

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 116**

51 Int. Cl.:

A61K 8/49 (2006.01)

A61K 8/88 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2010** **E 10191638 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017** **EP 2345456**

54 Título: **Composición filtrante fluida anhidra que comprende una fase oleosa, un filtro triazina particular y un agente reológico espesante o gelificante de aceite**

30 Prioridad:

11.12.2009 FR 0958876

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

01.08.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JOSSO, MARTIN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 628 116 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición filtrante fluida anhidra que comprende una fase oleosa, un filtro triazina particular y un agente reológico espesante o gelificante de aceite

La presente invención se refiere a una composición anhidra fluida que comprende, en un medio cosméticamente aceptable:

a) al menos una fase oleosa, y

b) al menos un filtro UV triazina de fórmula (I) particular, y

c) al menos un agente reológico espesante o gelificante de fase oleosa.

Se sabe que las radiaciones luminosas de longitudes de onda comprendidas entre 280 nm y 400 nm permiten el bronceado de la epidermis humana, y que los rayos de longitudes de onda más particularmente comprendidos entre 280 y 320 nm, conocidos bajo la denominación de UV-B, provocan eritemas y quemaduras cutáneas que pueden perjudicar al desarrollo del bronceado natural. Por estas razones, así como por razones estéticas, existe una demanda constante de medios de control de este bronceado natural para controlar así el color de la piel; conviene por lo tanto filtrar esta radiación UV-B.

Se sabe igualmente que los rayos UV-A, de longitudes de onda comprendidas entre 320 y 400 nm, que provocan el bronceado de la piel, son susceptibles de inducir una alteración de ésta, en particular en el caso de una piel sensible o de una piel continuamente expuesta a las radiaciones solares. Los rayos UV-A provocan, en particular, una pérdida de elasticidad de la piel y la aparición de arrugas que conducen a un envejecimiento cutáneo prematuro. Favorecen el desencadenamiento de la reacción eritematosa o amplifican esta reacción en algunos sujetos, y pueden incluso ser el origen de reacciones fototóxicas o fotoalérgicas. Así, por razones estéticas y cosméticas, tales como la conservación de la elasticidad natural de la piel, por ejemplo, cada vez más gente desea controlar el efecto de los rayos UV-A sobre su piel. Por lo tanto, es deseable filtrar también la radiación UV-A.

Con el objetivo de asegurar una protección de la piel y de las materias queratínicas contra la radiación UV, se utilizan generalmente unas composiciones antisolares que comprenden filtros orgánicos, activos en los UV-A y activos en los UV-B.

Se han propuesto hasta la fecha numerosas composiciones cosméticas destinadas a la fotoprotección (UV-A y/o UV-B) de la piel. Se buscan, muy particularmente, unas formulaciones fluidas que garanticen a los usuarios una aplicación fácil sobre la piel.

Entre las composiciones solares fluidas propuestas hasta ahora, se buscan particularmente las formulaciones anhidras de tipo aceite solar, debido a su aplicación fácil y agradable sobre la piel y a su buena resistencia al agua. Sin embargo, están poco difundidas en el mercado de los productos solares debido a que es difícil obtener un factor de protección solar mayor que 10 véase superior a 15 así como un factor de protección UVA que responda a la proporción demandada por las diferentes reglamentaciones en materia de productos solares, en particular mayor que 5.

El factor de protección solar (FPS) se expresa matemáticamente por la relación del tiempo de irradiación necesario para alcanzar el umbral eritematógico con el filtro UV con el tiempo necesario para alcanzar el umbral eritematológico sin filtro UV. Esto es evaluado *in vivo*, en particular, según el método internacional publicado por Colipa / CTFA SA / JCIA (mayo de 2006).

Para caracterizar la protección frente a los UV-A, el método PPD (Persistent Pigment Darkening), que mide el color de la piel observada de 2 a 4 horas después de la exposición de la piel a los UV-A, es particularmente recomendado y utilizado. Este método es adoptado desde 1996 por la Japanese Cosmetic Industry Association (JCIA) como un procedimiento oficial de ensayo para el etiquetado UV-A de los productos, y se utiliza frecuentemente por los laboratorios de ensayos en Europa y en los Estados Unidos; (Japan Cosmetic Industry Association Technical Bulletin. Measurement Standards for UVA protection efficacy. Publicado el 21 de noviembre de 1995, y efectivo el 1 de enero de 1996).

El factor de protección UVA_{PPD} (FP UVA_{PPD}) se expresa matemáticamente por la relación de la dosis de radiaciones UV-A necesarias para alcanzar el umbral de pigmentación con el filtro UV (MPPDp) con la dosis de radiaciones UV-A necesarias para alcanzar el umbral de pigmentación sin filtro UV (MPPDnp).

$$FP\ UVA_{PPD} = \frac{MPPDp}{MPPDnp}$$

En efecto, las dificultades principales encontradas en la fabricación de los aceites solares son que, a diferencia de los otros tipos de fórmulas solares, no es suficiente un aumento del porcentaje de filtro solar para aumentar el factor de protección.

En efecto, se conocen del estado de la técnica unos aceites solares que comprenden como filtro orgánico lipófilo la 2-[(p-(tertiobutilamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino)-1,3,5-triazina o "dietilhexil butamido triazona" vendida bajo el nombre comercial de "UVASORB HEB" por SIGMA 3V en las solicitudes de patente WO9906014, EP845261, EP845260, EP821938, EP821940, EP800813, EP1300137, EP1027883. Estos aceites solares presentan un FPS limitado y al aumento del porcentaje de filtro no es suficiente para aumentarlo de manera significativa.

