según una variante, se puede también utilizar un copolímero que comprende además al menos un motivo hidrocarbonado que comprende dos grupos capaces de establecer las interacciones de hidrógenos seleccionados de

los grupos de éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamato, urea, uretano, tiourea, oxamido, guanidino, biguanidino y sus combinaciones.

5 [0191] estos copolímeros pueden ser los copolímeros de bloque, los copolímeros secuenciados o los copolímeros injertados.

f) Los polímeros etilénicos secuenciados lineales

10 [0192] La composición según la invención puede contener, como agente filmógeno un polímero etilénico secuenciado lineal, llamado a partir de ahora "polímero secuenciado", de estructura particular tal y como se describe a continuación.

[0193] Por polímero "secuenciado", se entiende un polímero que comprende al menos 2 secuencias distintas, preferiblemente al menos 3 secuencias distintas.

15 [0194] El polímero es un polímero con una estructura lineal. Por oposición, un polímero de estructura no lineal es, por ejemplo, un polímero con una estructura ramificada, en estrella, injertada u otro.

20 [0195] Ventajosamente, el polímero secuenciado puede estar exento de estireno. Por "polímero exento de estireno", se refiere a un polímero que contiene menos de 10 % en peso, con respecto al peso total del polímero, preferiblemente menos de 5 % en peso, mejor menos de 2 % en peso, mejor menos de 1 % en peso, incluso que no contiene, monómero estirénico como el estireno, los derivados de estireno tales como el metilestireno, el cloroestireno o el clorometilestireno.

25 [0196] De manera particular, el polímero secuenciado comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia que tienen temperaturas de transición vítrea (T<sub>g</sub>) diferentes, dichas primera y segunda secuencias están conectadas 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.

30 [0197] Por "al menos" una secuencia, se entiende una o varias secuencias.

[0198] La secuencia intermedia es una secuencia que comprende al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia del polímero permite "contabilizar" estas secuencias.

35 [0199] Cabe precisar que en lo anterior y en lo siguiente los términos "primera" y "segunda" secuencias no condicionan en modo alguno el orden de dichas secuencias (o bloques) en la estructura del polímero secuenciado.

[0200] Ventajosamente, los primera y segunda secuencias y el polímero secuenciado son incompatibles entre sí.

40 [0201] Por "secuencias incompatibles entre sí", se entiende que la mezcla formada del polímero correspondiente a la primera secuencia y del polímero correspondiente a la segunda secuencia, no es mezclable en el líquido orgánico mayoritario en peso de la fase grasa líquida, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (10<sup>5</sup> Pa), para un contenido de mezcla de polímeros superior o igual al 5 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla (polímeros y solvente), entendiéndose que:

- 45
- i) dichos polímeros están presentes en la mezcla en un contenido de modo que la relación ponderal respectiva va de 10/90 a 90/10, y que
  - ii) cada uno de los polímeros correspondientes a la primera y segunda secuencias tiene una masa molecular media (en peso o en número) igual a la del polímero secuenciado +/- 15 %.
- 50

[0202] En caso de que la composición incluya una fase grasa líquida que comprenda una mezcla de líquidos orgánicos, y en la hipótesis de dos o más líquidos orgánicos presentes en proporciones de masa idénticas, dicha mezcla de polímeros no es mezclable en al menos uno de entre ellos.

55 [0203] Por supuesto, en caso de que la fase grasa líquida comprenda un único líquido orgánico, este último es el líquido orgánico mayoritario.

[0204] De manera particular, el polímero secuenciado no comprende átomos de silicio en su esqueleto. Por "esqueleto", se entiende la cadena principal del polímero, por oposición a las cadenas laterales colgantes.

60 [0205] En particular, el polímero secuenciado no es soluble en el agua o en una mezcla de agua y de monoalcoholes inferiores lineales o ramificados que tienen de 2 a 5 átomos de carbono como el etanol, el isopropanol o el n-propanol, sin modificación de pH, con un contenido en materia activa de al menos 1% en peso, a temperatura ambiente (25°C).

65 [0206] En particular, el polímero secuenciado no es un elastómero.

[0207] Por "polímero no elastómero", nos referimos a un polímero que, cuando se somete a una tensión para estirarlo (por ejemplo de 30% con respecto a su longitud inicial), no vuelve a una longitud sensiblemente idéntica a su longitud inicial cuando cesa la tensión.

5 [0208] De manera más específica, por "polímero no elastómero" se designa a un polímero que tiene una recuperación instantánea  $R_i < 50\%$  y una recuperación retardada  $R_{2h} < 70\%$  después de haber sufrido un alargamiento de 30%. Preferiblemente,  $R_i < 30\%$ , y  $R_{2h} < 50$ .

i) Prueba de recuperación

10

[0209] Más precisamente, el carácter no elastomérico del polímero se determina según el protocolo siguiente:

Se prepara una película de polímero mediante el vertido de una solución de polímero en una matriz teflonada, luego se seca durante 7 días en un ambiente controlado a  $23 \pm 5^\circ\text{C}$  y  $50 \pm 10\%$  de humedad relativa.

15

Se obtiene entonces una película de aproximadamente  $100 \mu\text{m}$  de espesor en la cual se recortan muestras rectangulares (por ejemplo de la perforadora) de una anchura de 15 mm y de una longitud de 80 mm.

Se impone a esta muestra un esfuerzo de tracción con ayuda de un aparato comercializado bajo la referencia Zwick, en las mismas condiciones de temperatura y de humedad que para el secado.

20

[0210] Las muestras se estiran a una velocidad de 50 mm/min y la distancia entre las mordazas es de 50 mm, lo que corresponde a la longitud inicial ( $l_0$ ) de la prueba.

[0211] Se determina la recuperación instantánea  $R_i$  de la siguiente manera:

25

- se estira la muestra de 30 % ( $\epsilon_{\text{max}}$ ), es decir aproximadamente 0,3 veces su longitud inicial ( $l_0$ )
- se afloja la tensión imponiendo una velocidad de retorno igual a la velocidad de tracción, es decir 50 mm/min y se mide el alargamiento residual de la muestra en porcentaje, después de retornar a tensión cero ( $\epsilon_i$ ).

30

[0212] La recuperación instantánea en % ( $R_i$ ) se da por la fórmula siguiente:

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

35

[0213] Para determinar la recuperación retardada, se mide el alargamiento residual de la muestra en porcentaje ( $\epsilon_{2h}$ ), 2 horas después del retorno a la tensión nula.

[0214] La recuperación retardada en % ( $R_{2h}$ ) se da por la fórmula siguiente:

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

40

[0215] A título puramente indicativo, un polímero según una forma de realización de la invención posee una recuperación instantánea  $R_i$  de 10% y una recuperación retardada  $R_{2h}$  de 30%.

45

[0216] Ventajosamente, el polímero secuenciado tiene un índice de polidispersidad  $I$  superior a 2, por ejemplo que va de 2 a 9, en particular superior o igual a 2,5, por ejemplo que va de 2,5 a 8, y particularmente superior o igual a 2,8 y particularmente, que va de 2,8 a 6.

50

[0217] El índice de polidispersidad  $I$  del polímero secuenciado es igual a la relación de la masa media en peso  $M_w$  sobre la masa media en número  $M_n$ .

[0218] Se determinan las masas molares medias en peso ( $M_w$ ) y en número ( $M_n$ ) por cromatografía líquida por permeación de gel (solvente THF, curva de calibración establecida con patrones de poliestireno lineal, detector refractométrico).

55

[0219] La masa media en peso ( $M_w$ ) del polímero secuenciado es en particular inferior o igual a 300.000, va por ejemplo de 35.000 a 200.000, y particularmente de 45.000 a 150.000.

60

[0220] La masa media en número ( $M_n$ ) del polímero secuenciado es en particular inferior o igual a 70.000, va por ejemplo de 10.000 a 60.000, y particularmente de 12.000 a 50.000.

[0221] Cada secuencia o bloque del polímero secuenciado deriva de un tipo de monómero o de varios tipos de monómeros diferentes.

65

[0222] Esto significa que cada secuencia puede estar constituida por un homopolímero o un copolímero; este copolímero que constituye la secuencia puede ser a su vez estadístico o alternado.

[0223] Ventajosamente, la secuencia intermedia que comprende al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia del polímero secuenciado es un polímero estadístico.

5

[0224] En particular, la secuencia intermedia deriva esencialmente de monómeros constitutivos de la primera secuencia y de la segunda secuencia.

10

[0225] Por "esencialmente", se entiende al menos 85%, en particular al menos 90%, en particular a 95% y aún más particularmente 100%.

[0226] Ventajosamente, la secuencia intermedia tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$  comprendida entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y segunda secuencias.

15

[0227] Las temperaturas de transición vítrea indicadas de la primera y segunda secuencias pueden ser las  $T_g$  teóricas determinadas a partir de las  $T_g$  teóricas de los monómeros constitutivos de cada una de las secuencias, que se puede hallar en un manual de referencia tal como el Polymer Handbook, 3rd ed, 1989, John Wiley, según la relación siguiente, denominada ley de Fox:

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

20

$\omega_i$  siendo la fracción másico del monómero  $i$  en la secuencia en cuestión y  $T_{g_i}$  siendo la temperatura de transición vítrea del homopolímero del monómero  $i$ .

25

[0228] A menos que se indique lo contrario, las  $T_g$  indicadas para la primera y segunda secuencias de la presente solicitud son las  $T_g$  teóricas.

[0229] La separación entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y de la segunda secuencias es habitualmente superior a 10 °C, en particular superior a 20 °C, y en particular superior a 30 °C.

30

ii) Secuencias del polímero

[0230] En particular, la primera secuencia del polímero secuenciado se puede seleccionar de:

35

- a) una secuencia que tiene una  $T_g$  superior o igual a 40 °C,
- b) una secuencia que tiene una  $T_g$  inferior o igual a 20 °C,
- c) una secuencia que tiene una  $T_g$  comprendida entre 20 y 40 °C,

y la segunda secuencia seleccionada de una categoría a), b) o c) diferente de la primera secuencia.

40

[0231] Se pretende designar en la presente invención, por la expresión "comprendido entre... y...", un intervalo de valores cuyos límites mencionados están excluidos, y "de... a..." y "que va de... a...", un intervalo de valores cuyos límites están incluidos.

45

a) Secuencia con una  $T_g$  superior o igual a 40 °C

[0232] La secuencia que tiene una  $T_g$  superior o igual a 40 °C tiene por ejemplo una  $T_g$  que va de 40 a 150 °C, en particular superior o igual a 50 °C, que va por ejemplo de 50 °C a 120 °C, y en particular superior o igual a 60 °C, que va por ejemplo de 60 °C a 120 °C.

50

[0233] La secuencia que tiene una  $T_g$  superior o igual a 40°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

[0234] En caso de que esta secuencia sea un homopolímero, se deriva de monómeros, que son de manera que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen temperaturas de transición vítrea superiores o iguales a 40 °C. Esta primera secuencia puede ser un homopolímero, constituido por un solo tipo de monómero (cuya  $T_g$  del homopolímero correspondiente es superior o igual a 40 °C).

55

[0235] En caso de que la primera secuencia sea un copolímero, se puede derivar en totalidad o en parte de un o de varios monómeros, cuya naturaleza y concentración se seleccione de manera que la  $T_g$  del copolímero resultante sea superior o igual a 40°C. El copolímero puede por ejemplo comprender:

60

- monómeros que son de manera que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tengan las  $T_g$  superiores o iguales a 40 °C, por ejemplo una  $T_g$  que va de 40 a 150 °C, en particular superior o igual a 50 °C,



- uno o varios monómeros cuyo homopolímero correspondiente tenga una Tg inferior o igual a 20 °C, por ejemplo una Tg que va de -100 °C a 20 °C, en particular inferior a 15 °C, particularmente que va de -80 °C a 15 °C y en particular inferior a 10 °C, por ejemplo que va de -50 °C a 0 °C y
- uno o varios monómeros cuyo homopolímero correspondiente tenga una Tg superior a 20 °C, tales como los monómeros que tienen una Tg superior o igual a 40 °C, por ejemplo una Tg que va de 40 a 150 °C, en particular superior o igual a 50 °C, que va por ejemplo de 50 °C a 120 °C, y en particular superior o igual a 60 °C, que va por ejemplo de 60 °C a 120 °C y/o el monómero que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40 °C, tales como los descritos anteriormente.

[0244] En particular, la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20 °C es un homopolímero.

[0245] Los monómeros cuyo homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20 °C son, preferiblemente, elegidos entre los monómeros siguientes, o monómeros principales:

- los acrilatos de la fórmula (XV):



R3 representa un grupo alquilo no sustituido C1 a C12, lineal o ramificado, donde se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos seleccionados de O, N, S,

- los metacrilatos de la fórmula (XVI):



R4 representa un grupo alquilo no sustituido C6 a C12 lineal o ramificado, donde se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos elegidos entre O, N y S;

- los ésteres de vinilo de la fórmula (XVII):



donde R5 representa un grupo alquilo C4 a C12 lineal o ramificado;

- los éteres de alcohol vinílico y de alcohol C4 a C12,
- los N-alquilo C4 a C12 acrilamidas, tales como el N-octilacrilamida,
- y sus mezclas.

[0246] Los monómeros principales particularmente preferidos para la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20 °C son los acrilatos de alquilos cuya cadena alquilo comprende de 1 a 10 átomos de carbono, tales como el acrilato de metilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de etilo-2 hexilo y sus mezclas.

c) Secuencia con una Tg comprendida entre 20 y 40°C

[0247] La secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40 °C puede ser un homopolímero o un copolímero.

[0248] En caso de que esta secuencia sea un homopolímero, se deriva de monómeros (o monómeros principales), que son de manera que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen temperaturas de transición vítrea comprendidas entre 20 y 40 °C. Esta primera secuencia puede ser un homopolímero, constituido por un solo tipo de monómero (cuya Tg del homopolímero correspondiente va de 20 °C a 40 °C).

[0249] Los monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 20 y 40 °C se seleccionan, preferiblemente, del metacrilato de n-butilo, el acrilato de ciclodecilo, el acrilato de neopentilo, la isodecilacrilamida y sus mezclas.

[0250] En caso de que la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C sea un copolímero, deriva en su totalidad o en parte de uno o de varios monómeros (o monómeros principales), cuya naturaleza y concentración se selecciona de tal manera que la Tg del copolímero resultante esté comprendida entre 20 y 40 °C.

[0251] Ventajosamente, la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40 °C es un copolímero derivado en su totalidad o en parte:

- de monómeros principales cuyo homopolímero correspondiente tiene una Tg superior o igual a 40 °C, por ejemplo una Tg que va de 40 °C a 150 °C, en particular superior o igual a 50 °C, que va por ejemplo de 50 a 120 °C, y mejor superior o igual a 60 °C, que va por ejemplo de 60 °C a 120 °C, tales como los descritos anteriormente, y/o

- de monómeros principales cuyo homopolímero correspondiente tiene una Tg inferior o igual a 20 °C, por ejemplo una Tg que va de -100 a 20 °C, en particular inferior o igual a 15 °C, particularmente que va de -80 °C a 15 °C y en particular inferior o igual a 10 °C, por ejemplo que va de -50 °C a 0 °C, tales como los descritos anteriormente, dichos monómeros se seleccionan de tal manera que la Tg del copolímero que forma la primera secuencia esté comprendida entre 20 y 40 °C.

[0252] Tales monómeros principales se seleccionan por ejemplo del metacrilato de metilo, el acrilato y el metacrilato de isobornilo, el acrilato de butilo, el acrilato de etilo-2 hexilo y sus mezclas.

[0253] De una forma más particular, la proporción de la segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20 °C va de 10 a 85 % en peso del polímero, mejor de 20 a 70 % y aún mejor de 20 a 50 %.

[0254] Cada una de las secuencias puede sin embargo contener en proporción minoritaria al menos un monómero constitutivo de la otra secuencia.

[0255] Así, la primera secuencia puede contener al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia y viceversa.

[0256] Cada una de lo primera y/o segunda secuencias del polímero secuenciado puede(n) comprender, además de los monómeros indicados anteriormente, uno o varios de otros monómeros denominados monómeros adicionales, diferentes de los monómeros principales citados previamente.

[0257] La naturaleza y cantidad de este o estos monómeros adicionales se selecciona de tal manera que la secuencia en la que ellos se encuentran tenga la temperatura de transición vítrea deseada.

iii) Monómero adicional

[0258] Este monómero adicional se selecciona por ejemplo de:

- los monómeros hidrófilos tales como:
  - los monómeros de insaturación(es) etilénica(s) que comprende(n) al menos una función de ácido carboxílico o sulfónico como por ejemplo:
    - el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido acrilamidopropanosulfónico, el ácido vinilbenzoico, el ácido vinilfosfórico y las sales de éstos,
  - los monómeros de insaturación(es) etilénica(s) que comprende(n) al menos una función de amina terciaria como:
    - la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, el metacrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dietilaminoetilo, el dimetilaminopropil metacrilamida y las sales de éstos,
    - los metacrilatos de la fórmula (XVIII):



en la cual R<sub>6</sub> representa un grupo alquilo lineal o ramificado, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, dicho grupo alquilo es sustituido por uno o varios sustituyentes seleccionados de los grupos hidroxilo (como el metacrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo) y átomos de halógenos (Cl, Br, I, F), tales como el metacrilato de trifluoroetilo,

- los metacrilatos de la fórmula (XIX):



en la cual R<sub>9</sub> representa un grupo alquilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> lineal o ramificado, en el que se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos seleccionados de O, N y S, dicho grupo alquilo es sustituido por uno o varios sustituyentes seleccionados de los grupos hidroxilo y átomos de halógenos (Cl, Br, I, F);

- los acrilatos de la fórmula (XX):



en la cual R<sub>10</sub> representa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> lineal o ramificado sustituido por uno o varios sustituyentes elegidos entre los grupos hidroxilo y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F), tales como el acrilato de 2-

hidroxipropilo y el acrilato de 2-hidroxietilo, o R<sub>10</sub> representa un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>-O-POE (polioxietileno) con repetición del motivo de oxietileno de 5 a 30 veces, por ejemplo metoxi-POE, o R<sub>8</sub> representa una agrupación de polioxietileno que comprende de 5 a 30 motivos de óxido de etileno.

- 5
- los monómeros de insaturación etilénica que comprenden uno o varios átomos de silicio tales como el metacriloxipropil trimetoxi silano, el metacriloxipropil tris (trimetilsiloxi) silano,
  - y sus mezclas.

10 [0259] Los monómeros adicionales particularmente preferidos son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el metacrilato de trifluoroetilo y sus mezclas.

[0260] Según una forma particular de realización, el polímero secuenciado es un polímero no siliconado, es decir, un polímero exento de átomo de silicio.

15 [0261] Este o estos monómeros adicionales representan habitualmente una cantidad inferior o igual a 30% en peso, por ejemplo de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 5 a 20% en peso y, más preferiblemente, de 7 a 15% en peso del peso total de la primera y/o segunda secuencias.

20 [0262] En particular, cada una de la primera y segunda secuencias comprende al menos un monómero seleccionado de ésteres de ácido (met)acrílico, y eventualmente al menos un monómero seleccionado de ácido (met)acrílico, y sus mezclas.

25 [0263] Ventajosamente, cada una de la primera y segunda secuencias del polímero secuenciado deriva en su totalidad de al menos un monómero seleccionado de ácido acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico, y eventualmente de al menos un monómero seleccionado de ácido (met)acrílico y sus mezclas.

iv) Procedimiento de obtención

30 [0264] El polímero secuenciado se puede obtener por polimerización radicalaria en solución según el método de preparación siguiente:

- 35
- una parte del solvente de polimerización se introduce en un reactor adaptado y se calienta hasta alcanzar la temperatura adecuada para la polimerización (normalmente entre 60 y 120 °C),
  - una vez que se ha alcanzado esta temperatura, los monómeros constitutivos de la primera secuencia se introducen en presencia de una parte del iniciador de polimerización,
  - después de un tiempo T correspondiente a unos índices de conversión máxima de 90%, los monómeros constitutivos de la segunda secuencia y la otra parte del iniciador se introducen,
  - se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T' (que va de 3 a 6 h) después del cual la mezcla se lleva de nuevo a temperatura ambiente,
  - 40 - se obtiene el polímero en solución en el solvente de polimerización.

45 [0265] Por solvente de polimerización, se entiende un solvente o una mezcla de solventes. El solvente de polimerización se puede seleccionar particularmente de acetato de etilo, acetato de butilo, alcoholes tales como isopropanol, etanol, alcanos alifáticos tales como isododecano y sus mezclas. De manera particular, el solvente de polimerización es una mezcla de acetato de butilo e isopropanol o isododecano.

50 [0266] Según una forma particular de realización, el polímero secuenciado comprende una primera secuencia que tiene una T<sub>g</sub> superior o igual a 40 °C, tal y como la descrita anteriormente en a) y una segunda secuencia que tiene una T<sub>g</sub> inferior o igual a 20 °C, tal y como la descrita anteriormente en b).

[0267] En particular, la primera secuencia que tiene una T<sub>g</sub> superior o igual a 40 °C es un copolímero derivado de monómeros que son de modo que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40 °C, tales como los monómeros descritos anteriormente.

55 [0268] Ventajosamente, la segunda secuencia que tiene una T<sub>g</sub> inferior o igual a 20 °C es un homopolímero resultante de monómeros que de modo que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, tales como los monómeros descritos anteriormente.

60 [0269] En particular, la proporción de la secuencia que tiene una T<sub>g</sub> superior o igual a 40 °C va de 20 a 90 % en peso del polímero, mejor de 30 a 80 % y aún mejor de 50 a 70%.

[0270] En particular, la proporción de la secuencia que tiene una T<sub>g</sub> inferior o igual a 20 °C va de 5 a 75 % en peso del polímero, preferiblemente de 15 a 50 % y mejor de 25 a 45 %.

65 [0271] Ventajosamente, el polímero secuenciado puede comprender:

- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40 °C, por ejemplo que va de 85 a 115 °C, que es un copolímero acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo,
- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20 °C, por ejemplo que va de -85 a -55 °C, que es un homopolímero de acrilato de etilo-2 hexilo y
- una secuencia intermedia que es un copolímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de etilo-2 hexilo.

5

10

[0272] Según otra forma de realización, el polímero secuenciado comprende una primera secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre 20 y 40 °C, conforme a las secuencias descritas c) y una segunda secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, tal y como se ha descrito anteriormente en b) o una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40 °C, tal y como se ha descrito anteriormente.

15

[0273] En particular, la proporción de la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40 °C va de 10 a 85 % en peso del polímero, en particular de 30 a 80 % y aún mejor de 50 a 70 %.

20

[0274] Cuando la segunda secuencia es una secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40 °C, está presente en particular en una proporción que va de 10 a 85 % en peso del polímero, en particular de 20 a 70 % y particularmente de 30 a 70 %.

25

[0275] Cuando la segunda secuencia es una secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20 °C, está presente en particular en una proporción que va de 10 a 85 % en peso del polímero, en particular de 20 a 70 % y particularmente de 20 a 50 %.

30

[0276] En particular, la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40 °C es un copolímero resultante de monómeros que son de modo que el homopolímero correspondiente tiene una Tg superior o igual a 40 °C y de monómeros que son de manera que el homopolímero correspondiente tiene una Tg inferior o igual a 20 °C.

[0277] Ventajosamente, la segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20 °C o que tiene una Tg superior o igual a 40 °C es un homopolímero.

[0278] Según una primera variante, el polímero secuenciado comprende:

35

- una primera secuencia de Tg comprendida entre 20 y 40 °C, por ejemplo que tiene una Tg de 21 a 39 °C, que es un copolímero que comprende acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/ acrilato de etilo-2 hexilo,
- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20 °C, por ejemplo que va de -65 a -35 °C, que es un homopolímero de metacrilato de metilo y
- una secuencia intermedia que es un copolímero estadístico de acrilato de isobornilo /metacrilato de isobutilo/ acrilato de etilo-2 hexilo.

40

[0279] Según otra variante, el polímero secuenciado puede comprender:

45

- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40 °C, por ejemplo que va de 85 a 115 °C, que es un copolímero de metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo,
- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20 °C, por ejemplo que va de -35 a -5 °C, que es un homopolímero de acrilato de isobutilo y
- una secuencia intermedia que es un copolímero estadístico metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo.

50

[0280] Según otra variante más, el polímero secuenciado puede comprender:

55

- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40 °C, por ejemplo que va de 60 a 90 °C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo,
- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20 °C, por ejemplo que va de -35 a -5 °C, que es un homopolímero de acrilato de isobutilo y
- una secuencia intermedia que es un copolímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo.

60

[0281] g) los productos de reacción entre un derivado de sílice y un polidiorganosiloxano que porta los grupos terminales silanol, tales como los descritos en las patentes US 5 162 410, US 330 747 y US 5 451 610 cuyo contenido se incorpora en la presente solicitud por referencia. Tales productos son particularmente los comercializados bajo la referencia Bio-PSA por DOW Corning, por ejemplo el producto de esta gama con la referencia 7-4405.

65

[0282] Según la invención, el polímero filmógeno puede ser un sólido insoluble en la fase grasa de la composición a una temperatura ambiente, por ejemplo, de aproximadamente 25 °C. El polímero es igualmente insoluble en la fase grasa a

su temperatura de reblandecimiento, al contrario que una cera incluso de origen polimérico que es soluble en la fase orgánica líquida (o fase grasa) a su temperatura de fusión. En este sentido, el polímero no es una cera.

#### 1) Polímeros

5

[0283] La composición según la invención comprende ventajosamente al menos una dispersión estable de partículas de polímero esencialmente esféricas de uno o varios polímeros, en una fase grasa fisiológicamente aceptable.

10

[0284] Estas dispersiones se pueden presentar particularmente en forma de nanopartículas de polímeros en dispersión estable en dicha fase orgánica líquida. Las nanopartículas son preferiblemente de un tamaño medio comprendido entre 5 y 800 nm, y mejor entre 50 y 500 nm. Sin embargo es posible obtener tamaños de partículas de polímero que van hasta 1  $\mu\text{m}$ .

15

[0285] En particular, las partículas de polímeros en dispersión son insolubles en los alcoholes hidrosolubles tales como, por ejemplo, el etanol.

20

[0286] Los polímeros en dispersión utilizables en la composición de la invención tienen preferiblemente un peso molecular del orden de 2.000 a 10.000.000 g/mol, y una Tg de - 100°C a 300°C y mejor de -50° a 100°C, preferiblemente de -10°C a 50°C.

25

[0287] Es posible utilizar polímeros filmógenos, preferiblemente que tienen una Tg baja, inferior o igual a la temperatura de la piel y particularmente inferior o igual a 40°C.

[0288] Entre los polímeros filmógenos, se pueden citar los homopolímeros o los copolímeros des radicalarios, acrílicos o vinílicos, de preferencia que tienen una Tg inferior o igual a 40°C y particularmente que va de - 10° a 30°C, utilizados solo o en mezcla.

30

[0289] Por polímero radicalario, se refiere a un polímero obtenido por polimerización de monómeros de insaturación particularmente etilénica, cada monómero pudiendo homopolimerizarse (al contrario que los policondensados). Los polímeros radicalarios pueden ser particularmente polímeros, o copolímeros, vinílicos, particularmente polímeros acrílicos.

35

[0290] Los polímeros acrílicos pueden derivar de la polimerización de monómeros de insaturación etilénica que tienen al menos una agrupación de ácido y/o los ésteres de estos monómeros de ácidos y/o las amidas de estos ácidos.

[0291] Como monómero portador de agrupación de ácido, se pueden utilizar los ácidos carboxílicos insaturados  $\alpha,\beta$ -etilénicos tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el ácido maleico, el ácido itacónico. Se utiliza en particular el ácido (met)acrílico y el ácido crotónico, y más preferiblemente el ácido (met)acrílico.

40

[0292] Los ésteres de monómeros de ácidos se seleccionan ventajosamente de los ésteres del ácido (met)acrílico (también llamado los (met)acrilatos), como los (met)acrilatos de alquilo, en particular de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, los (met)acrilatos de arilo, en particular de arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, los (met)acrilatos de hidroxialquilo, en particular de hidroxialquilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Como (met)acrilatos de alquilo, se pueden citar el (met)acrilato de metilo, de etilo, de butilo, de isobutilo, de etilo-2 hexilo y de laurilo. Como (met)acrilatos de hidroxialquilo, se pueden citar el (met)acrilato de hidroxietilo, el (met)acrilato de 2-hidroxipropilo. Como (met)acrilatos de arilo, se pueden citar el acrilato de bencilo o de fenilo.

45

[0293] Los ésteres del ácido (met)acrílico que convienen particularmente para las composiciones cosméticas según la invención son los (met)acrilatos de alquilo.

50

[0294] Como polímero radicalario, se utilizan en particular los copolímeros de ácido (met)acrílico y de (met)acrilato de alquilo, particularmente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. De una forma más particular, se pueden utilizar los acrilatos de metilo eventualmente copolimerizados con ácido acrílico.

55

[0295] Como amidas de los monómeros de ácidos, se puede citar las (met)acrilamidas, y particularmente las N-alquil (met)acrilamidas, en particular de alquilo C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> tales como la N-etil acrilamida, la N-t-butil acrilamida, la N-octil acrilamida, las N-dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (met)acrilamidas.

60

[0296] Los polímeros acrílicos pueden igualmente derivar de la polimerización de monómeros de insaturación etilénica que tienen al menos un grupo amina, en forma libre o parcialmente o totalmente neutralizada, o también parcialmente o totalmente cuaternizada. Tales monómeros pueden ser por ejemplo el (met)acrilato de dimetilaminoetilo, la metacrilamida de dimetilaminoetilo, la vinilamina, la vinilpiridina, el cloruro de dialildimetilamonio.

65

[0297] Los polímeros vinílicos pueden igualmente derivar de la homopolimerización o de la copolimerización de al menos un monómero seleccionado de los ésteres vinílicos y los monómeros estirénicos. En particular, estos monómeros se pueden polimerizar con monómeros de ácidos y/o sus ésteres y/o sus amidas, tales como los mencionados

previamente. Como ejemplo de ésteres vinílicos, se pueden citar el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el neodecanoato de vinilo, el pivalato de vinilo, el benzoato de vinilo y el t-butil benzoato de vinilo. Como monómeros estirénicos, se puede citar el estireno y el alfa-metil estireno.

5 [0298] La lista de los monómeros dada no es limitativa y es posible utilizar cualquier monómero conocido por el experto en la materia que entre en las categorías de monómeros acrílicos y vinílicos (incluidos los monómeros modificados por una cadena siliconada).

[0299] Como otros monómeros vinílicos utilizables, se puede citar también:

10

- la N-vinilpirrolidona, la vinilcaprolactama, los vinil N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) pirroles, los vinil-oxazoles, los vinil-tiazoles, las vinilpirimidinas, los vinilimidazoles,
- las olefinas tales como el etileno, el propileno, el butileno, el isopropeno, el butadieno.

15 [0300] El polímero vinílico se puede reticular con ayuda de uno o varios monómeros bifuncionales, particularmente que comprendan al menos dos insaturaciones etilénicas, como el dimetacrilato de etilenglicol o el ftalato de dialilo.

[0301] De manera no limitativa, los polímeros en dispersión de la invención se pueden seleccionar de los polímeros o copolímeros siguientes: poliuretanos, poliuretanos-acrílicos, poliureas, poliurea-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos, poliésteres, poliésteres amidas, alquidas; polímeros o copolímeros acrílicos y/o vinílicos; copolímeros acrílicos-silicona; poliacrilamidas; polímeros siliconados como los poliuretanos o acrílicos siliconados, polímeros fluorados y sus mezclas.

20 [0302] El o los polímeros en dispersión en la fase grasa pueden representar en materia seca de 5 a 40% del peso de la composición, preferiblemente de 5 a 35 % y mejor de 8 a 30%.

## 2) Estabilizador

[0303] Según un modo de realización, las partículas de polímero en dispersión se estabilizan en superficie por un estabilizador sólido a la temperatura ambiente. En tal caso, la cantidad de materia seca de la dispersión representa la cantidad total de polímero + estabilizador, sabiendo que la cantidad de polímero no puede ser inferior a 5%.

[0304] Las partículas de polímero son en particular estabilizadas en superficie gracias a un estabilizador, que puede ser un polímero secuenciado, un polímero injertado, y/o un polímero estadístico, solo o en mezcla. La estabilización se puede realizar por cualquier medio conocido, y en particular por adición directa del polímero estabilizador en el momento de la polimerización.

[0305] El estabilizador puede estar igualmente presente en la mezcla antes de la polimerización del polímero. Sin embargo, también es posible añadirlo de manera continua, particularmente cuando se agregan igualmente los monómeros de manera continua.

[0306] Se puede utilizar 2-30% en peso de estabilizador con respecto a la mezcla inicial de monómeros, y preferiblemente 5-20% en peso.

[0307] Cuando se utiliza un polímero injertado y/o secuenciado como estabilizador, se elige el solvente de síntesis de tal manera que al menos una parte de los injertos o secuencias de dicho polímero-estabilizador sea soluble en dicho solvente, la otra parte de los injertos o secuencias no es soluble. El polímero-estabilizador utilizado en el momento de la polimerización debe ser soluble, o dispersable, en el solvente de síntesis. Además, se elige preferiblemente un estabilizador cuyas secuencias o injertos insolubles presenten una cierta afinidad con el polímero formado en el momento de la polimerización.

[0308] Entre los polímeros injertados, se pueden citar los polímeros siliconados injertados con una cadena hidrocarbonada; los polímeros hidrocarbonados injertados con una cadena siliconada.

[0309] Así se pueden utilizar los copolímeros de bloque injertados o secuenciados que comprendan al menos un bloque de tipo poliorganosiloxano y al menos un bloque de un polímero radicalario, como los copolímeros injertados de tipo acrílico/silicona que se pueden emplear particularmente cuando el medio no acuoso es siliconado.

[0310] Se pueden también utilizar los copolímeros de bloque injertados o secuenciados que comprendan al menos un bloque de tipo poliorganosiloxano y al menos un poliéter. El bloque poliorganopolisiloxano puede ser particularmente un polidimetilsiloxano o también un poli alquil(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>) metil siloxano; el bloque poliéter puede ser un poli alquileno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, en particular polioxietileno y/o polioxipropileno. En particular, se pueden utilizar dimeticonas copoliol o alquil (C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>) dimeticonas copoliol tales como las vendidas con el nombre "DOW CORNING 3225C" por la empresa DOW CORNING, las lauril meticonas tales como las vendida con el nombre "DOW CORNING Q2-5200" par la empresa DOW CORNING.

65

[0311] Como copolímeros de bloque injertados o secuenciados, se pueden citar también aquellos que comprenden al menos un bloque derivado de la polimerización de al menos un monómero etilénico, de uno o varios enlaces etilénicos eventualmente conjugados, como el etileno o los dienos tales como el butadieno y el isopropeno, y de al menos un bloque de un polímero vinílico y mejor estirénico. Cuando el monómero etilénico incluye varios enlaces etilénicos eventualmente conjugados, las insaturaciones etilénicas residuales después de la polimerización son habitualmente hidrogenadas. Así, de manera conocida, la polimerización del isopropeno lleva, después de la hidrogenación, a la formación del bloque etileno-propileno, y la polimerización de butadieno lleva, después de la hidrogenación, a la formación del bloque etileno-butileno. Entre estos polímeros, se pueden citar los copolímeros secuenciados, particularmente de tipo "dibloque" o "tribloque" del tipo poliestireno/poliisopreno (SI), poliestireno/polibutadieno (SB) tales como los vendidos bajo el nombre de "LUVITOL HSB" por BASF, el tipo poliestireno/copoli(etileno-propileno) (SEP) tales como los vendidos bajo el nombre de "KRATON" por SHELL CHEMICAL Co o incluso del tipo poliestireno/copoli(etileno-butileno) (SEB). En particular, se pueden utilizar el KRATON G1650 (SEBS), el KRATON G1651 (SEBS), el KRATON G1652 (SEBS), el KRATON G1657X (SEBS), el KRATON G1701X (SEP), el KRATON G1702X (SEP), el KRATON G1726X (SEB), el KRATON D-1101 (SBS), el KRATON D-1102 (SBS), el KRATON D-1107 (SIS). Los polímeros se denominan habitualmente copolímeros de dienos hidrogenados o no.

[0312] Se puede también utilizar GELLED PERMETHYL 99A-750, 99A-753-59 y 99A-753-58 (mezcla de tribloque y de polímero en estrella), VERSAGEL 5960 de PENRECO (tribloque + polímero en estrella); OS129880; OS129881 y OS84383 de LUBRIZOL (copolímero estireno/metacrilato).

[0313] Como copolímeros de bloque injertados o secuenciados que comprenden al menos un bloque derivado de la polimerización de al menos un monómero etilénico de uno o varios enlaces etilénicos y de al menos un bloque de un polímero acrílico, se pueden citar los copolímeros bi- o triseuenciados poli(metilacrilato de metilo)/poliisobutileno o los copolímeros injertados de esqueleto poli(metilacrilato de metilo) y de injertos poliisobutileno.

[0314] Como copolímeros de bloque injertados o secuenciados que comprenden al menos un bloque derivado de la polimerización de al menos un monómero etilénico de uno o varios enlaces etilénicos y de al menos un bloque de un poliéter tal como un polilquileno C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> (polietilenado y/o polioxipropilenado particularmente), se pueden citar los copolímeros bi- o triseuenciados polioxietileno/polibutadieno o polioxietileno/poliisobutileno.

[0315] Cuando se utiliza un polímero estadístico como estabilizador, se elige de modo que posea una cantidad suficiente de agrupamientos que lo hagan soluble en el solvente de síntesis en cuestión.

[0316] Se pueden de este modo emplear copolímeros a base de acrilatos o de metacrilatos de alquilo derivados de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y de acrilatos o de metacrilatos de alquilo derivados de alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>. Se puede en particular citar el copolímero de metacrilato de estearilo/metacrilato de metilo.

[0317] Cuando el solvente de síntesis del polímero es apolar, es ventajoso elegir como estabilizador un polímero que aporte una cobertura de las partículas lo más completa posible, varias cadenas de polímeros-estabilizadores se absorben entonces sobre una partícula de polímero obtenida por polimerización.

[0318] En este caso, se prefiere entonces utilizar como estabilizador, bien un polímero injertado, bien un polímero secuenciado, de manera que se tenga una mejor actividad interfacial. En efecto, las secuencias o injertos insolubles en el solvente de síntesis aportan una cobertura más voluminosa en la superficie de las partículas.

[0319] Cuando el solvente de síntesis comprende al menos un aceite de silicona, el agente estabilizador se selecciona preferiblemente del grupo formado por los copolímeros de bloques injertados o secuenciados que comprendan al menos un bloque de tipo poliorganosiloxano y al menos un bloque de un polímero radicalario o de un poliéter o de un poliéster como los bloques polioxipropilenado y/o oxietilenado.

[0320] Cuando el solvente de síntesis no comprende aceite de silicona, el agente estabilizador se selecciona preferiblemente del grupo constituido por:

- a) los copolímeros de bloques injertados o secuenciados que comprenden al menos un bloque de tipo poliorganosiloxano y al menos un bloque de un polímero radicalario o de un poliéter o de un poliéster,
- b) los copolímeros de acrilatos o de metacrilatos de alquilo derivados de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y de acrilatos o de metacrilatos de alquilo derivados de alcoholes C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>,
- c) los copolímeros de bloque injertados o secuenciados que comprenden al menos un bloque derivado de la polimerización de al menos un monómero etilénico, de enlaces etilénicos conjugados, y al menos un bloque de un polímero vinílico o acrílico o de un poliéter o de un poliéster, o sus mezclas.

[0321] Preferiblemente, se utilizan polímeros dibloque como agente estabilizador.