Ya se ha propuesto en las solicitudes EP1813266 y EP2014277 utilizar en unas composiciones solares fluidas acuosas de tipo emulsión unos policondensados de poliamidas lipófilos, en particular un polímero poli(esteramida) con terminación éster (ETPEA) o un polímero de poliamida con terminación amida terciaria (ATPA) a fin de obtener unos factores de protección solar elevados.

Sin embargo, la adición de tal polímero en un aceite solar fluido que contiene una cantidad importante de filtros solares puede conllevar un aumento de la viscosidad de la formulación, después de la fabricación y a lo largo del tiempo, y en particular durante el almacenamiento a baja temperatura, que tiene como consecuencia una baja fluidez de la composición y por lo tanto una utilización difícil.

Existe por lo tanto la necesidad de encontrar nuevas composiciones solares anhidras fluidas, estables en el tiempo que permitan alcanzar unos factores de protección solar más elevados sin los inconvenientes mencionados anteriormente.

Ahora bien, la solicitante acaba de descubrir, de manera sorprendente, que este objetivo se podría alcanzar con una composición fluida anhidra que comprende, en un medio cosméticamente aceptable:

- a) al menos una fase oleosa, y
- b) al menos un filtro UV triazina de fórmula (I) particular que se definirá en detalle a continuación, y
- c) al menos un agente reológico espesante o gelificante de fase oleosa.

Este descubrimiento es la base de la presente invención.

La presente invención se refiere a una composición anhidra fluida que comprende, en un medio cosméticamente aceptable:

- a) al menos una fase oleosa, y
- b) al menos un filtro UV triazina de fórmula (I) particular, y
- c) al menos un agente reológico espesante o gelificante de fase oleosa.

Otras características, aspectos y ventajas de la invención aparecerán a la lectura de la descripción detallada siguiente.

Por "cosméticamente aceptable" se entiende compatible con la piel y/o sus faneras, que presenta un color, olor y tacto agradables y que no genera molestias inaceptables (picores, tirantezas, rojeces), susceptibles de disuadir a la consumidora de utilizar esta composición.

Por "composición fluida" se entiende, en el sentido de la invención, una composición que no se presenta en forma sólida y cuya viscosidad, medida con la ayuda de un viscosímetro Rheomat 180 a 25°C a la velocidad de rotación de 200 rpm después de 30 segundos de rotación, es menor que 0,5 Pa.s y más preferiblemente menor que 0,2 Pa.s y, más particularmente, que va de 0,0001 Pa.s a 0,1 Pa.s.

Se entiende por "composición anhidra" una composición que contiene menos del 1% en peso de agua, incluso menos del 0,5% de agua, y en particular exenta de agua, no añadiéndose agua durante la preparación de la composición, pero correspondiendo al agua residual aportada por los ingredientes mezclados.

Por "fase grasa líquida", en el sentido de la presente solicitud, se entiende una fase grasa líquida a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (760 mm de Hg), compuesta de uno o varios cuerpos grasos líquidos a temperatura ambiente, denominados también aceites, compatibles entre sí.

Por "lipófilo" se entiende cualquier compuesto cosmético o dermatológico susceptible de ser completamente disuelto hasta el estado molecular en una fase grasa líquida, o bien de ser solubilizado en forma coloidal (por ejemplo en forma micelar) en una fase grasa líquida.

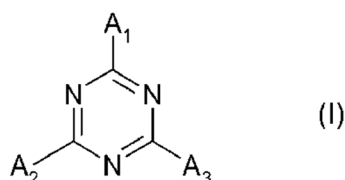
5 Se entiende por "aceite" un cuerpo graso líquido a temperatura ambiente (20 a 25°C).

Se entiende por "aceite hidrocarbonado" cualquier aceite que consta mayoritariamente de unos átomos de carbono e hidrógeno, y eventualmente unos grupos éster, éter, fluorado, ácido carboxílico, alcohol, silicona, amino, fenilo y/o aminoácido.

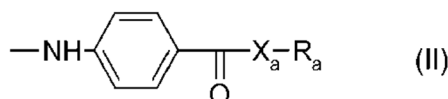
10 Se entiende por "agente reológico espesante o gelificante de fase oleosa" un compuesto capaz de aumentar la viscosidad de la fase grasa de la composición o de modificar sus propiedades reológicas dejándola al mismo tiempo en forma líquida.

15 Filtros UV triazina de fórmula (I)

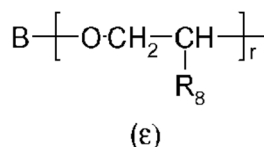
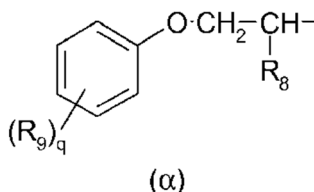
Los derivados de 1,3,5-triazina conformes a la invención responden a la fórmula (I) siguiente:



20 en la que los radicales A_1 , A_2 y A_3 , idénticos o diferentes, designan un grupo de fórmula (II) siguiente:



25 - uno o dos de los grupos X_a-R_a representan el radical $-NH-R_a$ con R_a seleccionado entre: un radical alquilo lineal o ramificado de C_1-C_{18} ; un radical cicloalquilo de C_5-C_{12} eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilo de C_1-C_4 ; un radical de fórmulas (α), (β), o (ϵ) siguientes:



35 en las que:

- R_8 es el hidrógeno o un radical alquilo de C_1-C_4 preferentemente metilo;

- R_9 es alquilo de C_1-C_4 y preferentemente metilo;

40 - q es un número entero de 0 a 3;

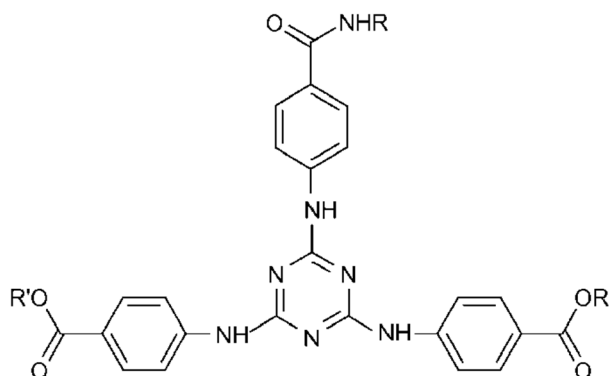
- r es un número entero de 1 a 10;

- A es un radical alquilo de C₄-C₈ o un radical cicloalquilo de C₅-C₈;

- B es un radical alquilo de C₁-C₄;

- siendo el o los otros dos X_a-R_a el radical -O-R_a con R_a, idénticos o diferentes seleccionados entre: el hidrógeno; un metal alcalino; un radical amonio eventualmente sustituido por uno o varios radicales alquilo o hidroxialquilo; un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₁₈; un radical cicloalquilo de C₅-C₁₂ eventualmente sustituido por uno o varios radicales alquilo de C₁-C₄; un radical de fórmula (α), (β) o (ε) tales como se han definido anteriormente.

Una 1,3,5-triazina particularmente preferida de esta segunda familia es la 2-[(p-(tertiobutilamido)anilino]-4,6-bis-[(p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino)-1,3,5-triazina o "Dietilhexil Butamido Triazona" vendida bajo el nombre comercial "UVASORB HEB" por SIGMA 3V y que responde a la fórmula siguiente:



en la que R' designa un radical etil-2 hexilo y R designa un radical terc-butilo.

El compuesto triazina de fórmula (I) está preferentemente presente en las composiciones según la invención en proporciones que van del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferentemente que va del 1 al 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

Agente reológico espesante o gelificante de fase grasa

El agente reológico espesante o gelificante de fase oleosa está preferentemente presente en cantidades que van del 0,1% al 10%, más preferiblemente del 1% al 7% y aún más preferiblemente del 4% al 7% con respecto al peso total de la composición.

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

- (1) los polímeros cristalinos, seleccionados preferentemente entre los polímeros semi-cristalinos,
- (2) los ésteres de dextrina y de ácido graso,
- (3) los polisacáridos modificados hidrófobos,
- (4) los copolímeros de olefinas cristalinos;
- (5) los policondensados cristalinos;
- (6) los agentes estructurantes lipófilos minerales, como las arcillas lipófilas y las sílices hidrófobas, como la sílice pirogenada tratada hidrófoba,
- (7) los polímeros de tipo poliamida lipófilos,
- (8) las poliureas y los poliuretanos lipófilos,
- (9) los polímeros siliconados que comprenden llegado el caso al menos una unidad hidrocarbonada que comprende dos grupos capaces de establecer unas interacciones hidrógenas seleccionados entre los grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamato, urea, uretano, tiourea, oxamido, guanidino, biguanidino y sus combinaciones, preferentemente unos grupos amidas,
- (10) los organogeladores;

(11) los polímeros bloques;

(12) los elastómeros de silicona;

(13) los agentes cristales líquidos colestéricos;

(14) las ceras;

y sus mezclas.

(1) Polímeros cristalinos

1.1 Polímeros semi-cristalinos

Se entiende por "polímero semi-cristalino", unos polímeros que comprenden una parte cristalizable, cadena colgante y/o terminal cristalizable o secuencia cristalizable en el esqueleto y/o en los extremos, y una parte amorfa en el esqueleto y que presenta una temperatura de cambio de fase reversible del primer orden, en particular de fusión (transición sólido-líquido). Cuando la parte cristalizable está en forma de una secuencia cristalizable del esqueleto polimérico, la parte amorfa del polímero está en forma de secuencia amorfa; el polímero semi-cristalino es, en este caso, un copolímero secuenciado por ejemplo de tipo dibloque, tribloque o multibloque, que comprende al menos una secuencia cristalizable y al menos una secuencia amorfa. Por "secuencia", se entiende generalmente al menos 5 unidades de repetición idénticas. La o las secuencias cristalizables son entonces de naturaleza química diferente de la o des secuencias amorfas.

El polímero semi-cristalino según la invención tiene una temperatura de fusión superior o igual a 30°C (en particular que va de 30°C a 80°C), preferentemente que va de 30°C a 60°C. Esta temperatura de fusión es una temperatura de cambio de estado del primer orden.

Esta temperatura de fusión se puede medir mediante cualquier método conocido y en particular con la ayuda de un calorímetro de barrido diferencial (D.S.C).

De manera ventajosa, el o los polímeros semi-cristalinos a los que se aplica la invención presentan una masa molecular media en número superior o igual a 1 000.