[0322] El polímero filmógeno liposoluble o en dispersión en una fase grasa se puede utilizar igualmente en una cantidad que va de 0,01% a 20% (de materia activa) con respecto al peso total de la composición, como por ejemplo de 1% a 10%, en su caso.

## I. Filmógeno dispersable en una fase acuosa de la composición

[0323] Según otra forma de realización, el polímero filmógeno se puede seleccionar de las dispersiones acuosas de partículas de polímeros, en caso de que la composición según la invención comprenda una fase acuosa.

[0324] La dispersión acuosa que comprende uno o varios polímeros filmógenos puede ser preparada por el experto en la técnica en base a sus conocimientos generales, en particular por una polimerización en emulsión o por una puesta en dispersión del polímero previamente formado.

[0325] Entre los polímeros filmógenos que se pueden utilizar en la composición según la presente invención, se pueden citar los polímeros sintéticos del tipo policondensado o del tipo radical, los polímeros de origen natural, y las mezclas de éstos.

## 1) Policondensados

[0326] Entre los policondensados, se pueden igualmente citar los poliuretanos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros, los poliuretano-acrílicos, los poliuretanos-polivinilpirrolidonas, los poliéster-poliuretanos, los poliéter-poliuretanos, las poliureas, los poliurea/poliuretanos y sus mezclas.

[0327] Los poliuretanos pueden ser por ejemplo un copolímero de poliuretano alifático, cicloalifático o aromático, de poliurea/poliuretano o de poliurea que comprende, solo o como mezcla:

- al menos una secuencia de origen poliéster lineal o ramificado, alifático y/o cicloalifático y/o aromático, y/o
- al menos una secuencia de origen poliéter alifático y/o cicloalifático y/o aromático, y/o
- al menos una secuencia siliconada, sustituida o no sustituida, ramificada o no ramificada, por ejemplo de polidimetilsiloxano o de polimetilfenilsiloxano, y/o
- al menos una secuencia que comprende agrupamientos fluorados.

[0328] Los poliuretanos tales como los definidos en la invención se pueden obtener igualmente a partir de poliésteres ramificados o no ramificados o a partir de alquidas que incluyen móviles hidrogenados que son modificados a través de una poliadición con un diisocianato y un compuesto correactivo bifuncional orgánico (por ejemplo dihidro, diamino o hidrox-amino), que comprende además bien una agrupación de carboxilato o ácido carboxílico, sea una agrupación de sulfonato o ácido sulfónico, incluso una agrupación de amina terciaria neutralizable o una agrupación de amonio cuaternario.

[0329] Se pueden igualmente citar los poliésteres, las poliesteramidas, los poliésteres de cadena grasa, las poliamidas y las resinas de epoxiéster.

[0330] Los poliésteres se pueden obtener de manera conocida mediante la policondensación de diácidos alifáticos o aromáticos con dioles alifáticos o aromáticos o con polioles. El ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico o el ácido sebácico se pueden utilizar como diácidos alifáticos. El ácido tereftálico o el ácido isoftálico, incluso un derivado como el anhídrido ftálico, se pueden utilizar como diácidos aromáticos. El etilenglicol, el propilenglicol, el dietilenglicol, el neopentil glicol, el ciclohexanodimetanol y el 4,4-N-(1-metilpropilideno)bisfenol, se pueden utilizar como dioles alifáticos. El glicerol, el pentaeritritol, el sorbitol y el trimetilopropano se pueden utilizar como polioles.

[0331] Las poliesteramidas se pueden obtener de forma análoga a los poliésteres, mediante la policondensación de diácidos con diaminas o aminoalcoholes. La etilendiamina, la hexametilenodiamina, y la meta o para-fenilenodiamina se pueden utilizar como diamina. La monoetanolamina se puede utilizar como aminoalcohol.

[0332] Como monómero que porta una agrupación aniónica que se puede utilizar durante la policondensación, se pueden citar por ejemplo, el ácido dimetilolpropiónico, el ácido trimelítico o un derivado tal como el anhídrido trimelítico, la sal de sodio del ácido 3-sulfopentandiol y la sal de sodio del ácido 5-sulfo-1,3-bencenodicarboxílico. Los poliésteres que tienen una cadena grasa se pueden obtener por medio del uso de dioles que tienen una cadena grasa en el momento de la policondensación. Las resinas de epoxiéster se pueden obtener por la policondensación de ácidos grasos con un condensado en las extremidades  $\alpha, \omega$ -diepoxi.

[0333] Los polímeros radicalarios pueden ser en particular polímeros o copolímeros acrílicos y/o vinílicos. Los polímeros de radical aniónico son preferidos. Como monómero que porta una agrupación aniónica que se puede utilizar en el momento de la polimerización radicalaria, se pueden citar el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el anhídrido maleico y el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

[0334] Los polímeros acrílicos pueden derivar de la copolimerización de monómeros seleccionados de los ésteres y/o las amidas del ácido acrílico o del ácido metacrílico. Como ejemplos de monómeros del tipo éster, se pueden citar el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de butilo, el metacrilato de isobutilo, el metacrilato de 2-

etilhexilo y el metacrilato de laurilo. Como ejemplos de monómeros del tipo amida, se pueden citar la N-t-butilacrilamida y la N-t-octilacrilamida.

5 [0335] Se utilizan en particular los polímeros acrílicos obtenidos por la copolimerización de monómeros de insaturación etilénica que contienen agrupamientos hidrófilos, preferentemente de naturaleza no iónica, tales como el acrilato de hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de hidroxietilo y el metacrilato de 2-hidroxipropilo.

10 [0336] Los polímeros vinílicos pueden derivar de la homopolimerización o de la copolimerización de monómeros seleccionados de los ésteres vinílicos, el estireno o el butadieno. Como ejemplos de ésteres vinílicos, se pueden citar el acetato de vinilo, el neodecanoato de vinilo, el pivalato de vinilo, el benzoato de vinilo y el t-butilbenzoato de vinilo.

[0337] Se pueden igualmente utilizar los copolímeros de acrílico/silicona, incluso los copolímeros de nitrocelulosa/acrílico.

15 2) Polímero tipo radical

[0338] Se pueden igualmente citar los polímeros derivados de la polimerización radicalaria de uno o varios monómeros radicalarios, dentro de y/o parcialmente en la superficie de partículas preexistentes de al menos un polímero seleccionado del grupo constituido por los poliuretanos, las poliureas, los poliésteres, las poliesteramidas y/o las alquidas. Estos polímeros son habitualmente llamados "polímeros híbridos".

[0339] Cuando una dispersión acuosa de partículas de polímeros se utiliza, el contenido de materia seca de dicha dispersión acuosa puede ser del orden de 3 a 60% en peso, y preferentemente de 10 a 50%.

25 [0340] El tamaño partículas de polímeros en dispersión acuosa puede estar comprendido entre 10 y 500 nm, y está comprendido preferentemente entre 20 y 150 nm, permitiendo obtener una película con un brillo notable. Sin embargo, se pueden utilizar tamaños de partículas que van hasta un micrón.

30 [0341] Como dispersión acuosa de polímero filmógeno, se pueden utilizar las dispersiones acrílicas vendidas bajo las denominaciones "NEOCRYL XK-90®", "NEOCRYL A-1070®", "NEOCRYL A-1090®", "NEOCRYL BT-62®", "NEOCRYL A-1079®" y "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 o incluso las dispersiones acuosas de poliuretano vendidas bajo las denominaciones "NEOREZ R-981®" y "NEOREZ R-974®" por la empresa AVECIA-NEORESINS, "AVALURE UR-405®", "AVALURE UR-410®", "AVALURE UR-425®", "AVALURE UR-450®", "SANCURE 875®", "SANCURE 861®", "SANCURE 878®" y "SANCURE 2060®" por la empresa GOODRICH, "IMPRANIL 85®" por la empresa BAYER, "AQUAMERE H-1511®" por la empresa HYDROMER; los sulfopoliésteres vendidos bajo la marca "EASTMAN AQ®" por la empresa EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, las dispersiones vinílicas como "MEXOMERE PAM", las dispersiones acuosas de polivinil acetato como "VINYBRAN®" de la empresa NISSHIN CHEMICAL o las comercializadas por la empresa UNION CARBIDE, las dispersiones acuosas de terpolímero vinil pirrolidona, dimetilaminopropil metacrilamida y cloruro de laurildimetilpropilmetacrilamidoamonio tales como STYLEZE W-d'ISP, la dispersión acuosa de polímeros híbridos poliuretano/poliacrílicos tales como las comercializadas bajo las referencias "HYBRIDUR ®" por la empresa AIR PRODUCTS o "DUROMER ®" de NATIONAL STARCH, las dispersiones tipo núcleo/carcasa: por ejemplo las comercializadas por la empresa ATOFINA bajo la referencia KYNAR (núcleo: fluorado - carcasa: acrílica) o incluso las descritas en el documento US 5 188 899 (núcleo: sílice - carcasa: silicona) y sus mezclas.

[0342] En caso que la composición comprenda una fase acuosa, el polímero filmógeno puede ser un polímero hidrosoluble. El polímero hidrosoluble es por lo tanto solubilizado en la fase acuosa de la composición.

50 [0343] Entre los polímeros filmógenos hidrosolubles, se pueden citar los polímeros catiónicos siguientes:

1) los polímeros o copolímeros acrílicos, tales como los poliacrilatos o los polimetacrilatos; los copolímeros de la familia (1) pueden contener además uno o varios motivos derivados de comonómeros que se pueden seleccionar de la familia de las acrilamidas, las metacrilamidas, los diacetoneacrilamidas, las acrilamidas y las metacrilamidas sustituidas en nitrógeno a través alquilos inferiores, ácidos acrílico o metacrílico o los ésteres de éstos, vinilactamos tales como la vinilpirrolidona o la vinilcaprolactama, los ésteres vinílicos.

Así, entre estos copolímeros de la familia (1), se pueden citar:

- 60 – los copolímeros de acrilamida y de metacrilato de dimetilaminoetil cuaternizados por el sulfato de zinc de dimetilo, o por un halogenuro de dimetilo tal como el comercializado con el nombre HERCOFLOC por la empresa HERCULES,
- el copolímero de acrilamida y de cloruro de metacrililoioxietiltrimetilamonio descrito, por ejemplo, en la solicitud de la patente EP-A-0 809 76 y comercializado con el nombre BINA QUAT P 100 por la empresa CIBA GEIGY,
- 65 – el copolímero de acrilamida y de metosulfato de metacrililoioxietiltrimetilamonio comercializado con el nombre RETEN por la empresa HERCULES,

- los copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo, cuaternizados o no cuaternizados, tales como los productos comercializados con el nombre “GAFQUAT” por la empresa ISP, tales como por ejemplo “GAFQUAT 734” o “GAFQUAT 755”, o los productos designados por “COPOLYMER 845,958 y 937”. Estos polímeros son descritos en detalle en las patentes francesas 2 077 143 y 2 393 573,
- los terpolímeros de metacrilato de dimetil-aminoetilo/vinilcaprolactama/vinilpirrolidona tales como el producto comercializado con el nombre GAFFIX VC 713 por la empresa ISP, y
- el copolímero de vinilpirrolidona/dimetilaminopropil-metacrilamida cuaternizado tal como el producto comercializado con el nombre “GAFQUAT HS 100” por la empresa ISP.

2) los polisacáridos cuaternizados descritos de una forma más particular en las patentes US 3 589 578 y US 4 031 307, tales como las gomas de guar con las agrupaciones de trialkilamonio catiónicas. Tales productos se comercializan en particular bajo las denominaciones comerciales JAGUAR C<sub>13</sub> S, JAGUAR C 15 y JAGUAR C 17 por la empresa MEYHALL.

3) los copolímeros de vinilpirrolidona y de vinilimidazol cuaternarios;

4) los quitosanos o las sales de éstos;

5) los derivados de celulosa catiónicos, tales como los copolímeros de celulosa o de derivados de celulosa injertados por un monómero hidrosoluble que comprenden un amonio cuaternario y descritos en particular en la patente US 4 131 576, tales como las hidroalquil celulosas, como las hidroximetil, hidroxietil o hidroxipropil celulosas injertadas en particular por una sal de metacrililoxiethyltrimetilamonio, de metacrilamidopropiltrimetilamonio o de dimetildialilamonio. Los productos comercializados correspondientes a esta definición son de una forma más particular los productos comercializados con el nombre “CELQUAT L 200” y “CELQUAT H 100” por la NATIONAL STARCH COMPANY.

[0344] Entre los polímeros hidrosolubles filmógenos, se pueden citar los polímeros anfóteros siguientes:

1) los polímeros resultantes de la copolimerización de un monómero derivado de un compuesto vinílico que porta una agrupación carboxílica tal como de una forma más particular el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido alfa-cloroacrílico, y de un monómero básico derivado de un compuesto vinílico sustituido que contiene al menos un átomo básico tal como de una forma más particular un metacrilato y acrilato de dialquilamino-alquilo, y una dialquilaminoalquilmetacrilamida y acrilamida. Tales compuestos son descritos en la patente estadounidense n° 3 836 537,

2) los polímeros que comprenden los motivos derivados:

a) de al menos un monómero seleccionado de las acrilamidas o las metacrilamidas sustituidas en el nitrógeno por un radical alquilo,

b) de al menos un comonómero ácido que contiene uno o varios agrupamientos carboxílicos reactivos, y

c) de al menos un comonómero básico tal como los ésteres, que tienen sustituyentes de amina primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria, ácidos acrílico y metacrílico, y el producto de la cuaternización del metacrilato de dimetilaminoetilo por sulfato de dimetilo o de dietilo.

d) las alcoilpoliaminoamidas reticuladas derivadas totalmente o en parte de poliaminoamidas,

3) los polímeros que comprenden los motivos zwitteriónicos,

4) el polímero derivado del quitosano,

5) los polímeros derivados de la N-carboxialquilación del quitosano, tales como el N-carboximetil quitosano o el N-carboxibutil quitosano comercializado con el nombre “EVALSAN” por la empresa JAN DEKKER,

6) los copolímeros del (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) alquilviniléter/anhídrido maleico parcialmente modificado por una semi-amidificación por una N,N-dialquilaminoalquilamina, tal como la N,N-dimetilaminopropilamina o por una semi-esterificación por una N,N-dialcanolamina. Estos copolímeros pueden igualmente contener otros comonómeros vinílicos tales como la vinilcaprolactama.

[0345] Los polímeros filmógenos hidrosolubles se seleccionan preferentemente del grupo constituido por:

- las proteínas tales como las proteínas de origen vegetal, tales como las proteínas de trigo o de soja; las proteínas de origen animal, tales como la queratina, por ejemplo los hidrolisatos de queratina y las queratinas sulfónicas;
- los polímeros aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos de la quitina o del quitosano;
- los polímeros celulósicos, tales como la hidroxietil celulosa, la hidroxipropil celulosa, la metilcelulosa, la etilhidroxietil celulosa, la carboximetil celulosa, y los derivados cuaternizados de la celulosa;
- los polímeros o copolímeros acrílicos tales como los poliacrilatos o los polimetacrilatos;
- los polímeros vinílicos, tales como las polivinilpirrolidonas, los copolímeros del metilviniléter y del anhídrido maleico, el copolímero del acetato de vinilo y del ácido crotónico, los copolímeros de la vinilpirrolidona y del acetato de vinilo;
- los copolímeros de la vinilpirrolidona y del caprolactamo; los alcoholes polivinílicos;
- los polímeros eventualmente modificados de origen natural, tales como:
  - la goma arábiga, la goma de guar, los derivados del xantano, la goma de karaia;

- los alginatos y los carragenanos;
- los glicoaminoglicanos, el ácido hialurónico y sus derivados;
- la goma laca, la goma sandáraca, los damars, el elemis, los copales;
- el ácido desoxirribonucleico;
- los mucopolisacáridos, tales como el ácido hialurónico, el sulfato de condroitina, y las mezclas de éstos.

[0346] Estos polímeros serán utilizados en particular si se desea una eliminación más o menos apreciable de la película por del agua.

10 [0347] Con el fin de mejorar la naturaleza filmógena de un polímero aceitoso o acuoso, es posible añadir al sistema de polímero un agente de coalescencia que se seleccionará de los agentes de coalescencia conocidos.

## II. Filmógeno siliconado

15 1) Polímero de esqueleto orgánico no siliconado injertado

[0348] Estos polímeros pueden ser liposolubles, lipodispersables, hidrosolubles o dispersables en medio acuoso, en su caso.

20 [0349] Los polímeros que tienen un esqueleto orgánico no siliconado injertado a través de monómeros que contienen un polisiloxano están constituidos por una cadena orgánica principal formada por monómeros orgánicos no que comprenden la silicona, sobre la cual se injerta, dentro de dicha cadena al igual que eventualmente sobre al menos una de las extremidades de ésta, al menos un macrómero de polisiloxano.

25 [0350] A continuación, cabe comprender que la expresión “macrómero de polisiloxano” significa, como se acepta en general, cualquier monómero que contiene una cadena de polímero del tipo polisiloxano en su estructura.

30 [0351] Los monómeros orgánicos no siliconados que constituyen la cadena principal del polímero siliconado injertado se pueden elegir entre los monómeros de insaturación etilénica que pueden ser polimerizados por el método radicalario, los monómeros polimerizables por policondensación tales como los que forman las poliamidas, los poliésteres, los poliuretanos, los monómeros de ciclo que se abren tal como los del tipo oxazolona o caprolactona.

35 [0352] Los polímeros que tienen un esqueleto orgánico no siliconado injertado por monómeros que contienen un polisiloxano según la presente invención se pueden obtener conforme a cualquier método conocido por el experto en la técnica, en particular por la reacción entre (i) un macrómero de polisiloxano de salida correctamente funcionalizado sobre la cadena de polisiloxano y (ii) uno o varios compuestos orgánicos no siliconados, ellos mismo correctamente funcionalizados por una función que es capaz de reaccionar con la agrupación o las agrupaciones funcional(es) portada(s) por dicha silicona formando un enlace covalente; un ejemplo tradicional de tal reacción es la reacción radicalaria entre una agrupación de vinilo portada a una de las extremidades de la silicona con un doble enlace de un monómero de insaturación etilénica de la cadena principal.

40 [0353] Los polímeros que tienen un esqueleto orgánico no siliconado injertado por monómeros que contienen un polisiloxano según la invención se seleccionan preferiblemente de los descritos en las patentes US 4 693 935, US 4 728 571 y US 4 972 037 y las solicitudes de patente EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 y WO 95/00578. Se refiere a copolímeros obtenidos por la polimerización radicalaria a partir de monómeros de insaturación etilénica y de monómeros que tienen una agrupación terminal de vinilo, o copolímeros obtenidos por la reacción de una poliolefina que contiene agrupaciones funcionalizadas y un macrómero de polisiloxano que tiene una función terminal reactiva con dichas agrupaciones funcionalizadas.

50 [0354] Una familia particular de polímeros siliconados injertados convenientes para la realización de la presente invención está constituida por los polímeros siliconados injertados que contienen:

- a) de 0 a 98% en peso de al menos un monómero lipófilo (A) de polaridad débil lipófilo de insaturación etilénica, polimerizable por el método radicalario;
- b) de 0 a 98% en peso de al menos un monómero polar hidrofílico (B) de insaturación etilénica, copolimerizable con el monómero o los monómeros del tipo (A);
- c) de 0,01 a 50% en peso de al menos un macrómero de polisiloxano (C) de la fórmula general (XXVII):



60 en la cual:

- X designa una agrupación de vinilo copolimerizable con los monómeros (A) y (B);
- Y designa una agrupación que tiene un enlace divalente;
- R designa hidrógeno, alquilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>;

- Z designa un motivo polisiloxano monovalente que tiene un peso molecular medio en número de al menos 500;
- n vale 0 o 1 y m es un número entero que va de 1 a 3; los porcentajes se calculan con respecto al peso total de los monómeros (A), (B) y (C).

5

[0355] Estos polímeros tienen un peso molecular medio en número que va de 10.000 a 2.000.000, y preferentemente una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> o una temperatura de fusión cristalina T<sub>m</sub> de al menos -20°C.