De manera ventajosa, el o los polímeros semi-cristalinos de la composición de la invención tienen una masa molecular media en número M_n que va de 2 000 a 800 000, preferentemente de 3 000 a 500 000, mejor de 4 000 a 150 000, en particular inferior a 100 000, y mejor de 4 000 a 99 000. Preferentemente, presentan una masa molecular media en número superior a 5 600, que va por ejemplo de 5 700 a 99 000.

Por "cadena o secuencia cristalizable", se entiende en el sentido de la invención una cadena o secuencia que si estuviese sola pasaría del estado amorfo al estado cristalino, de manera reversible, según se encuentra por encima o por debajo de la temperatura de fusión. Una cadena en el sentido de la invención es un grupo de átomos, colgante o lateral con respecto al esqueleto del polímero. Una secuencia es un grupo de átomos que pertenece al esqueleto, grupo que constituye una de las unidades repetitivas del polímero. Ventajosamente, la "cadena colgante cristalizable" puede ser una cadena que comprende al menos 6 átomos de carbono.

Preferentemente, la o las secuencias o cadenas cristalizables de los polímeros semi-cristalinos representan al menos un 30% del peso total de cada polímero y mejor al menos un 40%. Los polímeros semi-cristalinos de la invención a secuencias cristalizables son unos polímeros, secuenciados o multise secuenciados. Se pueden obtener por polimerización de monómero de doble enlaces reactivos (o etilénicos) o por policondensación. Cuando los polímeros de la invención son unos polímeros de cadenas laterales cristalizables, estos últimos están ventajosamente en forma aleatoria o estadística.

Preferentemente, los polímeros semi-cristalinos de la invención son de origen sintético. Además, no comprenden esqueleto polisacárido. De manera general, las unidades (cadenas o secuencias) cristalizables de los polímeros semi-cristalinos según la invención, provienen de monómero(s) de secuencia(s) o cadena(s) cristalizable(s), utilizado(s) para la fabricación de los polímeros semi-cristalinos.

Según la invención, el polímero semi-cristalino se puede seleccionar entre los copolímeros secuenciados que comprenden al menos una secuencia cristalizable y al menos una secuencia amorfa, llevando los homopolímeros y los copolímeros al menos una cadena lateral cristalizable por unidad de repetición, sus mezclas.

Los polímeros semi-cristalinos utilizables en la invención son en particular:

- los copolímeros secuenciados de poliolefinas de cristalización controlada, en particular aquellos cuyos monómeros se describen en el documento EP-A-0 951 897.

- los policondensados y en particular de tipo poliéster, alifático o aromático o copoliéster alifático/aromático,

- los homo- o co-polímeros que llevan al menos una cadena lateral cristizable y los homo- o co-polímeros que llevan en el esqueleto al menos una secuencia cristizable, como los descritos en el documento US-A-5 156 911, Los homo- o co-polímeros que llevan al menos una cadena lateral cristizable en particular a grupo(s) fluorado(s) tales como se describen en el documento WO-A-01/19333,

- y sus mezclas.

En estos dos últimos casos, la o las cadenas laterales o secuencias cristalizables son hidrófobas.

a) Polímeros semi-cristalinos con cadenas laterales cristalizables:

Se pueden citar en particular los definidos en el documento US-A-5156911 y WO-A-01/19333. Son unos homopolímeros o copolímeros que comprenden del 50 al 100% en peso de unidades que resultan de la polimerización de uno o varios monómeros portadores de cadena lateral hidrófoba cristizable.

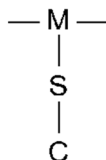
Estos homo- o co-polímeros son de cualquier naturaleza siempre que presenten las condiciones indicadas anteriormente.

Pueden resultar:

- de la polimerización particularmente radicalaria de uno o varios monómeros con doble (s) enlace (s) reactivo (s) o etilénicos frente a una polimerización, es decir del grupo vinílico, (met)acrílico o alílico.

- de la policondensación de uno o varios monómeros portadores de grupos co-reactivos (ácido carboxílico o sulfónico, alcohol, amina o isocianato), como por ejemplo los poliésteres, los poliuretanos, los poliésteres, las poliureas, las poliamidas.

De manera general, estos polímeros se seleccionan en particular entre los homopolímeros y copolímeros que resultan de la polimerización de al menos un monómero a cadena(s) cristizable(s) que puede ser representado por la fórmula (I)



con M representando un átomo del esqueleto polimérico, S representando un espaciador, y C representando un grupo cristizable.

Las cadenas “-S-C” cristalizables pueden ser alifáticas o aromáticas, eventualmente fluoradas o perfluoradas. “S” representa en particular un grupo $(\text{CH}_2)_n$ o $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ o (CH_2O) , lineal o ramificado o cíclico, con n entero que va de 0 a 22. Preferentemente “S” es un grupo lineal. Preferentemente, “S” y “C” son diferentes.

Cuando las cadenas “-S-C” cristalizables son unas cadenas alifáticas hidrocarbonadas, comprenden unas cadenas alquilo hidrocarbonadas a al menos 11 átomos de carbono y como mucho 40 átomos de carbono y mejor como mucho 24 átomos de carbono. Se trata en particular de cadenas alifáticas o cadenas alquilo que posee al menos 12 átomos de carbono y preferentemente, se trata de cadenas alquilo de C_{14} - C_{24} . Cuando trata de cadenas alquilo fluoradas o perfluoradas, comprenden al menos 6 átomos de carbono fluorados y en particular al menos 11 átomos de carbono de los cuales al menos 6 átomos de carbono son fluorados.

Como ejemplo de polímeros o copolímeros semi-cristalinos con cadena(s) cristizable(s), se pueden citar los que resultan de la polimerización de uno o varios monómeros siguientes: los (met)acrilatos de alquilo saturados con el grupo alquilo de C_{14} - C_{24} , los (met)acrilatos de perfluoroalquilo con un grupo alquilo perfluoro de C_{11} - C_{15} , los N-alquil (met)acrilamidas con el grupo alquilo de C_{14} a C_{24} con o sin átomo de flúor, los ésteres vinílicos con cadenas alquilo o perfluoro (alquilo) con el grupo alquilo de C_{14} a C_{24} (con al menos 6 átomos de flúor para una cadena perfluoro alquilo), los ésteres vinílicos a cadenas alquilo o perfluoro (alquilo) con el grupo alquilo de C_{14} a C_{24} y al menos 6 átomos de flúor para una cadena perfluoro alquilo, las alfa-olefinas de C_{14} a C_{24} como por ejemplo el octadeceno, los para-alquil estirenos con un grupo alquilo que comprende de 12 a 24 átomos de carbono, sus mezclas.

Cuando los polímeros resultan de una policondensación, las cadenas cristalizables hidrocarbonadas y/o fluoradas tales como se han definido anteriormente, son portadas por un monómero que puede ser un diácido, un diol, una diamina, un diisocianato.

- 5 Cuando los polímeros objetos de la invención son unos copolímeros, contienen, además, del 0 al 50% de grupos Y o Z que resultan de la copolimerización:

α) de Y que es un monómero polar o no polar o una mezcla de los dos:

- 10 - Cuando Y es un monómero polar, es un monómero portador de grupos polioxialquilenados (en particular oxietilonado y/o oxipropileno), un (met)acrilato de hidroxialquilo como el acrilato de hidroxietilo, la (met)acrilamida, una N-alquil(met)acrilamida, una N,N-dialquil(met)acrilamida como por ejemplo el N,N-diisopropilacrilamida o la N-vinil-pirolidona (NVP), la N-vinil caprolactama, un monómero portador de al menos un grupo ácido carboxílico como los ácidos (met)acrílicos, crotonico, itacónico, maleico, fumárico o portador de un grupo anhídrido del ácido carboxílico como el anhídrido maleico, y sus mezclas.

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

- 20 Por "alquilo", se entiende en el sentido de la invención un grupo saturado en particular de C₈ a C₂₄, salvo que se mencione expresamente, y mejor de C₁₄ a C₂₄.

- 25 β) de Z que es un monómero polar o una mezcla de monómeros polares. En este caso, Z tiene la misma definición que la "Y polar" definida anteriormente.

- 30 Preferentemente, los polímeros semi-cristalinos con cadena lateral cristizable son unos homopolímeros de alquil(met)acrilato o de alquil(met)acrilamida con un grupo alquilo tal como se ha definido anteriormente, y en particular de C₁₄-C₂₄, unos copolímeros de estos monómeros con un monómero hidrófilo preferentemente de naturaleza diferente a la del ácido (met)acrílico como la N-vinilpirrolidona o el hidroxietil (met)acrilato y sus mezclas.

b) Los polímeros que llevan en el esqueleto al menos una secuencia cristizable:

- 35 Estos polímeros son en particular unos copolímeros secuenciados constituidos de al menos 2 secuencias de naturaleza química diferente de las cuales una es cristizable.

- Se pueden utilizar los polímeros secuenciados definidos en la patente US-A-5 156 911;

- 40 - Los copolímeros secuenciados de olefina o de cicloolefina con cadena cristizable como los procedentes de la polimerización secuenciada de:

- 45 - ciclobuteno, ciclohexeno, cicloocteno, norborneno (es decir biciclo(2,2,1)hepteno-2), 5-metilnorborneno, 5-etilnorborneno, 5,6-dimetilnorborneno, 5,5,6-trimetil-norborneno, 5-etilideno-norborneno, 5-fenil-norborneno, 5-bencilnorborneno, 5-vinil-norborneno, 1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahidronaftaleno, dicitopentadieno o sus mezclas,

- con el etileno, el propileno, el 1-buteno, el 3-metil-1-buteno, el 1-hexeno, el 4-metil-1-penteno, el 1-octeno, el 1-deceno, el 1-eicoseno o sus mezclas,

- 50 Y en particular los copoli(etileno/norborneno) bloques y los terpolímeros (etileno/propileno/etilideno-norborneno)bloques. Se pueden utilizar también los que resultan de la copolimerización secuenciada de al menos 2 α-olefinas de C₂-C₁₆ y mejor de C₂-C₁₂ y aún mejor de C₄-C₁₂ tales como los citados anteriormente y en particular los bipolímeros secuenciados de etileno y de 1-octeno.

- 55 Los copolímeros pueden ser unos copolímeros que presentan al menos una secuencia cristizable, siendo el resto del copolímero amorfo (a temperatura ambiente). Estos copolímeros pueden, además, presentar dos secuencias cristizables de naturaleza química diferente. Los copolímeros preferidos son los que poseen al mismo tiempo a temperatura ambiente, una secuencia cristizable y una secuencia amorfa al mismo tiempo hidrófoba y lipófila repartidas secuencialmente; se pueden citar por ejemplo los polímeros que poseen una de las secuencias cristizables y una de las secuencias amorfas siguientes:

Secuencia cristizable por naturaleza: a) poliéster como los poli(alquilenos tereftalato), b) poliolefina como los polietilenos o polipropilenos.