10

[0356] Como ejemplos de monómeros lipófilos (A), se pueden citar los ésteres de alcohol C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> y ácido acrílico o metacrílico; los ésteres de alcohol C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub> y ácido metacrílico, el estireno; los macrómeros de poliestireno; el acetato de vinilo; el propionato de vinilo; el alfa-metilestireno; el tertio-butilestireno; el butadieno; el ciclohexadieno; el etileno; el propileno; el viniltolueno, los ésteres de ácido acrílico o metacrílico y de 1,1-dihidroperfluoroalcanoles o de homólogos de éstos; los ésteres de ácido acrílico o metacrílico y de omega-hidrofluoroalcanoles; los ésteres de ácido acrílico o metacrílico y de fluoroalquilsulfonamidoalcoholes; los ésteres de ácido acrílico o metacrílico y de fluoroalquilalcoholes; los ésteres de ácido acrílico o metacrílico y de alcoholfluoroéteres; o las mezclas de éstos. Los monómeros (A) preferidos se seleccionan del grupo que consiste en el metacrilato de n-butilo, el metacrilato de isobutilo, el acrilato de tertio-butilo, el metacrilato de tertio-butilo, el metacrilato de 2-etilhexilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de 2-(N-metilperfluorooctanosulfonamido)etilo, el acrilato de 2-(N-butilperfluorooctanosulfonamido)etilo, o las mezclas de éstos.

15

20

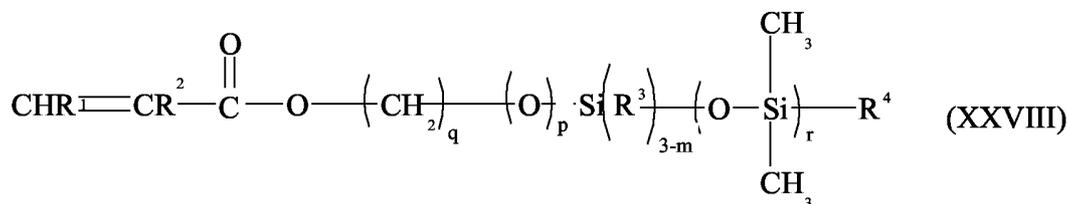
[0357] Como ejemplos de monómeros (B) polares, se pueden citar el ácido acrílico, el ácido metacrílico, la N,N-dimetilacrilamida, el metacrilato de dimetilamino-etilo, el metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado, la (met)acrilamida, el N-t-butilacrilamida, el ácido maleico, el anhídrido maleico y los hemi-ésteres de éstos, los (met)acrilatos de hidroxialquilo, el cloruro de dialildimetilamonio, la vinil-pirrolidona, los éteres vinílicos, las maleimidas, la vinilpiridina, el vinilimidazol, los compuestos polares vinílicos y heterocíclicos, el sulfonato de estireno, el alcohol alílico, el alcohol vinílico, la vinilcaprolactama o las mezclas de éstos. Los monómeros (B) se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en el ácido acrílico, la N,N-dimetilacrilamida, el metacrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado, la vinilpirrolidona y las mezclas de éstos.

25

30

[0358] Cabe citar particularmente el producto KP 561 o el KP 562 comercializado por SHIN ETSU tal como el monómero (A) y seleccionado de los ésteres de alcohol C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub> y del ácido metacrílico.

[0359] Los macrómeros de polisiloxano (C) de la fórmula (XXVII) se seleccionan preferiblemente de los correspondientes a la fórmula general (XXVIII) siguiente:



35

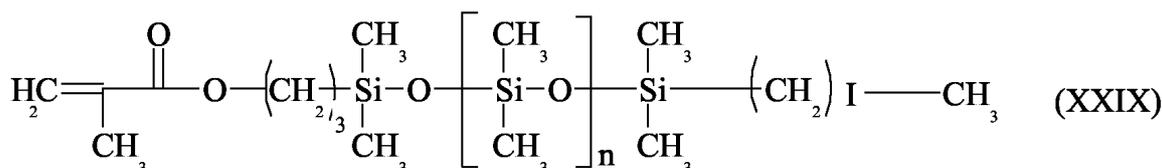
en la cual:

- R<sup>1</sup> es hidrógeno o -COOH (preferentemente hidrógeno);
- R<sup>2</sup> es hidrógeno, metilo o -CH<sub>2</sub>COOH (preferentemente metilo);
- R<sup>3</sup> es alquilo, alcoxi o alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o hidroxilo (preferentemente metilo);
- R<sup>4</sup> es alquilo, alcoxi o alquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o hidroxilo (preferentemente metilo);
- q es un número entero que va de 2 a 6 (preferentemente 3);
- p vale 0 o 1;
- r es un número entero que va de 5 a 700;
- m es un número entero que va de 1 a 3 (preferentemente 1).

40

45

[0360] Se utilizan preferiblemente los macrómeros de polisiloxano de la fórmula (XXIX):

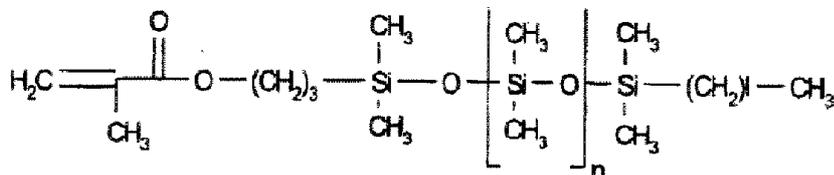


50

n siendo un número que va de 5 a 700 y l siendo un número entero entre 0 y 3.

[0361] Una forma de realización de la invención consiste en el uso de un copolímero que se puede obtener por una polimerización radicalaria a partir de la mezcla de monómeros formada por:

- a) 60% en peso de acrilato de tertio-butilo;
- b) 20% en peso de ácido acrílico;
- c) 20% en peso de macrómero siliconado de la fórmula (XXX):



(XXX)

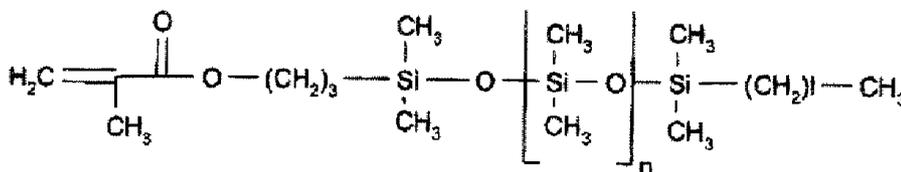
5

n siendo un número que va de 5 a 700 y l siendo un número entero entre 0 y 3, los porcentajes en peso se calculan con respecto al peso total de los monómeros.

[0362] Otra forma de realización particular de la invención consiste en el uso de un copolímero que se puede obtener por una polimerización radicalaria a partir de la mezcla de monómeros formada por:

- a) 80% en peso de acrilato de tertio-butilo;
- b) 20% en peso de macrómero siliconado de la fórmula (XXXI):

15



(XXXI)

n es un número que va de 5 a 700 y l es un número entero entre 0 y 3, los porcentajes en peso se calculan con respecto al peso total de los monómeros.

20

[0363] Otra familia particular de polímeros siliconados injertados que tienen un esqueleto orgánico no siliconado aceptable para una realización de la presente invención está constituido por los copolímeros siliconados injertados que se pueden obtener por la extrusión reactiva de un macrómero de polisiloxano de función terminal reactiva sobre un polímero del tipo poliolefina que incluye las agrupaciones reactivas capaces de reaccionar con la función terminal del macrómero de polisiloxano para formar un enlace covalente que permita el injerto de la silicona sobre la cadena principal de la poliolefina. Estos polímeros, así como su procedimiento de preparación, son descritos en la solicitud de la patente WO 95/00578.

25

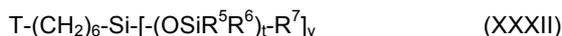
[0364] Las poliolefinas reactivas se seleccionan preferiblemente de los polietilenos o los polímeros de monómeros derivados del etileno, tales como el propileno, el estireno, el alquilestireno, el butileno, el butadieno, los (met)acrilatos, los ésteres vinílicos o equivalentes, que incluyen las funciones reactivas capaces de reaccionar con la función terminal del macrómero de polisiloxano. Se seleccionan de una forma más particular de los copolímeros de etileno o de derivados de etileno y los monómeros seleccionados de los que comprenden una función carboxílica tales como el ácido (met)acrílico; los que comprenden una función anhídrida de ácido tales como el anhídrido del ácido maleico; los que comprenden una función cloruro de ácido tales como el cloruro del ácido (met)acrílico; los que comprenden una función de éster tales como los ésteres de ácido (met)acrílico; y los que comprenden una función de isocianato.

30

35

[0365] Los macrómeros siliconados se eligen preferiblemente entre los polisiloxanos que comprenden una agrupación funcionalizada, en la extremidad de la cadena de polisiloxano o cerca del extremo de dicha cadena, seleccionados del grupo que consiste en los alcoholes, los tioles, los epoxi, las aminas primarias y secundarias, y particularmente de los correspondientes a la fórmula general (XXXII):

40



45

en la cual T se selecciona del grupo que consiste en NH<sub>2</sub>, NHRN, una función epoxi, OH, SH; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> y RN, independientemente, designan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, bencilo o alquilfenilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, hidrógeno; s es un número que va de 2 a 00, t es un número que va de 0 a 1.000 e y es un número que va de 1 a 3. Tienen un peso molecular medio en número que va preferentemente de 5.000 a 300.000, más preferentemente de 8.000 a 200.000, y particularmente de 9.000 a 40.000.

50

[0366] Según una forma de realización particular, el polímero filmógeno se puede obtener de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY bajo las denominaciones comerciales de polímeros "SILICONE PLUS". Por

ejemplo, el poli(metacrilato de isobutilo-co-FOSEA de metilo)-g-poli(dimetilsiloxano) se comercializa con el nombre comercial SA 70-5 IBMMF.

2) Polímero de esqueleto siliconado

[0367] Dicho polímero o dichos polímeros siliconado(s) injertado(s) que tienen un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados que contienen una cadena principal de silicona (o de polisiloxano (SiO)-n) sobre la que se encuentra injertado, dentro de dicha cadena al igual que eventualmente en una al menos de sus extremidades, al menos una agrupación orgánica no que comprende silicona.

[0368] Los polímeros que tienen un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados según la invención pueden ser productos comerciales existentes o bien se pueden obtener por cualquier medio conocido por el experto en la técnica, en particular por una reacción entre (i) una silicona de salida correctamente funcionalizada sobre uno o varios de estos átomos de silicio y (ii) un compuesto orgánico no siliconado él mismo correctamente funcionalizado por una función que es capaz de reaccionar con la agrupación o las agrupaciones funcional(es) portada(s) por dicha silicona formando un enlace covalente; un ejemplo clásico de una tal reacción es la reacción de hidrolización entre agrupaciones /Si-H y agrupaciones vinílicas CH<sub>2</sub>=CH-, incluso la reacción entre agrupaciones tio-funcionales -SH con estas mismas agrupaciones de vinilo.

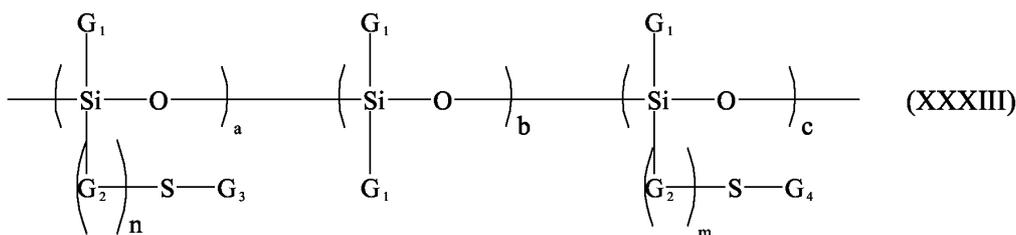
[0369] Ejemplos de polímeros que tienen un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados convenientes para una realización de la presente invención, así como su método específico de preparación, son descritos en particular en las solicitudes de patente EP-A-0 582 152, WO 93/23009 y WO 95/03776, cuyas enseñanzas se incluyen en su totalidad en la presente descripción a modo de referencias no limitativas.

[0370] Según una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el polímero siliconado, que tiene un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados, ejecutado, está formado por el resultado de una copolimerización radicalaria entre, por una parte, al menos un monómero orgánico aniónico no siliconado de insaturación etilénica y/o un monómero orgánico hidrófobo no siliconado de insaturación etilénica y, por otra parte, una silicona que presenta en su cadena al menos una agrupación funcional, y preferentemente varias, capaz de reaccionar con dichas insaturaciones etilénicas de dichos monómeros no siliconados formando un enlace covalente, en particular agrupaciones tio-funcionales.

[0371] Según la presente invención, dichos monómeros aniónicos de insaturación etilénica se seleccionan preferiblemente, solos o como mezclas, de los ácidos carboxílicos insaturados, lineales o ramificados, eventualmente neutralizados parcialmente o totalmente en forma de una sal, este o estos ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) pueden ser de una forma más particular el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico, el ácido fumárico y el ácido crotonico. Las sales convenientes son en particular las sales alcalinas, alcalinotérricas y amónicas. Cabe destacar que, igualmente, en el polímero siliconado injertado final, la agrupación orgánica de naturaleza aniónica que consiste en el resultado de la (homo)polimerización radicalaria de al menos un monómero aniónico del tipo ácido carboxílico insaturado puede ser, después de la reacción, post-neutralizado por una base (sosa, amoníaco, etc.) para ponerlo en forma de una sal.

[0372] Según la presente invención, los monómeros hidrófobos de insaturación etilénica son preferiblemente seleccionados, solos o como mezcla, de los ésteres de ácido acrílico de alcanoles y/o los ésteres del ácido metacrílico de alcanoles. Los alcanoles son preferiblemente C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub> y particularmente C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub>. Los monómeros preferidos se seleccionan del grupo que consiste en (met)acrilato de isooctilo, el (met)acrilato de isononilo, el (met)acrilato de 2-etilhexilo, el (met)acrilato de laurilo, el (met)acrilato de isopentilo, el (met)acrilato de n-butilo, el (met)acrilato de isobutilo, el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de tertio-butilo, el (met)acrilato de tridecilo y el (met)acrilato de estearilo, o las mezclas de éstos.

[0373] Una familia de polímeros siliconados que tienen un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados, conveniente particularmente bien para la realización de la presente invención, está constituida por los polímeros siliconados que comprenden en su estructura el motivo de la fórmula (XXXIII) a continuación:



en la cual los radicales G<sub>1</sub>, idénticos o diferentes, representan hidrógeno o un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, incluso un radical fenilo; los radicales G<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan una agrupación alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; G<sub>3</sub> representa un resto de

polímero resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica; G<sub>4</sub> representa un resto de polímero resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero de al menos un monómero hidrófobo [sic] de insaturación etilénica; m y n son iguales a 0 o 1; a es un número entero que va de 0 a 50; b es un número entero que puede estar comprendido entre 10 y 350, c es un número entero que va de 0 a 50; siempre que uno de los parámetros a y c sea diferente de 0.

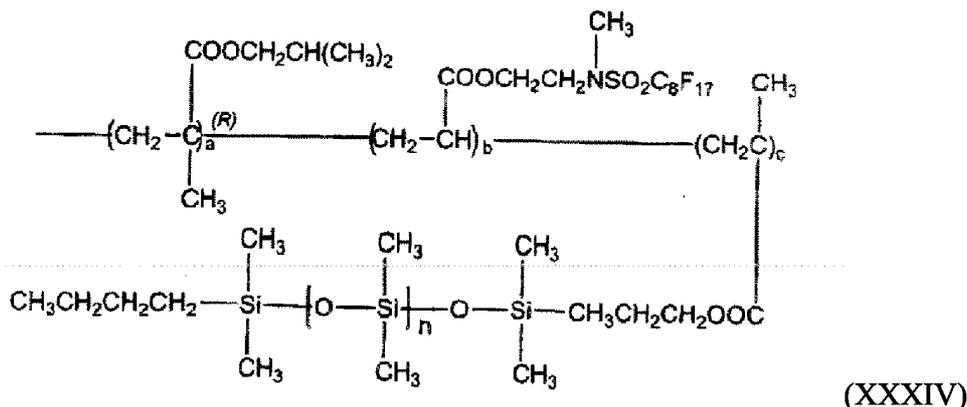
[0374] El motivo de la fórmula (XXXIII) del texto anterior posee preferiblemente al menos una, y aún más preferentemente el conjunto, de las características siguientes:

- los radicales G<sub>1</sub> designan un radical alquilo, preferentemente un radical metilo;
- n no vale cero, y los radicales G<sub>2</sub> representan un radical bivalente C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, preferentemente un radical propileno;
- G<sub>3</sub> representa un radical de polímero resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero del tipo ácido carboxílico de insaturación etilénica, preferentemente el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico;
- G<sub>4</sub> representa un radical de polímero resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero del tipo (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferentemente el (met)acrilato de isobutilo o de metilo.

[0375] Los ejemplos de polímeros siliconados correspondientes a la fórmula (XXXIII) son en particular los polidimetilsiloxanos (PDMS) sobre los cuales están injertados, mediante un enlace secundario del tipo tiopropileno, motivos de polímeros mixtos del tipo ácido poli(met)acrílico y del tipo poli(met)acrilato de alquilo.

[0376] Otros ejemplos de polímeros siliconados correspondientes a la fórmula (XXXIII) son en particular polidimetilsiloxanos (PDMS) sobre los cuales están injertados, mediante un enlace secundario del tipo tiopropileno, motivos de polímeros del tipo poli(met)acrilato de isobutilo.

[0377] Tales polímeros comportan los polímeros que comprenden al menos una agrupación de la fórmula (XXXIV):

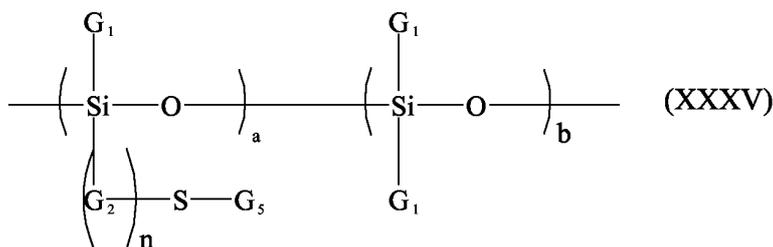


en la cual:

a, b y c, pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno un número que va de 1 a 100.000; y las agrupaciones terminales, pueden ser idénticas o diferentes, se eligen cada una entre las agrupaciones alquilo lineales C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, las agrupaciones alquilo de cadena ramificada C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, las agrupaciones arilo C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, las agrupaciones alcoxi lineales C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub> y las agrupaciones alcoxi ramificadas C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>.

[0378] Tales polímeros se divulgan en las patentes estadounidenses n° 4.972.037, 5 061.481, 5.209.924, 5.849.275 y 6.033.650, y WO 93/23446 y WO 95/06078.

[0379] Otra familia de polímeros siliconados que tienen un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados, conveniente particularmente bien para la realización de la presente invención, está constituida por los polímeros siliconados que comprenden en su estructura el motivo de la fórmula (XXXV) más abajo:



5 en la cual los radicales  $G_1$  y  $G_2$  tienen el mismo significado que arriba;  $G_5$  representa un resto de polímero resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero hidrófobo de insaturación etilénica o de la copolimerización de al menos un monómero aniónico de insaturación etilénica y de al menos un monómero hidrófobo de insaturación etilénica; n es igual a 0 o 1; a es un número entero que va de 0 a 50; b es un número entero que puede estar comprendido entre 10 y 350; siempre que a sea diferente de 0.

[0380] El motivo de la fórmula (XXXV) del texto anterior posee preferiblemente al menos una, e incluso más preferentemente el conjunto, de las características siguientes:

- 10
- los radicales  $G_1$  designan un radical alquilo, preferentemente un radical metilo;
  - n no vale cero, y los radicales  $G_2$  representan un radical bivalente  $C_1-C_3$ , preferentemente un radical propileno.

15 [0381] La masa molecular en número de los polímeros siliconados que tienen un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados de la invención varía preferentemente de aproximadamente 10.000 a 1.000.000, y aún más preferentemente de aproximadamente 10.000 a 100.000.

20 [0382] Según una forma de realización particular, un polímero filmógeno siliconado conveniente particularmente para la ejecución de la presente invención puede ser un copolímero que comprenda las agrupaciones de carboxilatos y las agrupaciones de polidimetilsiloxanos.

[0383] Por "copolímero que comprende las agrupaciones de carboxilatos y las agrupaciones de polidimetilsiloxanos", se entiende en la presente solicitud, un copolímero obtenido a partir de (a) uno o varios monómeros carboxílicos (ácido o éster), y (b) una o varias cadenas de polidimetilsiloxano (PDMS).

25 [0384] Se entiende en la presente solicitud por "monómero carboxílico" tanto los monómeros de ácido carboxílico como los monómeros de éster de ácido carboxílico. Así, el monómero (a) se puede seleccionar por ejemplo del ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido crotónico, sus ésteres y las mezclas de estos monómeros. Como ésteres, se pueden citar los monómeros siguientes: acrilato, metacrilato, maleato, fumarato, itaconato y/o crotonato. Los monómeros en forma de ésteres se seleccionan más particularmente de los acrilatos y metacrilatos de alquilo lineal o ramificado preferiblemente  $C_1-C_{24}$  y mejor  $C_1-C_{22}$ , el radical de alquilo se selecciona preferiblemente de los radicales metilo, etilo, estearilo, butilo, etilo-2-hexilo, y sus mezclas.

30

[0385] El copolímero puede comprender como agrupaciones carboxilatos, al menos una agrupación seleccionada del ácido acrílico, el ácido metacrílico, los acrilatos o metacrilatos de metilo, de etilo, de estearilo, de butilo, de etilo-2-hexilo, y sus mezclas.

35

[0386] Se entiende por "polidimetilsiloxanos" (llamados también organopolisiloxanos o, por sus siglas, PDMS), según la aceptación general, cualquier polímero u oligomérico organosiliciado con una estructura lineal, de peso molecular variable, obtenidos por polimerización y/o policondensación de silanos convenientemente funcionalizados, y constituidos esencialmente por una repetición de motivos principales en los cuales los átomos de silicio están conectados entre sí a través de átomos de oxígeno (enlace siloxano  $\equiv Si-O-Si \equiv$ ), que comprenden radicales trimetilo directamente ligados por un átomo de carbono sobre dichos átomos de silicio. Las cadenas de PDMS se pueden utilizar para obtener el copolímero que incluye al menos un grupo radical polimerizable, preferiblemente situado sobre al menos una de las extremidades de la cadena, es decir que el PDMS puede tener por ejemplo un grupo radical polimerizable sobre las dos extremidades de la cadena o tener un grupo radical polimerizable sobre un extremo de la cadena y una agrupación terminal trimetilsililo sobre el otro extremo de la cadena. El grupo radical polimerizable puede ser particularmente un grupo acrílico o metacrílico, en particular un grupo  $CH_2 = CR_1 - CO - O - R_2$ , donde  $R_1$  representa un hidrógeno o un grupo metilo, y  $R_2$  representa  $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_n-$  con  $n = 3, 5, 8$  o  $10$ ;  $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-CH_2-$ .

40

45

50

[0387] Los copolímeros utilizados son habitualmente obtenidos según los métodos usuales de polimerización y de injerto, por ejemplo por polimerización radicalaria (A) de un PDMS que comprende al menos un grupo radical polimerizable (por ejemplo sobre una de las extremidades de la cadena o sobre las dos) y (B) al menos un monómero carboxílico, como se describe por ejemplo en los documentos US-A-5.061.481 y US-A-5.219.560.

55

[0388] Los copolímeros obtenidos tienen habitualmente un peso molecular que va de aproximadamente 3.000 a 200.000 y preferiblemente de aproximadamente 5.000 a 100.000.

[0389] El copolímero puede presentarse tal cual o en forma dispersa en un solvente tal como alcoholes inferiores que comprenden de 2 a 8 átomos de carbono, como el alcohol isopropílico, o aceites como los aceites de silicona volátiles (por ejemplo ciclopentasiloxano).

60

[0390] Como copolímeros utilizables, se pueden citar por ejemplo los copolímeros de ácido acrílico y de acrilato de estearilo de injertos polidimetilsiloxano, los copolímeros de metacrilato de estearilo de injertos polidimetilsiloxano, los copolímeros de ácido acrílico y de metacrilato de estearilo de injertos polidimetilsiloxano, los copolímeros de metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, de acrilato de etilo-2-hexilo y de metacrilato de estearilo de injertos polidimetilsiloxano.

65

Se pueden citar en particular como copolímero utilizable, los copolímeros comercializados por la empresa SHIN-ETSU bajo las denominaciones KP-561 (nombre CTFA: acrilatos/dimeticona), KP-541 donde el copolímero está disperso a 60 % en peso en el alcohol isopropílico (nombre CTFA: acrilatos/dimeticona e isopropil alcohol), KP-545 donde el copolímero está disperso a 30 % en ciclopentasiloxano (nombre CTFA: acrilatos/dimeticona y ciclopentasiloxano). Según un modo preferido de realización de la invención, se utiliza preferiblemente el KP561; este copolímero no está disperso en un solvente, sino que se presenta en forma cerosa, su punto de fusión es de aproximadamente 30 °C.

[0391] Más generalmente, la cantidad total de polímero debe ser en cantidad suficiente para formar sobre la piel y/o los labios una película cohesiva capaz de seguir los movimientos de la piel y/o de los labios sin despegarse o agrietarse.

[0392] Cuando el polímero tiene una temperatura de transición vítrea demasiado elevada para el uso deseado, se le puede asociar un plastificante para bajar esta temperatura de la mezcla utilizada. El plastificante se puede seleccionar de los plastificantes utilizados habitualmente en el dominio de aplicación, y particularmente de los compuestos que pueden ser solventes para el polímero. Partículas que tienen una susceptibilidad magnética no nula (partículas magnéticas)

[0393] Por "partículas magnéticas", también llamadas cuerpos magnéticos, nos referimos a partículas que presentan una susceptibilidad magnética, es decir sensibles a la acción de un campo magnético y que tienden por ejemplo a alinearse sobre la líneas de campo.

[0394] La composición puede contener a la vez partículas magnéticas y partículas no magnéticas.

[0395] La presencia de partículas magnéticas y de partículas no magnéticas en la composición puede permitir por ejemplo crear nuevos efectos ópticos, modulables bajo el efecto de un campo magnético.

[0396] Preferiblemente, las partículas magnéticas utilizadas no presentan imantación remanente en ausencia de campo magnético.

[0397] Las partículas magnéticas pueden contener cualquier material magnético que presente una sensibilidad a la líneas de un campo magnético, ya sea producido por un imán permanente o derivado de una inducción, este material se selecciona por ejemplo del níquel, el cobalto, el hierro, sus aleaciones y óxidos, particularmente  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y también el gadolinio, el terbio, el disprosio, el erbio, sus aleaciones y óxidos. El material magnético puede ser de tipo "dulce" o "duro", y particularmente contener hierro metal, particularmente hierro dulce, eventualmente recubierto.

[0398] Las partículas magnéticas pueden presentar o no una estructura multicapa, comprendiendo al menos una capa de un material magnético, como por ejemplo hierro, níquel, cobalto, sus aleaciones y óxidos, particularmente  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

[0399] Las partículas magnéticas son preferiblemente de forma esférica, presentando por ejemplo una forma alargada. Así, cuando estas partículas se someten al campo magnético, tienden a orientarse con su eje longitudinal en la alineación de la líneas de campo, y sufren un cambio de orientación que se traduce por un cambio de aspecto de la primera composición.

[0400] Cuando las partículas magnéticas son sensiblemente esféricas, preferiblemente su aspecto es inhomogéneo, de modo que un cambio de orientación induce un cambio de aspecto.

[0401] La cantidad de partículas magnéticas es suficiente para que el aspecto de la composición pueda depender de su orientación y/o de su emplazamiento.

[0402] La concentración de partículas magnéticas se comprende por ejemplo entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 97 % en masa, particularmente entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 95 % en masa, mejor entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 90 % en masa, por ejemplo del orden de 3 % en masa. La dimensión de las partículas magnéticas se comprende por ejemplo entre 1 nm y 700  $\mu\text{m}$ , mejor entre 1  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , mejor aún entre 10  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ . Por "dimensión", se denomina la dimensión dada por la distribución granulométrica estadística en la mitad de la población, conocida como D50.

#### Pigmentos magnéticos

[0403] Las partículas magnéticas de la primera composición pueden contener pigmentos magnéticos. Los pigmentos adecuados más particularmente son los nácares que comprenden óxido de hierro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Los pigmentos que presentan propiedades magnéticas son por ejemplo los comercializados bajo las denominaciones comerciales COLORONA BLACKSTAR BLUE, COLORONA BLACKSTAR GREEN, COLORONA BLACKSTAR GOLD, COLORONA BLACKSTAR RED, CLOISONNE NU ANTIQUE SUPER GREEN, MICRONA MATTE BLACK (17437), MICA BLACK (17260), COLORONA PATINA SILVER (17289) y COLORONA PATINA GOLD (117288) de la empresa MERCK o incluso FLAMENCO TWILIGHT RED, FLAMENCO TWILIGHT GREEN, FLAMENCO TWILIGHT GOLD, FLAMENCO TWILIGHT BLUE, TIMICA NU ANTIQUE SILVER 110 AB, TIMICA NU ANTIQUE GOLD 212 GB, TIMICA NU ANTIQUE COPPER 340 AB, TIMICA NU ANTIQUE BRONZE 240 AB, CLOISONNE NU ANTIQUE GREEN 828 CB, CLOISONNE NU

ANTIQUE BLUE 626 CB, GEMTONE MOONSTONE G 004, CLOISONNE NU ANTIQUE RED 424 CB, CHROMA-LITE BLACK (4498), CLOISONNE NU ANTIQUE ROUGE FLAMBE (código 440 XB), CLOISONNE NU ANTIQUE BRONZE (240 XB), CLOISONNE NU ANTIQUE GOLD (222 CB) y CLOISONNE NU ANTIQUE COPPER (340 XB) de la empresa ENGELHARD.

5

[0404] También se pueden citar las partículas de óxido de hierro negro, por ejemplo las comercializadas con el nombre SICOVIT noir E172 por la empresa BASF o las partículas a base de hierro dulce propuestas bajo el nombre STAPA® WM IRON VP 041040 por la empresa ECKART.

10

[0405] Las partículas magnéticas pueden ser fibras, según el resultado buscado.

[0406] El término "fibras" se refiere a cuerpos habitualmente alargados, que presentan por ejemplo un factor de forma que va de 3,5 a 2.500 o de 5 a 500, por ejemplo de 5 a 150. El factor de forma es definido por la relación L/D, donde L es la longitud de la fibra y D el diámetro del círculo en el cual se inscribe la sección mayor transversal de la fibra.

15

[0407] La sección transversal de las fibras se puede inscribir por ejemplo en un círculo de diámetro que va de 2 nm a 500  $\mu\text{m}$ , por ejemplo que va de 100 nm a 100  $\mu\text{m}$ , incluso de 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ .

20

[0408] Las fibras pueden presentar por ejemplo una longitud que va de 1  $\mu\text{m}$  a 10 mm, por ejemplo de 0,1 mm a 5 mm, incluso de 0,3 mm a 3,5 mm.

[0409] Las fibras pueden presentar una masa que va por ejemplo de 0,15 a 30 deniers (masa en gramo para 9 km de hilo), por ejemplo de 0,18 a 18 deniers.

25

[0410] La forma en sección transversal de las fibras puede ser cualquiera, por ejemplo circular o poligonal, particularmente cuadrada, hexagonal u octogonal.

[0411] La composición puede contener fibras llenas o huecas, independientes o ligadas entre sí, por ejemplo trenzadas.

30

[0412] La composición puede contener fibras que tienen extremidades despuntadas y/o redondeadas, por ejemplo por pulido.

[0413] Las fibras pueden no modificar su forma sensiblemente cuando éstas se introducen en la composición, siendo por ejemplo inicialmente rectilíneas y suficientemente rígidas para conservar su forma. Alternativamente, las fibras pueden presentar una flexibilidad que les permita deformarse sensiblemente dentro de la composición.

35

[0414] Las fibras pueden tener un contenido no nulo, que puede ir hasta 100%, de un material magnético seleccionado de los materiales magnéticos dulces, los materiales magnéticos duros, particularmente a base de hierro, de zinc, de níquel, de cobalto o de manganeso y sus aleaciones y óxidos, particularmente  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , las tierras raras, el sulfato de bario, las aleaciones de hierro silicio, eventualmente cargados en molibdeno,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{MnBi}$ , o una mezcla de éstos, no siendo esta lista limitativa.

40

[0415] Cuando la composición incluye fibras que contienen partículas magnéticas, estas últimas pueden estar presentes por ejemplo al menos en la superficie de la fibra, incluso en la superficie de las fibras únicamente, dentro de la fibra únicamente o incluso estar dispersadas dentro de la fibra de manera sensiblemente homogénea.

45

[0416] Las fibras pueden contener por ejemplo un núcleo no magnético con una pluralidad de partículas magnéticas en su superficie.

50

[0417] Las fibras pueden también contener una matriz sintética que contiene una pluralidad de granos magnéticos dispersos en su seno.

[0418] En su caso, un material sintético cargado de partículas magnéticas puede él mismo estar recubierto por una corteza no magnética. Tal corteza constituye por ejemplo una barrera que aísla el o los materiales magnéticos del medio ambiente y/o puede tener el color. Las fibras pueden contener un núcleo magnético monolítico y estar recubiertas por una corteza no magnética, o puede ser a la inversa.

55

[0419] La composición puede contener fibras realizadas por extrusión o coextrusión de una o varias materias poliméricas, particularmente termoplásticos y/o elastómeros. Una de las materias extruidas puede contener una carga de partículas magnéticas dispersadas.

60

[0420] La fibra puede contener un material sintético seleccionado de las poliamidas, PET, acetatos, poliolefinas, particularmente PE o PP, PVC, poliéster bloque amida, Rilsan® plastificado, elastómeros, particularmente elastómeros de poliéster, elastómeros de PE, elastómeros de silicona, elastómeros de nitrilo o una mezcla de estos materiales, esta lista no es limitativa.

65

- [0421] La composición puede contener fibras compuestas que comprenden un núcleo magnético recubierto al menos parcialmente por al menos un material amagnético, sintético o natural. El revestimiento del núcleo magnético puede hacerse por ejemplo por coextrusión, alrededor del núcleo, de una membrana hecha de un material no magnético.
- 5 [0422] El revestimiento del núcleo se puede realizar también de otro modo, por ejemplo por polimerización *in situ*.
- [0423] El núcleo puede ser monolítico o contener una carga de granos magnéticos dispersos en una matriz.
- [0424] La composición puede también contener fibras compuestas obtenidas por revestimiento por un material sintético, cargado de partículas magnéticas, de un núcleo magnético, sintético o natural, el núcleo estando compuesto por ejemplo por una fibra de madera, de rayón, de poliamida, de un material vegetal, de poliolefina, particularmente de polietileno, de Nylon®, de poliimida-amida, de aramida, esta lista no es limitativa.
- 10 [0425] La composición puede contener también partículas compuestas magnéticas, particularmente un látex magnético.
- 15 Partículas compuestas magnéticas
- [0426] Una partícula de compuesto magnético es un material compuesto constituido por una matriz orgánica o mineral y granos magnéticos. Las partículas compuestas magnéticas pueden así contener en su superficie y/o en su seno granos de un material magnético. Las partículas compuestas pueden estar constituidas por un núcleo magnético recubierto por una matriz orgánica o mineral, o a la inversa.
- 20 [0427] Las partículas compuestas magnéticas tienen por ejemplo uno de los materiales magnéticos citados anteriormente.
- 25 [0428] La dimensión de las partículas compuestas magnéticas está comprendida por ejemplo entre 1 nm y 1 mm, mejor entre 100 nm y 500  $\mu\text{m}$ , mejor aún entre 500 nm y 100  $\mu\text{m}$ . Por "dimensión", nos referimos a la dimensión dada por la distribución granulométrica estadística en la mitad de la población, denominada D50.
- 30 [0429] La tesis de C. GOUBAULT, 23 de marzo 2004, incorporada aquí por referencia, recuerda en el capítulo 1 el estado de la técnica en materia de partículas compuestas magnéticas, y muestra una lista de procedimientos de preparación que se pueden utilizar para preparar las partículas compuestas magnéticas, a saber una síntesis separada de los granos magnéticos y de la matriz, una síntesis de los granos magnéticos en contacto con la matriz o una síntesis de la matriz en presencia de los granos magnéticos.
- 35 [0430] La empresa KISKER comercializa partículas magnéticas compuestas en la matriz mineral, compuesta por sílice. Las empresas DYNAL, SERADYN, ESTAPOR y ADEMTECH proponen partículas magnéticas compuestas de matriz orgánica, que se pueden utilizar igualmente en la invención.
- 40 [0431] De una forma más particular, la empresa ESTAPOR comercializa bajo la referencia M1-070/60 látex magnéticos constituidos por granos de ferrita uniformemente distribuidos en una matriz de poliestireno, este látex comprende 65 % de óxido de hierro, el diámetro medio de partículas de poliestireno es de 890 nm y el contenido másico en materias secas de 10%.
- 45 Ferrofluido
- [0432] La composición puede contener un ferrofluido, es decir una suspensión coloidal estable de partículas magnéticas, particularmente de nanopartículas magnéticas.
- 50 [0433] Las partículas, de un tamaño por ejemplo del orden de algunas decenas de nanómetros, se dispersan en un solvente (agua, aceite, solvente orgánico), bien con ayuda de un tensioactivo o de un agente dispersante, bien a través de interacciones electroestáticas.
- [0434] Los ferrofluidos se preparan por ejemplo por trituración de ferritas u otras partículas magnéticas hasta la obtención de nanopartículas que se dispersan a continuación en un fluido que contiene un tensioactivo, el cual se sobre las partículas y las estabiliza, o por precipitación en medio básico de una solución de iones metálicos.
- 55 [0435] Cada partícula de ferrofluido presenta un momento magnético determinado por el tamaño de la partícula y por la naturaleza del material magnético.
- 60 [0436] Bajo la acción de un campo magnético, los momentos magnéticos de las partículas tienden a alinearse según la líneas de campo, con aparición de una imantación no nula en el líquido. Si el campo es anulado, no hay histéresis y la imantación se anula.
- 65 [0437] Más allá de un valor umbral de campo, se pueden igualmente provocar cambios macroscópicos en el líquido, por ejemplo la aparición de picos o una modificación de las propiedades reológicas.

5 [0438] La denominación "ferrofluido" engloba igualmente una emulsión de gotitas de ferrofluido en un solvente. Cada gota contiene entonces partículas magnéticas coloidales en suspensión estable. Eso permite disponer de un ferrofluido en cualquier tipo de solvente. La dimensión de las partículas magnéticas en suspensión en el ferrofluido está comprendida por ejemplo entre 1 nm y 10  $\mu\text{m}$ , mejor entre 1 nm y 1  $\mu\text{m}$ , mejor aún entre 1 nm y 100 nm. Por "dimensión", se designa la dimensión dada por la distribución granulométrica estadística en la mitad de la población, denominada D50.

10 [0439] Se pueden citar particularmente los ferrofluidos comercializados por la empresa LIQUIDS RESEARCH LTD bajo las referencias:

- WHKS1S9 (A, B o C), que es un ferrofluido de base acuosa que comprende magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), con las partículas de 10 nm de diámetro.
- 15 • WHJS1 (A, B o C), que es un ferrofluido de base de iso-parafina y de partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de 10 nm de diámetro.
- BKS25\_dextran, que es un ferrofluido de base acuosa estabilizada por dextrano, que comprende partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de 9 nm de diámetro.

20 Cadenas de partículas y/o de fibras magnéticas

[0440] La composición puede aún contener cadenas de partículas y/o de fibras magnéticas.