- 65 Secuencia amorfa y lipófila como las poliolefinas o copoli(olefina)s amorfas tales como el poli(isobutileno), el polibutadieno hidrogenado, el poli(isopreno) hidrogenado.

Como ejemplo de tales copolímeros con secuencia cristalizable y con secuencia amorfa distintas, se pueden citar:

α) los copolímeros secuenciados poli(ε-caprolactona)-b-poli(butadieno), utilizados preferentemente hidrogenados, tales como los descritos en el artículo "Melting behavior of poly(ε-caprolactone)-block-polybutadiene copolymers" de S. Nojima, *Macromolecules*, 32, 3727-3734 (1999).

β) los copolímeros secuenciados poli(butilenotereftalato)-b-poli(isopreno) hidrogenados secuenciados o multiseuenciados, citados en el artículo "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin *et al.*, *Polymer Bulletin*, 34, 117-123 (1995).

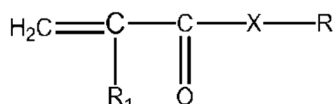
γ) los copolímeros secuenciados poli(etileno)-b-copoli(etileno/propileno) citados en los artículos "Morphology of semi-crystalline block copolymers of etilone-(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan *et al.*, *Macromolecules*, 26, 4640-4645 (1993) y "Polymer aggregates with crystalline cores: the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" de P. Richter *et al.*, *Macromolecules*, 30, 1053-1068 (1997).

δ) los copolímeros secuenciados poli(etileno)-b-poli(etileno) citados en el artículo general "Crystallization in block copolymers" de I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, vol 148, 113-137 (1999).

Los polímeros semi-cristalinos de la composición de la invención pueden estar o no reticulados en parte, puesto que el porcentaje de reticulación no impide su disolución o dispersión en la fase grasa líquida por calentamiento por encima de su temperatura de fusión. Puede tratarse entonces de una reticulación química, por reacción con un monómero multifuncional durante la polimerización. Puede también tratarse de una reticulación física que puede deberse entonces o bien al establecimiento de enlaces de tipo hidrógeno o dipolar entre unos grupos portados por el polímero como por ejemplo las interacciones dipolares entre ionómeros carboxilatos, siendo estas interacciones de cantidad reducida y portadas por el esqueleto del polímero; o bien a una separación de fase entre las secuencias cristalizables y las secuencias amorfas, llevadas por el polímero.

Preferentemente, los polímeros semi-cristalinos de la composición según la invención no son reticulados.

Según un modo particular de realización de la invención, el polímero se selecciona entre los copolímeros que resultan de la polimerización de al menos un monómero con cadena cristalizable seleccionado entre los (met)acrilatos de alquilo saturados de C₁₄ a C₂₄, los (met)acrilatos de perfluoroalquilo de C₁₁ a C₁₅, las N alquil (met)acrilamidas de C₁₄ a C₂₄ con o sin átomo de flúor, los ésteres vinílicos con cadenas alquilo o perfluoroalquilo de C₁₄ a C₂₄, los ésteres vinílicos con cadenas alquilo o perfluoroalquilo de C₁₄ a C₂₄, las alfaolefinas de C₁₄ a C₂₄, los para-alkil estirenos con un grupo alquilo que comprende de 12 a 24 átomos de carbono, con al menos un éster o amida de ácido monocarboxílico de C₁ a C₁₀ eventualmente fluorado, que puede ser representado mediante la fórmula siguiente (w):



en la que R₁ es H o CH₃, R representa un grupo alquilo de C₁-C₁₀ eventualmente fluorado y X representa O, NH o NR₂, en el que R₂ representa un grupo alquilo de C₁-C₁₀ eventualmente fluorado.

Según un modo más particular de realización de la invención, el polímero procede de un monómero con cadena cristalizable seleccionado entre los (met)acrilatos de alquilo saturados de C₁₄ a C₂₂ y aún más particularmente los poli(acrilato de estearilo) o los poli(acrilato de behenilo).

A título de ejemplo particular de polímero semi-cristalino estructurante utilizable en la composición según la invención, se pueden citar los polímeros que tienen como nombre INCI "POLI C10-30 ALQUIL ACRILATO como los productos Intelimer® de la compañía AIR PRODUCTS como el producto Intelimer® IPA 13-1 que es un poli(acrilato de estearilo) o el producto Intelimer® IPA 13-6 que es un polímero de behenilo.

Los polímeros semi-cristalinos pueden ser en particular:

Los descritos en los ejemplos 3, 4, 5, 7, 9, 13 de la patente US-A-5 156 911 con grupo -COOH, que resulta de la copolimerización de ácido acrílico, y

de alquil(met)acrilato de C₅ a C₁₆ y más particularmente de la copolimerización:

- de ácido acrílico, de hexadecilacrilato y de isodecilacrilato en una relación ponderal 1/16/3,

- de ácido acrílico y de pentadecilacrilato en una relación ponderal 1/19,

- de ácido acrílico, de hexadecilacrilato, etilacrilato en una relación ponderal 2,5/76,5/20,

- de ácido acrílico, de hexadecilacrilato y de metilacrilato en una relación ponderal 5/85/10,

- de ácido acrílico y de octadecilmetacrilato en una relación ponderal 2,5/97,5,

- de hexadecilacrilato, de monometiléter de metacrilato polietilenglicol con 8 unidades de etilenglicol, y de ácido acrílico en una relación ponderal 8,5/1/0,5.