25 [0441] La composición puede también contener aglomerados de partículas o fibras cuya dimensión mayor, por ejemplo la longitud, esté por ejemplo comprendida entre 1 nm y 10 mm, por ejemplo entre 10 nm y 5 mm, o entre 100 nm y 1 mm, o incluso entre 0,5  $\mu\text{m}$  y 3,5 mm, por ejemplo entre 1  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$ . La dimensión designa la dada por la distribución granulométrica estadística en la mitad de la población, denominada D50.

30 [0442] Las cadenas de partículas magnéticas se pueden obtener por ejemplo reuniendo partículas magnéticas coloidales, tal y como se describe en las publicaciones "Permanently linked monodisperse paramagnetic chains", E.M. Furst, C. Suzuki, M. Fermigier, A.P. Gast, Langmuir, 14, 7334-7336 (1998), "Suspensions of particules magnétiques", M. Fermigier, Y. Grasselli, Bulletin de la SFP (105) julio 96, y "Flexible magnetic filaments as micromechanical sensors", C. Goubault, P. Jop, M. Fermigier, J. Baudry, E. Bertrand, J. Bibette, Phys. Rev. Lett., 91, 26, 260802-1 a 260802-4 (2003), cuyos contenidos se incorporan por referencia.

35 [0443] Se describe particularmente en estos artículos cómo proceder para obtener cadenas de partículas de látex magnéticas que comprenden una matriz de poliestireno que contiene los granos de óxido de hierro y funcionalizadas en superficie, ligadas entre sí de manera permanente tras una reacción química, particularmente enlaces covalentes entre las superficies de las partículas adyacentes; también se describe un procedimiento de obtención de cadenas de gotitas de emulsión de ferrofluidos, ligadas entre sí por interacciones de naturaleza física. La longitud así como el diámetro de las cadenas permanentes así obtenidas se pueden controlar. Tales cadenas magnéticas constituyen objetos magnéticos anisótropos orientables y desplazables bajo el efecto de un campo magnético.

40 [0444] Las dimensiones de las cadenas magnéticas pueden responder a las mismas condiciones que las fibras magnéticas.

45 [0445] En general, los compuestos según la invención contienen ventajosamente una fase grasa y/o una fase acuosa, particularmente tal y como se ha definido previamente.

50 [0446] En lo que se refiere a la fase grasa, ésta puede contener aceites además de los aceites volátiles anteriormente mencionados, particularmente aceites hidrocarbonados o siliconados no volátiles en asociación, en su caso, con materias grasas sólidas tales como ceras y/o compuestos pastosos.

Otros compuestos

55 [0447] La composición puede contener partículas reflectantes, particularmente de reflejo metálico.

Partículas reflectantes

60 [0448] Estas partículas pueden ser de cualquier forma, por ejemplo de plaqueta o globulares, particularmente esféricas, alargadas o no, con en su caso un factor de importación de forma, y pueden presentar o no una susceptibilidad magnética no nula, relacionada con la presencia de un material magnético.

[0449] Cuando las partículas reflectantes son magnéticas, preferiblemente presentan una forma aplanada de tal manera que una modificación de su orientación dentro de la composición induzca un cambio de aspecto.

65

[0450] Las partículas reflectantes, sea cual sea su forma, pueden presentar una estructura multicapa o no y, en el caso de una estructura multicapa, contener por ejemplo al menos una capa que tenga preferiblemente un espesor uniforme, particularmente de un material que refleje, ventajosamente un compuesto metálico.

5 [0451] Cuando las partículas reflectantes no presentan estructura multicapa, pueden estar compuestas por ejemplo por al menos un compuesto metálico, por ejemplo un óxido metálico, particularmente un óxido de titanio o de hierro obtenido por síntesis.

10 [0452] Cuando las partículas reflectantes presentan una estructura multicapa, pueden por ejemplo contener un sustrato natural o sintético, particularmente un sustrato sintético al menos parcialmente recubierto por al menos una capa de un material reflectante, particularmente al menos una capa de al menos un compuesto metálico tal como un metal o aleación. La capa del compuesto metálico es ventajosamente una capa exterior de la estructura.

15 [0453] El sustrato puede ser monomaterial, multimaterial, orgánico y/o inorgánico.

[0454] De una forma más particular, el sustrato se puede seleccionar de vidrios, cerámicas, grafito, óxidos metálicos, alúminas, sílices, silicatos, particularmente aluminosilicatos y borosilicatos, mica sintética y sus mezclas, esta lista no es limitativa.

20 [0455] Como ejemplo de partículas reflectantes que comprenden un sustrato mineral recubierto por una capa de metal, se pueden citar igualmente las partículas que comprenden un sustrato de borosilicato recubierto de plata. Las partículas de sustrato de vidrio revestido de plata, en forma de plaquetas, se venden con el nombre MICROGLASS METASHINE REFSX 2025 PS de la empresa TOYAL. Las partículas de sustrato de vidrio revestido de aleación níquel/cromo/molibdeno se venden con el nombre CRYSTAL STAR GF 550, GF 2525 de la misma empresa.

25 [0456] Las partículas reflectantes, sea cual sea su forma, pueden igualmente ser seleccionadas de las partículas de sustrato sintético recubierto al menos parcialmente por al menos una capa de al menos un óxido metálico, seleccionado por ejemplo de óxidos de titanio, particularmente  $TiO_2$ , de hierro particularmente  $Fe_2O_3$ , de estaño, de cromo, sulfato de bario y los materiales siguientes:  $MgF_2$ ,  $CrF_3$ ,  $ZnS$ ,  $ZnSe$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $SeO_3$ ,  $SiO$ ,  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $MoS_2$  y sus mezclas.

30 [0457] Como ejemplo de tales partículas, se pueden citar por ejemplo las partículas que comprenden un sustrato de mica sintética revestida de dióxido de titanio, o las partículas de vidrio recubierto bien de óxido de hierro marrón, de óxido de titanio, de óxido de estaño o de una de sus mezclas como las vendidas bajo la marca REFLECTS® por la empresa ENGELHARD.

35 [0458] Como otros ejemplos de partículas reflectantes que presentan en superficie un compuesto metálico o que incluyen al menos un compuesto metálico recubierto, se pueden citar las partículas propuestas bajo las denominaciones METASHINE® ME 2040 PS, METASHINE® MC<sub>50</sub>90 PS o METASHINE® MC<sub>28</sub>0GP (2523) por la empresa NIPPON SHEET GLASS, SPHERICAL SILVER POWDER® DC 100, SILVER FLAKE® JV 6 o GOLD POWDER® A1570 por la empresa ENGELHARD, STARLIGHT REFLECTIONS FXM® por la empresa ENERGY STRATEGY ASSOCIATES INC, BRIGHT SILVER® 1 E 0.008X0.008 por la empresa MEADOWBROOK INVENTIONS, ULTRAMIN® (ALUMINIUM Poudre FINE LIVING), y COSMETIC METALLIC POWDER VISIONNAIRE BRIGHT SILVER SEA®, COSMETIC METALLIC POWDER VISIONNAIRE NATURAL GOLD® (60314) o COSMETIC METALLIC POWDER VISIONNAIRE HONEY® (60316) por la empresa ECKART.

40 [0459] Las partículas reflectantes pueden reflejar el espectro visible de manera sensiblemente uniforme, como es el caso por ejemplo de partículas revestidas de un metal como la plata o el aluminio, o no, lo que puede entonces llevar por ejemplo a un reflejo metálico que tiene un tono no neutro, amarillo, rosa, rojo, bronce, anaranjado, marrón, oro y/o cobrizo, según la naturaleza por ejemplo del compuesto metálico de superficie.

45 [0460] Las partículas reflectantes pueden estar presentes en la composición en un contenido que va de 0,5 % a 60 % con respecto al peso total de la primera composición, particularmente de 1 % a 30 % en peso, por ejemplo de 3 % a 10 % en peso.

50 [0461] La composición puede contener al menos un pigmento difractivo.

Pigmento difractivo

55 [0462] Por "pigmento difractivo", se designa un pigmento capaz de producir una variación de color según el ángulo de observación cuando es alumbrado con luz blanca, debido a la presencia de una estructura que difracta la luz. Tal pigmento a veces se denomina incluso pigmento holográfico.

60 [0463] Un pigmento difractivo puede contener una red de difracción, capaz por ejemplo de difractar en direcciones definidas un rayo de luz monocromático incidente.

- [0464] La red de difracción puede contener un motivo periódico, particularmente una línea, la distancia entre dos motivos adyacentes es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la luz incidente.
- 5 [0465] Cuando la luz incidente es policromática, la red de difracción va a separar los diferentes componentes espectrales de la luz y producir un efecto arco iris.
- [0466] Se podrá hacer referencia de forma útil con relación a la estructura de los pigmentos difractivos al artículo "Pigments Exhibiting Diffractive Effects" de Alberto Argoitia and Matt Witzman, 2002, Society of Vacuum coaters, 45th Annual Technical Conference Proceedings 2002.
- 10 [0467] El pigmento difractivo se puede realizar con motivos que tengan diferentes perfiles, particularmente triangulares, simétricos o no, con muescas, de anchura constante o no, sinusoidales, escalonados.
- [0468] La frecuencia espacial de la red y la profundidad de los motivos serán seleccionadas en función del grado de separación de diferentes órdenes deseados. La frecuencia puede variar por ejemplo entre 500 y 3.000 líneas por mm.
- 15 [0469] Preferiblemente, las partículas del pigmento difractivo presentan cada una de ellas una forma aplanada, y particularmente son en forma de plaqueta.
- [0470] Una misma partícula de pigmento puede contener dos redes de difracción cruzadas, perpendiculares o no, con la misma delineación o no.
- [0471] El pigmento difractivo puede presentar una estructura multicapa que comprenda una capa de un material reflectante, recubierta al menos por un lado de una capa de un material dieléctrico. Este último puede conferir una mejor rigidez y durabilidad al pigmento difractivo. El material dieléctrico se puede seleccionar entonces de por ejemplo los materiales siguientes:  $MgF_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $AlF_3$ ,  $CeF_3$ ,  $LaF_3$ ,  $NdF_3$ ,  $SmF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $LiF$  y sus asociaciones. El material reflectante se puede seleccionar por ejemplo de los metales y sus aleaciones y también de los materiales reflejantes no metálicos. Entre los metales que se pueden utilizar, se pueden citar Al, Ag, Cu, Au, Pt, Sn, Ti, Pd, Ni, Co, Rd, Nb, Cr y sus materiales, asociaciones o aleaciones. Tal material reflectante puede, por sí solo, constituir el pigmento difractivo que será entonces monocapa.
- 25 [0472] Alternativamente, el pigmento difractivo puede contener una estructura multicapa que comprenda un núcleo de un material dieléctrico recubierto por una capa reflectante al menos por un lado, incluso encapsulando completamente el núcleo. Una capa de un material dieléctrico puede igualmente cubrir la o las capas reflectantes. El material dieléctrico utilizado es entonces preferiblemente inorgánico, y se puede seleccionar por ejemplo de los fluoruros metálicos, los óxidos metálicos, los sulfuros metálicos, los nitruros metálicos, los carburos metálicos y sus asociaciones. El material dieléctrico puede estar en estado cristalino, semi-cristalino o amorfo. El material dieléctrico, en esta configuración, se puede seleccionar por ejemplo de los materiales siguientes:  $MgF_2$ ,  $SiO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $WO$ ,  $AlN$ ,  $BN$ ,  $B_4C$ ,  $WC$ ,  $TiC$ ,  $TiN$ ,  $N_4Si_3$ ,  $ZnS$ , las partículas de vidrio, los carbonos de tipo diamante y sus asociaciones.
- 30 [0473] Alternativamente, el pigmento difractivo puede estar compuesto por un material dieléctrico o cerámico preformado tal como un mineral en lámina natural, por ejemplo la mica peroskovita o el talco, o láminas sintéticas formadas a partir de vidrio, de alúmina, de  $SiO_2$ , de carbono, de un óxido de hierro/mica, de mica recubierta de  $BN$ , de  $BC$ , de grafito, de oxocloruro de bismuto, y sus asociaciones.
- 35 [0474] En lugar de una capa de un material dieléctrico, otros materiales que mejoran las propiedades mecánicas pueden ser convenientes. Tales materiales pueden contener silicona, silicidos metálicos, materiales semiconductores formados a partir de elementos de los grupos III, IV y V, metales que tienen una estructura cristalina cúbica centrada, composiciones o materiales de cermet, vidrios semiconductores, y sus asociaciones variadas.
- 40 [0475] El pigmento difractivo utilizado se puede seleccionar particularmente de los descritos en la solicitud de la patente US 2003/0031870 publicada el 13 febrero de 2003.
- [0476] Un pigmento difractivo puede contener por ejemplo la estructura siguiente:  $MgF_2/Al/MgF_2$ , un pigmento difractivo que tiene esta estructura es comercializado con el nombre SPECTRAFLAIR 1400 Pigment Silver por la empresa FLEX PRODUCTS, o SPECTRAFLAIR 1400 Pigment Silver FG. La proporción en peso del  $MgF_2$  puede estar comprendida entre 80 y 95 % del peso total del pigmento.
- 45 [0477] Otros pigmentos difractivos son comercializados bajo las denominaciones Metalure® Prismatic por la empresa ECKART®.
- 50 [0478] La cantidad de pigmento difractivo puede variar, en peso con respecto al peso total de la primera composición, por ejemplo de 0,1 a 5 %.
- 55 [0479] La dimensión del pigmento difractivo puede estar comprendida por ejemplo entre 5 y 200  $\mu m$ , mejor entre 5 y 100  $\mu m$ , por ejemplo entre 5 y 30  $\mu m$ .
- 60
- 65

[0480] El espesor de las partículas de pigmento difractivo puede ser inferior o igual a 3  $\mu\text{m}$ , mejor 2  $\mu\text{m}$ , por ejemplo del orden de 1  $\mu\text{m}$ .

5 Otros agentes de coloración

[0481] La composición puede contener al menos un agente de coloración que produce luz por absorción de al menos una parte del espectro visible.

10 [0482] Tal agente de coloración que produce un color por un fenómeno de absorción puede estar constituido por un pigmento magnético o no, orgánico o inorgánico o híbrido que comprenda a la vez materia orgánica y materia inorgánica.

15 [0483] El agente de coloración puede ser un compuesto de partículas o no.

[0484] En su caso, las partículas de un mismo pigmento magnético constituyen a la vez el agente de coloración que produce el color por un fenómeno de absorción y los cuerpos magnéticos.

20 [0485] Cuando el agente de coloración incluye un colorante, éste se puede seleccionar de los colorantes liposolubles e hidrosolubles.

[0486] Los colorantes liposolubles son por ejemplo el rojo Sudan, el DC Red 17, el DC Green 6, el  $\beta$ -caroteno, el aceite de soja, el marrón Sudan, el DC Yellow 11, el DC Violet 2, el DC Orange 5, el amarillo quinoleína.

25 [0487] Los colorantes hidrosolubles son por ejemplo el jugo de remolacha y el azul de metileno.

[0488] Los colorantes pueden por ejemplo representar de 0,1 a 20 % del peso de la primera o de la segunda composición, incluso de 0,1 a 6%, cuando están presentes.

30 [0489] El agente de coloración puede aún incluso una laca o un pigmento orgánico seleccionado de los materiales siguientes y sus mezclas:

- el carmín de cochinilla,
- los pigmentos orgánicos de colorantes azoicos, antraquinónicos, índigos, xanténicos, pirénicos, quinolínicos, de trifenilmetano, de fluorano,
- las lacas orgánicas o sales insolubles de sodio, de potasio, de calcio, de bario, de aluminio, de circonio, de estroncio, de titanio, de colorantes ácidos tales como los colorantes azoicos, antraquinónicos, índigos, xanténicos, pirénicos, quinolínicos, de trifenilmetano, de fluorano, estos colorantes pueden contener al menos un grupo ácido carboxílico o sulfónico.

40 [0490] Entre los pigmentos orgánicos, se puede particularmente citar los conocidos bajo las denominaciones siguientes: D&C Blue n° 4, D&C Brown n° 1, D&C Green n° 5, D&C Green n° 6, D&C Orange n° 4, D&C Orange n° 5, D&C Orange n° 10, D&C Orange n° 11, D&C Red n° 6, D&C Red n° 7, D&C Red n° 17, D&C Red n° 21, D&C Red n° 22, D&C Red n° 27, D&C Red n° 28, D&C Red n° 30, D&C Red n° 31, D&C Red n° 33, D&C Red n° 34, D&C Red n° 36, D&C Violet n° 2, D&C Yellow n° 7, D&C Yellow n° 8, D&C Yellow n° 10, D&C Yellow n° 11, FD&C Blue n° 1, FD&C Green n° 3, FD&C Red n° 40, FD&C Yellow n° 5, FD&C Yellow n° 6.

50 [0491] El agente de coloración puede ser una laca orgánica soportada por un soporte orgánico tal como la colofonia o el benzoato de aluminio, por ejemplo.

[0492] Entre las lacas orgánicas, se pueden citar en particular las conocidas bajo las denominaciones siguientes: D&C Red n° 2 Aluminium lake, D&C Red n° 3 Aluminium lake, D&C Red n° 4 Aluminium lake, D&C Red n° 6 Aluminium lake, D&C Red n° 6 Barium lake, D&C Red n° 6 Barium/Strontium lake, D&C Red n° 6 Strontium lake, D&C Red n° 6 Potassium lake, D&C Red n° 7 Aluminium lake, D&C Red n° 7 Barium lake, D&C Red n° 7 Calcium lake, D&C Red n° 7 Calcium/Strontium lake, D&C Red n° 7 Zirconium lake, D&C Red n° 8 Sodium lake, D&C Red n° 9 Aluminium lake, D&C Red n° 9 Barium lake, D&C Red n° 9 Barium/Strontium lake, D&C Red n° 9 Zirconium lake, D&C Red n° 10 Sodium lake, D&C Red n° 19 Aluminium lake, D&C Red n° 19 Barium lake, D&C Red n° 19 Zirconium lake, D&C Red n° 21 Aluminium lake, D&C Red n° 21 Zirconium lake, D&C Red n° 22 Aluminium lake, D&C Red n° 27 Aluminium lake, D&C Red n° 27 Aluminium/Titanium/Zirconium lake, D&C Red n° 27 Barium lake, D&C Red n° 27 Calcium lake, D&C Red n° 27 Zirconium lake, D&C Red n° 28 Aluminium lake, D&C Red n° 30 lake, D&C Red n° 31 Calcium lake, D&C Red n° 33 Aluminium lake, D&C Red n° 34 Calcium lake, D&C Red n° 36 lake, D&C Red n° 40 Aluminium lake, D&C Blue n° 1 Aluminium lake, D&C Green n° 3 Aluminium lake, D&C Orange n° 4 Aluminium lake, D&C Orange n° 5 Aluminium lake, D&C Orange n° 5 Zirconium lake, D&C Orange n° 10 Aluminium lake, D&C Orange n° 17 Barium lake, D&C Yellow n° 5 Aluminium lake, D&C Yellow n° 5 Zirconium lake, D&C Yellow n° 6 Aluminium lake, D&C Yellow n° 7 Zirconium lake, D&C Yellow n° 10 Aluminium lake, FD&C Blue n° 1 Aluminium lake, FD&C Red n° 4 Aluminium lake, FD&C Yellow n° 5 Aluminium lake, FD&C Yellow n° 6 Aluminium lake.