Se puede utilizar también el polímero de estructura "O" de National Starch tal como el descrito en el documento US-A-5 736 125 de punto de fusión 44°C así como los polímeros semi-cristalinos de cadenas colgantes cristalizables que comprenden unos grupos fluorados tales como se describen en los ejemplos 1, 4, 6, 7 y 8 del documento WO-A-01/19333.

Se pueden utilizar también los polímeros semi-cristalinos obtenidos por copolimerización de acrilato de estearilo y de ácido acrílico o de NVP tales como se describen en el documento US-A-5 519 063 o EP-A-550745, de temperatura de fusión respectivamente de 40°C y 38°C.

Se pueden utilizar también los polímeros semi-cristalinos obtenidos por copolimerización del acrilato de behenilo y del ácido acrílico o de NVP tales como se describen en los documentos US-A-5519063 y EP-A-550745, de temperatura de fusión respectivamente de 60°C y 58°C.

Preferentemente, los polímeros semi-cristalinos no comprenden grupo carboxílico.

Finalmente, los polímeros semi-cristalinos según la invención se pueden también seleccionar entre los polímeros cerosos obtenidos por catálisis metalocénica, tales como los descritos en la solicitud US2007/0031361.

Estos polímeros son unos homopolímeros o unos copolímeros de etileno y/o de propileno preparados por catálisis metalocénica, es decir por polimerización a baja presión y en presencia de una catálisis metalocénica.

La masa media en peso (Mw) de las ceras obtenidas por catálisis metalocénica descritas en este documento es inferior o igual a 25 000 g/mol, va por ejemplo de 2 000 a 22 000 g/mol y mejor de 4 000 a 20 000 g/mol.

La masa media en número (Mn) de las ceras obtenidas por catálisis metalocénica descritas en este documento es preferentemente inferior o igual a 15 000 g/mol, va por ejemplo de 1 000 a 12 000 g/mol, y mejor de 2 000 a 10 000 g/mol.

El índice de polidispersabilidad I del polímero es igual a la relación de la masa media en peso Mw sobre la masa media en número Mn. De manera preferida, el índice de polidispersabilidad de los polímeros cerosos está comprendido entre 1,5 y 10, preferentemente entre 1,5 y 5, preferentemente entre 1,5 y 3 y mejor aún, entre 2 y 2,5.

Los homopolímeros y los copolímeros cerosos pueden ser obtenidos de manera conocida a partir de los monómeros etileno y/o propileno por ejemplo por catálisis metalocénica según el procedimiento descrito en el documento EP 571 882.

Los homopolímeros y los copolímeros de etileno y/o de propileno preparados por catálisis metalocénica pueden ser no modificados o modificados "polarmente" (polar modified waxes, es decir unas ceras modificadas de manera que presentan las propiedades de una cera polar). Los homopolímeros y los copolímeros cerosos modificados polarmente pueden ser preparados de manera conocida a partir de homopolímeros y los copolímeros cerosos no modificados tales como los descritos anteriormente por oxidación con unos gases que contienen el oxígeno, tal como aire, o por injerto con unos monómeros polares tales como el ácido maleico o el ácido acrílico o también unos derivados de estos ácidos. Estas dos vías que permiten modificar polarmente unas poliolefinas obtenidas por catálisis metalocénica son descritas respectivamente en los documentos EP890 583 y US 5 998 547 por ejemplo, siendo el contenido de estos dos documentos incorporados a título de referencia.

Según la presente invención, los homopolímeros y los copolímeros de etileno y/o de propileno preparados por catálisis metalocénica modificados polarmente y particularmente preferidos son los polímeros modificados de manera que presenten unas propiedades hidrófilas. A título de ejemplo, se pueden citar unos homopolímeros o unos copolímeros de etileno y/o de propileno modificados por la presencia de grupos hidrófilos tales como el anhídrido maleico, el acrilato, el metacrilato, la polivinilpirrolidona (PVP), etc.

Los homopolímeros o unos copolímeros de etileno y/o de propileno cerosos modificados por la presencia de grupos hidrófilos tales como el anhídrido maleico o el acrilato, son particularmente preferidos.

A título de ejemplo, se pueden citar:

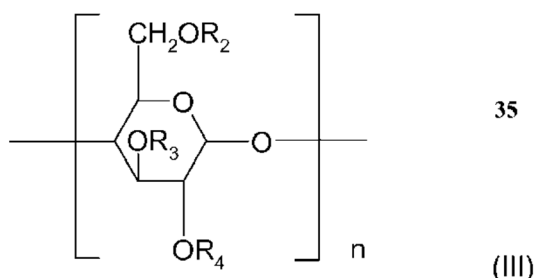
- las ceras de polipropileno modificadas por anhídrido maleico (PPMA) comercializados por la compañía Clariant o los copolímeros polipropileno-etileno-anhídrido maleico, tales como los comercializados por la compañía Clariant bajo el nombre de LicoCare como LicoCare PP207 LP3349, LicoCare CM401 LP3345, LicoCare CA301 LP 3346, y LicoCare CA302 LP 3347, o también

- las ceras de polietileno no modificadas comercializadas por la compañía Clariant, tal como el producto LicoCare PE 102 LP3329.

En el ámbito de una composición para los labios, se preferirá un polímero ceroso modificado polarmente que presenta un bajo grado de cristalinidad, preferentemente de menos del 40%.