- 5 [0493] Los materiales químicos correspondientes a cada uno de los materiales colorantes orgánicos citados previamente se mencionan en la obra "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", Edition 1997, páginas 371 a 386 y 524 a 528, publicada por "The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association", cuyo contenido se incorpora en la presente solicitud por referencia.
- [0494] La composición puede contener un pigmento compuesto, que comprende un núcleo recubierto al menos parcialmente por una corteza.
- 10 Pigmentos compuestos
- [0495] Un pigmento compuesto puede estar compuesto particularmente por partículas que comprenden:
- 15     – un núcleo inorgánico,  
      – al menos un revestimiento al menos parcial de al menos un material colorante orgánico.
- [0496] Al menos un aglomerante puede ventajosamente contribuir a la fijación del material colorante orgánico sobre el núcleo inorgánico.
- 20 [0497] Las partículas de pigmento compuesto pueden presentar formas variadas. Estas partículas pueden ser particularmente en forma de plaquetas o globulares, en particular esféricas, y ser huecas o rellenas. Por "en forma de plaquetas", se refiere a las partículas cuya relación de la dimensión mayor al espesor es superior o igual a 5.
- 25 [0498] Un pigmento compuesto puede presentar por ejemplo una superficie específica comprendida entre 1 y 1000 m<sup>2</sup>/g, particularmente entre 10 y 600 m<sup>2</sup>/g aproximadamente, y en particular entre 20 y 400 m<sup>2</sup>/g aproximadamente. La superficie específica es el valor medido por el método BET.
- [0499] La proporción másica del núcleo puede exceder 50 % con respecto al peso total del pigmento compuesto, por ejemplo ir de 50 % a 70%, por ejemplo de 60 % a 70 %.
- 30 [0500] El pigmento compuesto puede ser diferente de un pigmento interferencial como se describe por ejemplo en la patente US 6 428 773. Un pigmento interferencial incluye por ejemplo varias capas de espesores constantes de materiales seleccionados para poder producir las interferencias ópticas.
- 35 [0501] La saturación C\* del pigmento compuesto puede ser superior o igual a 30, medida según el protocolo siguiente.
- Protocolo de medida de la saturación del pigmento compuesto:
- [0502] Los valores a\* y b\* en el espacio CIE L\*a\*b\* del pigmento compuesto se miden como sigue:
- 40     El pigmento compuesto puro se compacta en una placa rectangular que tiene como dimensiones 2 x 1,5 cm y una profundidad de 3 mm, aplicando una presión de 100 bares.
- 45 [0503] Los valores a\* y b\* del pigmento compactado se miden con un espectrofotómetro MINOLTA 3700d, en modo especular excluido, bajo iluminante D65, abertura media. La saturación es dada por  $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ .
- Núcleo inorgánico
- [0504] El núcleo inorgánico puede ser de cualquier forma conveniente para la fijación de partículas de materia colorante orgánica, por ejemplo esférico, globular, granular, poliédrico, acicular, fusiforme, aplanado en forma de copo, de grano de arroz, de carcasa, a la igual que una combinación de estas formas, esta lista no es limitativa.
- [0505] Preferiblemente, la relación de la dimensión mayor del núcleo a su dimensión menor es entre 1 y 50.
- 55 [0506] El núcleo inorgánico puede presentar un tamaño medio comprendido entre aproximadamente 1 nm y aproximadamente 100 nm, incluso entre aproximadamente 5 nm y aproximadamente 75 nm, por ejemplo entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 50 nm, particularmente 20 o 25 nm.
- [0507] Por "tamaño medio" se entiende la dimensión dada por la distribución granulométrica estadística en la mitad de la población, denominada D50. El tamaño medio puede ser un tamaño medio en número determinado por análisis de imagen (microscopía electrónica).
- 60 [0508] El núcleo inorgánico puede presentar un índice de refracción superior o igual a 2, incluso superior o igual a 2,1, por ejemplo superior o igual a 2,2.
- 65

- 5 [0509] El núcleo inorgánico puede estar realizado de un material magnético o no seleccionado de la lista no limitativa que comprende las sales metálicas y óxidos metálicos, particularmente los óxidos de titanio, de circonio, de cerio, de zinc, de hierro, de azul férrico, de aluminio y de cromo, las alúminas, los vidrios, las cerámicas, el grafito, los sílices, los silicatos, particularmente los aluminosilicatos y los borosilicatos, la mica sintética y sus mezclas.
- 10 [0510] Los óxidos de titanio, particularmente  $TiO_2$ , de hierro, particularmente  $Fe_2O_3$ , de cerio, de zinc y de aluminio, los silicatos, particularmente los aluminosilicatos y los borosilicatos son particularmente adecuados.
- [0511] El núcleo inorgánico puede presentar una superficie específica, medida por el método BET, comprendida por ejemplo entre aproximadamente  $1\ m^2/g$  y aproximadamente  $1.000\ m^2/g$ , mejor entre aproximadamente  $10\ m^2/g$  y aproximadamente  $600\ m^2/g$ , por ejemplo entre aproximadamente  $20\ m^2/g$  y aproximadamente  $400\ m^2/g$ .
- [0512] El núcleo inorgánico puede tener color, en su caso.
- 15 **Material colorante orgánico**
- [0513] El material colorante orgánico puede contener por ejemplo al menos un pigmento orgánico, por ejemplo al menos una laca orgánica.
- 20 [0514] El material colorante orgánico se puede seleccionar por ejemplo de los compuestos particulados insolubles en el medio fisiológicamente aceptable de la composición.
- [0515] El material colorante orgánico puede contener por ejemplo pigmentos, por ejemplo lacas orgánicas u otros materiales colorantes orgánicos, que se pueden seleccionar de los compuestos siguientes y sus mezclas:
- 25
- el carmín de cochinilla,
  - los pigmentos orgánicos de colorantes azoicos, antraquinónicos, índigos, xanténicos, pirénicos, quinolínicos, de trifenilmetano, de fluorano,
  - las lacas orgánicas o sales insolubles de sodio, de potasio, de calcio, de bario, de aluminio, de circonio, de estroncio, de titanio, de colorantes ácidos tales como los colorantes azoicos, antraquinónicos, índigos, xanténicos, pirénicos, quinolínicos, de trifenilmetano, de fluorano, estos colorantes pueden contener al menos un grupo ácido carboxílico o sulfónico.
- 30
- [0516] Entre los pigmentos orgánicos, se puede particularmente citar los conocidos bajo las denominaciones siguientes: D&C Blue n° 4, D&C Brown n° 1, D&C Green n° 5, D&C Green n° 6, D&C Orange n° 4, D&C Orange n° 5, D&C Orange n° 10, D&C Orange n° 11, D&C Red n° 6, D&C Red n° 7, D&C Red n° 17, D&C Red n° 21, D&C Red n° 22, D&C Red n° 27, D&C Red n° 28, D&C Red n° 30, D&C Red n° 31, D&C Red n° 33, D&C Red n° 34, D&C Red n° 36, D&C Violet n° 2, D&C Yellow n° 7, D&C Yellow n° 8, D&C Yellow n° 10, D&C Yellow n° 11, FD&C Blue n° 1, FD&C Green n° 3, FD&C Red n° 40, FD&C Yellow n° 5, FD&C Yellow n° 6.
- 35
- [0517] El material colorante orgánico puede contener una laca orgánica soportada por un soporte orgánico tal como la colofonia o el benzoato de aluminio, por ejemplo.
- 40
- [0518] Entre las lacas orgánicas, se puede en particular citar las conocidas bajo las denominaciones siguientes: D&C Red n° 2 Aluminium lake, D&C Red n° 3 Aluminium lake, D&C Red n° 4 Aluminium lake, D&C Red n° 6 Aluminium lake, D&C Red n° 6 Barium lake, D&C Red n° 6 Barium/Strontium lake, D&C Red n° 6 Strontium lake, D&C Red n° 6 Potassium lake, D&C Red n° 7 Aluminium lake, D&C Red n° 7 Barium lake, D&C Red n° 7 Calcium lake, D&C Red n° 7 Calcium/Strontium lake, D&C Red n° 7 Zirconium lake, D&C Red n° 8 Sodium lake, D&C Red n° 9 Aluminium lake, D&C Red n° 9 Barium lake, D&C Red n° 9 Barium/Strontium lake, D&C Red n° 9 Zirconium lake, D&C Red n° 10 Sodium lake, D&C Red n° 19 Aluminium lake, D&C Red n° 19 Barium lake, D&C Red n° 19 Zirconium lake, D&C Red n° 21 Aluminium lake, D&C Red n° 21 Zirconium lake, D&C Red n° 22 Aluminium lake, D&C Red n° 27 Aluminium lake, D&C Red n° 27 Aluminium/Titanium/Zirconium lake, D&C Red n° 27 Barium lake, D&C Red n° 27 Calcium lake, D&C Red n° 27 Zirconium lake, D&C Red n° 28 Aluminium lake, D&C Red n° 30 lake, D&C Red n° 31 Calcium lake, D&C Red n° 33 Aluminium lake, D&C Red n° 34 Calcium lake, D&C Red n° 36 lake, D&C Red n° 40 Aluminium lake, D&C Blue n° 1 Aluminium lake, D&C Green n° 3 Aluminium lake, D&C Orange n° 4 Aluminium lake, D&C Orange n° 5 Aluminium lake, D&C Orange n° 5 Zirconium lake, D&C Orange n° 10 Aluminium lake, D&C Orange n° 17 Barium lake, D&C Yellow n° 5 Aluminium lake, D&C Yellow n° 5 Zirconium lake, D&C Yellow n° 6 Aluminium lake, D&C Yellow n° 7 Zirconium lake, D&C Yellow n° 10 Aluminium lake, FD&C Blue n° 1 Aluminium lake, FD&C Red n° 4 Aluminium lake, FD&C Red n° 40 Aluminium lake, FD&C Yellow n° 5 Aluminium lake, FD&C Yellow n° 6 Aluminium lake.
- 45
- 50
- 55
- 60
- [0519] Los compuestos químicos correspondientes a cada uno de los materiales colorantes orgánicos citados previamente se mencionan en la obra "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", Edition 1997, páginas 371 a 386 y 524 a 528, publicada por "The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association", cuyo contenido se incorpora en la presente solicitud por referencia.
- 65

[0520] La proporción másica de material colorante orgánico puede estar comprendida entre aproximadamente 10 partes y aproximadamente 500 partes en peso para 100 partes del núcleo inorgánico, incluso entre aproximadamente 20 partes y aproximadamente 250 partes en peso, por ejemplo entre aproximadamente 40 partes y aproximadamente 125 partes en peso para 100 partes del núcleo inorgánico.

[0521] El contenido total de material colorante orgánico de la composición, derivado del pigmento compuesto y de otros pigmentos eventuales, puede ser por ejemplo inferior a 10%, con respecto al peso total de la composición.

[0522] La proporción del material colorante orgánico puede exceder 30 % con respecto al peso total del pigmento compuesto, por ejemplo ir de 30 a 50%, por ejemplo de 30 a 40%.

Aglomerante

[0523] El aglomerante del pigmento compuesto puede ser de cualquier tipo siempre que permita al material colorante orgánico adherirse a la superficie del núcleo inorgánico.

[0524] El aglomerante se puede seleccionar particularmente de una lista no limitativa que comprende compuestos siliconados, compuestos poliméricos, oligoméricos o similares, y en particular de organosilanos, organosilanos fluoroalquilados y polisiloxanos, por ejemplo polimetilhidrogenosiloxano, así como diversos agentes enlazadores, tales como los agentes enlazadores a base de silanos, de titanatos, de aluminatos, de circonatos y sus mezclas.

[0525] El compuesto siliconado se puede seleccionar de una lista no limitativa que comprende particularmente:

- los organosilanos (1) obtenidos a partir de alcoxisilanos,
- los polisiloxanos (2) modificados o no seleccionados de una lista no limitativa que comprende:
- los polisiloxanos modificados (2A) que comprenden al menos un radical seleccionado de, particularmente, los poliéteres, los poliésteres y los compuestos epoxi (éstos se denominarán "polisiloxanos modificados"),
- los polisiloxanos (2B) que portan sobre un átomo de silicio situado en la extremidad del polímero, al menos un grupo elegido de una lista no limitativa que comprende los ácidos carboxílicos, los alcoholes o los grupos hidroxilo, y
- los compuestos organosilanos fluoroalquilados (3) obtenidos a partir de fluoroalquilsilanos.

[0526] Los compuestos organosilanos (1) se pueden obtener a partir de compuestos alcoxisilanos representados por la fórmula (I):

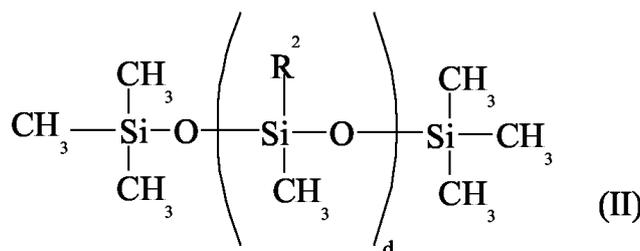


en la cual:

- R<sup>1</sup> representa C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH-CH<sub>2</sub>- o un radical de tipo C<sub>b</sub>H<sub>2b+1</sub>- (donde b varía de 1 a 18),
- X representa CH<sub>3</sub>O- o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-, y
- a varía de 0 a 3.

[0527] Los ejemplos específicos de compuestos alcoxisilanos pueden incluir los alcoxisilanos seleccionados de: metiltrietoxisilano, dimetildietoxisilano, feniltrietoxisilano, difenildietoxisilano, metiltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, difenildimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, deciltrimetoxisilano y similares, en particular de metiltrietoxisilano, feniltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, dimetildimetoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, y aún mejor metiltrietoxisilano, metiltrimetoxisilano, feniltrietoxisilano.

[0528] Los polisiloxanos (2) pueden particularmente responder a la fórmula (II):

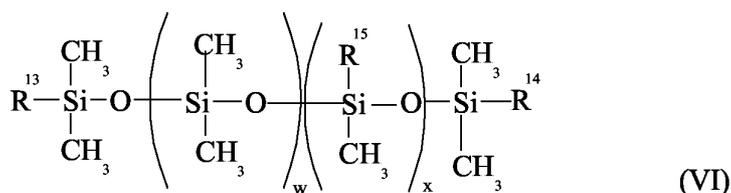


en la cual R<sup>2</sup> representa H- o CH<sub>3</sub>- y d varía de 15 a 450.

[0529] Entre estos polisiloxanos, aquellos para los cuales R<sup>2</sup> representa H son preferidos.

[0530] Los polisiloxanos modificados (2A) pueden particularmente responder a las fórmulas siguientes:

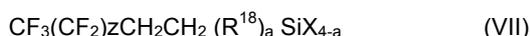




en la cual  $\text{R}^{13}$  y  $\text{R}^{14}$  pueden representar  $-\text{OH}$ ,  $\text{R}^{16}-\text{OH}$  o  $\text{R}^{17}-\text{COOH}$ , independientemente uno del otro;  $\text{R}^{15}$  representa  $-\text{CH}_3$  o  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}^{16}$  y  $\text{R}^{17}$  representa  $-(\text{CH}_2)_y-$ ; y varía de 1 a 15;  $w$  varía de 1 a 200 y  $x$  varía de 0 a 100.

[0533] Entre estos polisiloxanos modificados sobre al menos un extremo, los que portan al menos radical ( $\text{R}^{16}$  y/o  $\text{R}^{17}$ ) que porta una agrupación ácida carboxílica sobre al menos un átomo de silicio terminal son también preferidos.

[0534] Los compuestos organosilanos fluoroalquilados (3) se pueden obtener a partir de fluoroalquilo silanos representados por la fórmula (VII):



en la cual:

- $\text{R}^{18}$  representa  $\text{CH}_3-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}-$  o  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ ,
- $\text{X}$  representa  $\text{CH}_3\text{O}-$  o  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ ,
- $Z$  varía de 0 a 15 y  $a$  varía de 0 a 3.

[0535] Los fluoroalquilsilanos se pueden seleccionar particularmente de una lista no limitativa que comprende particularmente trifluoropropiltrimetoxisilano, tridecafluorooctiltrimetoxisilano, heptadecafluorodeciltrimetoxisilano, heptadecafluorodecilmetildimetoxisilano, trifluoropropiltriethoxisilano, tridecafluorooctiltriethoxisilano, heptadecafluorodeciltriethoxisilano, heptadecafluorodecilmetildietoxisilano y similares, en particular el trifluoropropiltrimetoxisilano, tridecafluorooctiltrimetoxisilano y heptadecafluorodeciltrimetoxisilano, y aún mejor trifluoropropil trimetoxisilano y tridecafluorooctiltrimetoxisilano.

[0536] Los agentes enlazadores a base de silano se pueden seleccionar de una lista no limitativa que comprende particularmente viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano,  $\gamma$ -aminopropil-triethoxisilano,  $\gamma$ -flicidoxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano,  $N$ - $\beta$ (aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano,  $\gamma$ -cloropropiltrimetoxisilano y similares.

[0537] Los agentes enlazadores a base de titanato se pueden seleccionar de la lista que comprende titanato de isopropilestearoilo, titanato de isopropiltris(dioctilpirofosfato), titanato de isopropiltri(n-aminoetil-aminoetil), titanato de tetraoctilbis(ditridecilo fosfato), titanato de tetra(2,2-diariloximetil-1-butil)bis(ditridecil)fosfato, titanato de bis(dioctilpirofosfato)oxiacetato, titanato de bis(dioctilpirofosfato)etileno y sus similares.

[0538] Los agentes enlazadores a base de aluminato se pueden seleccionar de diisopropilato de acetoalcoxialuminio, diisopropoximonoetilacetoacetato de aluminio, trietilacetoacetato de aluminio, triacetilacetato de aluminio y sus similares.

[0539] Los agentes enlazadores a base de circonato se pueden seleccionar de una lista que comprende particularmente tetraquisacetilacetato de circonio, dibutoxibisacetilacetato de circonio, tetraquisetilacetoacetato de circonio, tributoximonoetilacetoacetato de circonio, tributoxiacetilacetato de circonio y sus similares.

[0540] Los compuestos que sirven como aglomerante pueden particularmente presentar una masa molar que puede variar entre 300 y 100.000.

[0541] Para obtener una capa que cubra los núcleos inorgánicos uniformemente, el aglomerante está preferiblemente en un estado líquido o soluble en agua o en diferentes solventes.

[0542] La cantidad de aglomerante puede variar de 0,01 a 15%, particularmente de 0,02 a 12,5 % y en particular de 0,03 a 10% en peso (calculada con respecto a C o Si) con respecto al peso de las partículas que comprenden el núcleo y el aglomerante. Para más detalles sobre la manera de calcular la cantidad relativa de aglomerante, se puede referir a la solicitud EP 1.184.426 A2. La proporción relativa de aglomerante puede ser inferior o igual a 5%, por ejemplo inferior o igual a 3%, con respecto al peso total del pigmento compuesto.

Preparación del pigmento compuesto

[0543] El pigmento compuesto se puede preparar mediante cualquier procedimiento apropiado, por ejemplo un procedimiento mecánico-químico o un procedimiento de precipitación en solución, con disolución del material colorante orgánico y luego precipitación a la superficie del núcleo.

5 [0544] Un aglomerante se puede utilizar o no.

[0545] Un procedimiento que comprende una mezcla mecánica de un pigmento orgánico y del núcleo inorgánico se prefiere.

10 [0546] Un aglomerante se puede agregar y mezclar al núcleo inorgánico antes de introducir el material colorante orgánico.

15 [0547] El pigmento compuesto se puede realizar por ejemplo por uno de los procedimientos descritos en las solicitudes de patente europea EP 1.184.426 y EP 1.217.046, cuyos contenidos son incorporados aquí por referencia, ventajosamente por el procedimiento descrito en la solicitud EP 1.184.426.

20 [0548] En un ejemplo de relación, se empieza por mezclar las partículas destinadas a constituir el núcleo inorgánico con el aglomerante.

[0549] De tal manera que el aglomerante se adhiere uniformemente a la superficie del núcleo inorgánico, es preferible pasar estas partículas antes por un triturador, para desaglomerarlas.

25 [0550] Las condiciones de mezcla y de agitación se seleccionan de tal manera que el núcleo se cubra uniformemente de aglomerante. Estas condiciones se pueden controlar para que la carga lineal esté comprendida entre 19,6 y 19160 N/cm, en particular entre 98 y 14170 N/cm y mejor entre 147 y 980 N/cm; el tiempo de tratamiento es particularmente entre 5 mn y 24 horas y mejor de 10 mn a 20 horas; la velocidad de rotación puede estar comprendida entre 2 y 1000 trs/mn, en particular entre 5 y 1000 trs/mn y mejor entre 10 y 800 trs/mn.

30 [0551] Después de que el aglomerante haya recubierto el núcleo inorgánico, el material colorante orgánico se añade y mezcla con agitación para adherirse a la capa de aglomerante.

[0552] Los métodos de adición pueden ser por ejemplo una adición en gran cantidad, de manera continua, o en pequeña cantidad.

35 [0553] La mezcla y la agitación, ya sea de los núcleos inorgánicos con el aglomerante o del material colorante orgánico con los núcleos inorgánicos recubiertos de aglomerante, se pueden realizar utilizando un aparato que puede aplicar una fuerza cortante espatular y/o de compresión a la mezcla de polvos. Tales equipos son por ejemplo mezcladoras de ruedas, de láminas y similares. Las mezcladoras de ruedas son particularmente adecuadas. Una lista de aparatos que pueden ser adecuados se da en la solicitud EP 1.184.426 A2.

[0554] Otro método de fabricación de un pigmento compuesto se describe en la patente JP 3286463, que divulga un procedimiento de precipitación en solución.

45 [0555] El material colorante orgánico se disuelve en etanol, los núcleos inorgánicos se dispersan a continuación en esta solución etanólica.

[0556] A continuación, se agrega lentamente sobre estas mezclas una solución acuosa alcalina de carbonato de sodio o de potasio, luego por último, lentamente, una solución etanólica de cloruro de calcio, todo bajo agitación.

50 [0557] Además de un agente de coloración que absorbe la luz por un fenómeno de absorción, la composición puede contener al menos un pigmento interferencial o difractivo, y/o partículas reflectantes.

55 [0558] En un ejemplo de realización de la invención, la primera composición incluye al menos un agente de coloración goniocromático que permite observar un cambio de color en función del ángulo de observación. Este agente de coloración goniocromático puede ser o no magnético.

60 [0559] Cuando la primera composición incluye partículas magnéticas de cierto color y un agente de coloración goniocromático no magnético, este último se puede elegir de tal manera que el trayecto de color pase sensiblemente por el color partículas magnéticas.

[0560] Esto puede permitir por ejemplo hacer más difícilmente detectables las partículas magnéticas en ausencia de una orientación de éstas bajo el efecto de un campo magnético.

[0561] Esto puede permitir igualmente que sólo aparezca el motivo inducido por la orientación de las partículas magnéticas en ciertas condiciones de observación y/o de alumbrado del soporte maquillado, lo que puede permitir crear efectos particularmente atractivos de aparición y de disposición del motivo.

#### 5 Agentes de coloración goniocromáticos

[0562] La composición puede contener al menos un agente de coloración goniocromático, que puede presentar propiedades magnéticas, en su caso.

10 [0563] Por "agente de coloración goniocromático", se designa en el sentido de la presente invención a un agente de coloración que permite obtener, cuando la composición se extiende sobre un soporte, un trayecto de color en el plano  $a*b^*$  del espacio colorimétrico CIE 1976 que corresponde a una variación  $D_h$  del ángulo de tono  $h$  de al menos  $20^\circ$  cuando se hace variar el ángulo de observación con respecto al normal entre  $0^\circ$  y  $80^\circ$ , para un ángulo de oblicuidad de la luz de  $45^\circ$ .

15 [0564] El trayecto de color se puede medir por ejemplo a través de un espectrogonioreflectómetro de la marca INSTRUMENT SYSTEMS con la referencia GON 360 GONIOMETER, después de que la primera composición se haya extendido en estado fluido con un espesor de  $300 \mu\text{m}$  mediante un difusor automático sobre una tarjeta de contraste de la marca ERICHSEN y con referencia Typ 24/5, la medida se realiza sobre el fondo negro de la tarjeta.

20 [0565] El agente de coloración goniocromático se puede seleccionar por ejemplo de las estructuras multicapa interferenciales y los agentes de coloración de cristales líquidos.

25 [0566] En el caso de una estructura multicapa, ésta puede contener por ejemplo al menos dos capas, cada capa realizada por ejemplo a partir de al menos un material elegido del grupo constituido por los materiales siguientes:  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Va}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{MoS}_2$ , criolita, aleaciones, polímeros y sus asociaciones.

30 [0567] La estructura multicapa puede presentar o no, con respecto a una capa central, una simetría en la naturaleza química de las capas apiladas. Según el espesor y la naturaleza de las diferentes capas, se obtienen diferentes efectos.

35 [0568] Ejemplos de estructuras multicapa interferenciales simétricas son por ejemplo las estructuras siguientes:  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  un pigmento que tiene esta estructura es comercializado con el nombre SICOPEARL por la empresa BASF;  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{mica-óxido}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$   $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{mica-óxido}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , pigmentos que tienen estas estructuras son comercializados con el nombre XIRONA por la empresa MERCK (Darmstadt).

40 [0569] Los agentes de coloración de cristales líquidos comprenden por ejemplo siliconas o éteres de celulosa sobre los cuales son injertados grupos mesomorfos. Como partículas goniocromáticas de cristales líquidos se pueden utilizar por ejemplo las vendidas por la empresa CHENIX así como las comercializadas con el nombre HELICONE® HC por la empresa WACKER.

45 [0570] Como agente de coloración goniocromático se pueden también utilizar ciertos nácares, pigmentos de efectos sobre sustrato sintético, particularmente sustrato de tipo alúmina, sílice, borosilicato, óxido de hierro, aluminio o virutas holográficas interferenciales derivadas de una película de politereftalato.

#### Nácares

50 [0571] Por "nácar", hay que incluir las partículas coloreadas de cualquier forma, irisadas o no, particularmente producidas por ciertos moluscos en su concha o sintetizadas y que presentan un efecto de color por interferencia óptica.

55 [0572] Los nácares se pueden seleccionar de los pigmentos nacarados tales como la mica titanio recubierta con un óxido de hierro, la mica recubierta por oxiclورو de bismuto, la mica titanio recubierta con óxido de cromo, la mica titanio recubierta con un colorante orgánico particularmente del tipo precitado así como los pigmentos nacarados a base de oxiclورو de bismuto. Puede igualmente tratarse de partículas de mica en la superficie las cuales se superponen al menos dos capas sucesivas de óxidos metálicos y/o de materias colorantes orgánicas.

60 [0573] Los nácares pueden de forma más particular poseer un color o un reflejo amarillo, rosa, rojo, bronce, anaranjado, marrón, oro y/o cobrizo.

65 [0574] A título ilustrativo de los nácares que se pueden introducir en la composición, se pueden citar particularmente los nácares de color oro particularmente comercializados por la empresa ENGELHARD bajo el nombre Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) y Monarch gold 233X (Cloisonne); los nácares bronce particularmente comercializadas por la empresa MERCK bajo la denominación Bronze fine (17384) (Colorona) y Bronze (17353) (Colorona) y por la empresa ENGELHARD con el nombre Super bronze (Cloisonne); los nácares naranjas particularmente comercializados por la empresa ENGELHARD bajo la denominación Orange 363C

(Cloisonne) y Orange MCR 101 (Cosmica) y por la empresa MERCK bajo la denominación Passion orange (Colorona) y Matte orange (17449) (Microna); los nácares de color marrón particularmente comercializados por la empresa ENGELHARD bajo la denominación Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) y Brown CL4509 (Chromalite); los nácares de reflejo cobre particularmente comercializados por la empresa ENGELHARD con el nombre Copper 340A (Timica); los nácares de reflejo rojo particularmente comercializados por la empresa MERCK con el nombre Sienna fine (17386) (Colorona); los nácares de reflejo amarillo particularmente comercializados por la empresa ENGELHARD con el nombre Yellow (4502) (Chromalite); los nácares de color rojo de reflejo oro particularmente comercializados por la empresa ENGELHARD con el nombre Sunstone G012 (Gemtone); los nácares rosas particularmente comercializados por la empresa ENGELHARD con el nombre Tan opale G005 (Gemtone); los nácares negros de reflejo oro particularmente comercializados por la empresa ENGELHARD con el nombre Nu antique bronze 240 AB (Timica), los nácares azules particularmente comercializados por la empresa MERCK con el nombre Matte blue (17433) (Microna), los nácares blancos de reflejo plateado particularmente comercializados por la empresa MERCK con el nombre Xirona Silver y los nácares anaranjados rosados verdoso dorados particularmente comercializados por la sociedad MERCK con el nombre Indian summer (Xirona) y sus mezclas.

[0575] La composición puede contener por ejemplo al menos una carga, magnética o no.

#### Cargas

[0576] Por "carga", se designa a las partículas de cualquier forma, insolubles en el medio de la composición, sea cual sea la temperatura a la cual la composición está fabricada. Una carga puede servir particularmente para modificar la reología o la textura de la composición. La naturaleza y la cantidad de las partículas podrá depender de las propiedades mecánicas y las texturas deseadas.

[0577] Como ejemplo de cargas se pueden citar, entre otros, el talco, la mica, el sílice, el caolín, la sericita, los polvos de poliamida, de poliolefina, por ejemplo de polietileno, de politetrafluoroetileno, de polimetacrilato de metilo, de poliuretano, los polvos de almidón y las bolas de resina de silicona.

#### Activos

[0578] La composición puede contener al menos un activo cosmético o dermatológico. Como activos cosméticos, dermatológicos, higiénicos o farmacéuticos, utilizables en las composiciones de la invención, se puede citar los hidratantes (poliol como glicerina), vitaminas (C, A, E, F, B, o PP), ácidos grasos esenciales, aceites esenciales, ceramidas, esfingolípidos, filtros solares liposolubles o en forma de nanopartículas, los activos específicos de tratamiento de la piel (agentes de protección, anti-bacterianos, antiarrugas...), autobronceantes. Estos activos se pueden utilizar por ejemplo en concentraciones de 0 a 20 % y particularmente de 0,001 a 15 % con respecto al peso total de la composición.

[0579] La composición puede también contener ingredientes normalmente utilizados en cosméticos, tales como por ejemplo espesantes, tensioactivos, oligoelementos, hidratantes, suavizantes, secuestrantes, perfumes, agentes alcalinizantes o acidificantes, conservantes, antioxidantes, filtros UV, colorantes o sus mezclas.

[0580] La composición según la invención puede comprender, según el tipo de aplicación prevista, componentes habitualmente utilizados en los dominios en cuestión, que están presentes en una cantidad apropiada para la forma galénica deseada.

#### Formas galénicas

[0581] La composición puede presentarse bajo diversas formas, en función de su destino. La composición puede así presentarse bajo cualquier forma galénica normalmente utilizada para una aplicación tópica y particularmente en forma de una solución aceitosa o acuosa, de un gel aceitoso o acuoso, de una emulsión de aceite en agua, agua en aceite, cera en agua o agua en cera, de una emulsión múltiple, de una dispersión de aceite en el agua gracias a las vesículas situadas en la interfase aceite/agua.

#### Ejemplos propuestos

[0582] Las proporciones indicadas son másicas excepto si se especifica lo contrario.

#### Ejemplo A: lápiz de labios

[0583]

Polímero filmógeno**	65,24
Sacarosa acetato isobutirato	9,52
Octildodecanol	6

Isododecano	14,1
Pigmentos magnéticos*	4,76
Perfume	0,38

\* Pigmento a base de hierro dulce STAPA® VM VP 041040 de la empresa ECKART.

\*\* Polímero secuenciado poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo /acrilato de isobutilo), obtenido como sigue

5 [0584] 100 g de isododecano se introduce en un reactor de 1 litro, luego se aumenta la temperatura para pasar de temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

[0585] Se agrega a continuación, a 90°C y en 1 hora, 105 g de acrilato de isobornilo, 105 g de metacrilato de isobornilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2,5- Bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

10 [0586] La mezcla se mantiene 1 h 30 a 90°C.

[0587] Se introduce a continuación en la mezcla precedente, siempre a 90°C y en 30 minutos, 90 g de acrilato de isobutilo, 90 g de isododecano y 1,2 g de 2,5- Bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

15 [0588] La mezcla se mantiene 3 horas a 90°C, luego el conjunto se enfría.

[0589] Se obtiene una solución al 50% de materia activa en polímero en el isododecano.

20 [0590] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo) con una Tg de 110°C, una segunda secuencia poli(acrilato de isobutilo) con una Tg de - 20°C y una secuencia intermedia que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de isobutilo.

25 [0591] Este polímero presenta una masa media en peso de 100300 g/mol y una masa media en número de 22800 g/mol, es decir un índice de polidispersidad I de 4,40. La composición de lápiz de labios se prepara calentando aceites no volátiles a 60 °C, bajo agitación magnética. El polímero secuenciado se introduce en un vaso de precipitados, al igual que el isododecano, y el conjunto se pone bajo agitación Rayneri. Cuando se observa una mezcla líquida transparente, se introduce el pigmento magnético y se deja bajo agitación Rayneri durante 20 minutos.

[0592] Tal composición puede aplicarse mediante un aplicador como se ilustra en la figura 2.

30 [0593] El secado de la composición es lo suficientemente lento para permitir la formación de un motivo por exposición al campo magnético, el cual modifica la orientación de las partículas de pigmento magnético. Sin embargo, la composición se fija lo suficientemente rápido para que el motivo no tenga tiempo de destruirse después de la supresión del campo.

### 35 Ejemplo B: Esmalte de uñas

[0594]

Nitrocelulosa	11
N-etil o,p-toluenosulfonamida	5
Resina alquídica	10
Isopropanol	4
Pigmentos magnéticos*	0,5
Acetato de butilo/acetato de etilo 50/50	Qsp 100

\*Nácares que contienen al menos 14 % de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de referencia COLORONA PATINA GOLD (117288) comercializados por la empresa MERCK.

40 [0595] El aspecto de tal esmalte de uñas se puede modificar aplicando un campo magnético, antes de que el barniz haya tenido tiempo de secarse.

[0596] La expresión "comprendido entre" debe entenderse con los límites incluidos, excepto si se especifica lo contrario y "que comporta uno" debe entenderse como "que comporta al menos uno".

45

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de maquillaje de las materias queratínicas, particularmente de la piel, labios o de las faneras, que comprende las etapas siguientes:
- 10 (a) aplicar sobre las materias queratínicas mediante un aplicador cosmético no magnético una composición de maquillaje que comprende:
- (i) al menos un solvente volátil,  
(ii) partículas que tienen una susceptibilidad magnética no nula,
- (b) someter el depósito a un campo magnético de manera que se modifique la orientación y/o se desplacen al menos algunas de dichas partículas con susceptibilidad magnética no nula,
- 15 el campo magnético se aplica para formar al menos un motivo sobre la composición.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la composición comprende al menos un polímero filmógeno.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el cual el polímero filmógeno es un polímero secuenciado.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el polímero secuenciado incluye al menos tres secuencias distintas.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el solvente volátil es un solvente orgánico.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual el solvente volátil comprende al menos un aceite volátil.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el cual el aceite volátil es un aceite hidrocarbonado.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 6, en el cual el aceite volátil es un aceite siliconado.
9. Procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el aceite volátil comprende del isododecano.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual las partículas que tienen una susceptibilidad magnética no nula son pigmentos.
- 35 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual las partículas magnéticas tienen hierro metal, particularmente hierro dulce.
- 40 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el campo magnético es aplicado por un imán permanente.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual el campo magnético es aplicado por un electroimán.
- 45 14. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, en el cual el campo magnético es rotativo.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual al menos una región del soporte revestido con la composición no es expuesta al campo magnético.
- 50 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual se deja secar el depósito después de la aplicación del campo magnético.
17. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el depósito se forma sobre los labios.
- 55 18. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el depósito se forma sobre las uñas.
19. Kit de maquillaje de materias queratínicas para aplicar un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende:
- 60 - una composición de maquillaje que comprende:
- (i) al menos un solvente volátil,  
(ii) partículas que tienen una susceptibilidad magnética no nula,
- 65 - un aplicador cosmético no magnético,  
- un dispositivo magnético que permite generar un campo magnético,

- el dispositivo magnético que puede crear un campo magnético susceptible, cuando las materias queratínicas recubiertas con un depósito de dicha composición son introducidas en dicho campo magnético, modificar la orientación y/o la posición de los cuerpos magnéticos dentro del depósito, el campo magnético se aplica para formar al menos un motivo sobre la composición.

5

20. Kit según la reivindicación 19, en el cual la composición de maquillaje comprende además al menos un polímero filmógeno.

10

21. Kit según la reivindicación 19 o 20, en el cual el dispositivo magnético incluye un imán permanente.

22. Kit según una de las reivindicaciones 19 a 21, en el cual la composición es para su aplicación sobre los labios.

15

23. Kit según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, en el cual la composición se contiene en un dispositivo de envasado y de aplicación que comprende un recipiente (2) y un aplicador (3).

24. Kit según la reivindicación precedente, en el cual el aplicador incluye una varilla (5) provista en un extremo de un órgano de aplicación y en el otro extremo de un órgano de agarre.

20

25. Kit según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, en el cual el solvente volátil comprende al menos un aceite volátil.

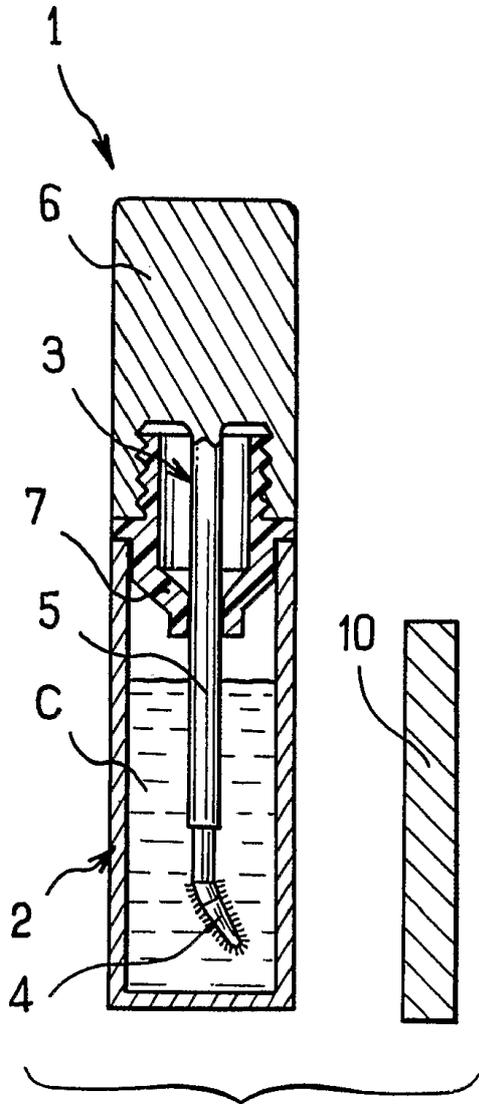


FIG. 1

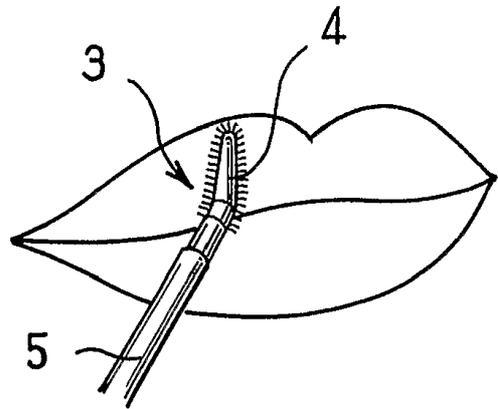


FIG. 2

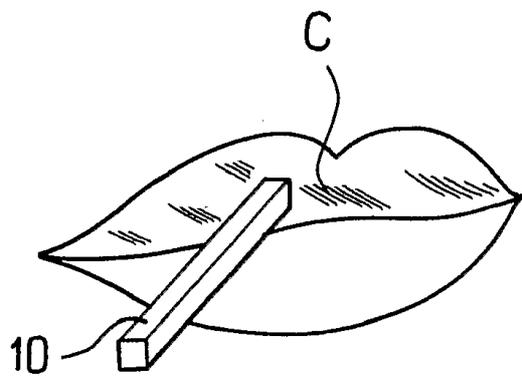


FIG. 3