(2) Ésteres de dextrina y de ácido graso:

Los ésteres de dextrina y de ácidos grasos se pueden seleccionar en particular entre los mono- o poli-ésteres de dextrina y al menos un ácido graso, y los compuestos que responden a la fórmula (III):



en la que:

n es un número entero que va de 3 a 200, en particular que va de 20 a 150, y en particular que va de 25 a 50, los radicales R_2 , R_3 y R_4 , idénticos o diferentes, se seleccionan entre el hidrógeno o un grupo acilo ($R\text{-CO-}$) en el que el radical R es un grupo hidrocarbonado, lineal o ramificado, saturado o insaturado, que posee de 7 a 29, en particular de 7 a 21, en particular de 11 a 19, más particularmente de 13 a 17, incluso 15 átomos de carbono, bajo la condición de que al menos uno de dichos radicales R_2 , R_3 o R_4 sea diferente del hidrógeno.

En particular, R_2 , R_3 y R_4 pueden representar el hidrógeno o un grupo acilo ($R'\text{-CO-}$) en el que R' es un radical hidrocarbonado tal como se ha definido anteriormente, bajo la condición de que al menos dos de dichos radicales R_2 , R_3 o R_4 sean idénticos y diferentes del hidrógeno.

El conjunto de los radicales R_2 , R_3 y R_4 puede aparecer un grupo acilo ($R'\text{-CO}$) idéntico o diferente y en particular idéntico.

En particular, n varía ventajosamente de 25 a 50, en particular es igual a 38 en la fórmula general (III) del éster según la invención.

En particular cuando los radicales R_2 , R_3 y/o R_4 , idénticos o diferentes representan un grupo acilo ($R'\text{-CO}$), estos se pueden seleccionar entre los radicales caprílico, cáprico, laurico, mirístico, palmítico, esteárico, aráquico, behénico, isobutírico, isovalérico, etil-2 butírico, etilmetilacético, isoheptanoico, etil-2 hexanoico, isononanoico, isodecanoico, isotridecanoico, isomirístico, isopalmítico, isoesteárico, isoarácico, isohexanoico, decenoico, dodecenoico, tetradecenoico, miristoleico, hexadecenoico, palmitoleico, oleico, eláidico, asclepínico, gondoleico, eicosenoico, sórbico, linoleico, linolénico, punícico, estearidónico, araquidónico, estearólico, y sus mezclas.

Preferentemente, se utiliza a título de éster de dextrina y de ácido(s) grasos al menos un palmitato de dextrina. Éste puede ser utilizado solo o en mezcla con otros ésteres.

Ventajosamente, el éster de dextrina y de ácido graso tiene un grado de sustitución inferior o igual a 2,5 en base a una unidad glucosa, en particular que varía de 1,5 a 2,5, preferentemente de 2 a 2,5. El peso molecular medio en peso del éster de dextrina puede ser en particular de 10 000 a 150 000, en particular de 12 000 a 100 000 e incluso de 15 000 a 80 000.

Unos ésteres de dextrina, en particular unos palmitatos de dextrina, están disponibles comercialmente bajo la denominación RHEOPEARL TL o RHEOPEARL KL de la compañía Chiba Flour.

(3) Polisacáridos modificados hidrófobos

El polisacárido utilizado en la presente invención se selecciona preferentemente entre los fructanos.

Los fructanos o fructosanos son unos oligosacáridos o unos polisacáridos que comprenden una secuencia de unidades de anhidrofructosa eventualmente asociada a uno o más residuos de sacáridos diferentes de la fructosa. Los fructanos pueden ser lineales o ramificados. Los fructanos pueden ser unos productos obtenidos directamente a partir de una fuente vegetal o microbiana o bien unos productos cuya longitud de cadena se ha modificado (aumentada o reducida) por fraccionamiento, síntesis o hidrólisis en particular enzimática. Los fructanos tienen generalmente un grado de polimerización de 2 a aproximadamente 1000 y preferentemente de 2 a aproximadamente 60.

Se distinguen 3 grupos de fructanos. El primer grupo corresponde a unos productos cuyas unidades fructosa son, en su mayoría, unidas por unas uniones β -2-1. Son unos fructanos esencialmente lineales tales como las insulinas. El segundo grupo corresponde también a unas fructosas lineales pero las unidades fructosa están esencialmente unidas por unas uniones β -2-6. Estos productos son los levanos. El tercer grupo corresponde a unos fructanos mixtos, es decir que tienen unas cadenas β -2-6 y β -2-1. Son unos fructanos esencialmente ramificados tales como los graminanos.

Los fructanos utilizados en las composiciones según la invención son las inulinas. La inulina se puede obtener por ejemplo a partir de achicoria, de dalia o de aguaturma. Preferentemente, la inulina utilizada en la composición según la invención se obtiene por ejemplo a partir de achicoria.

Los polisacáridos, en particular las inulinas, utilizados en las composiciones según la invención están modificados hidrofóbicamente. En particular, se obtienen por injerto de cadenas hidrófobas sobre el esqueleto hidrófilo del fructano.

Las cadenas hidrófobas susceptibles de ser injertadas en la cadena principal del fructano pueden, en particular, ser unas cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas, que tienen de 1 a 50 átomos de carbono, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, alcoileno; unos grupos divalentes cicloalifáticos o unas cadenas organopolisiloxanos. Estas cadenas hidrocarbonadas o organopolisiloxanos pueden, en particular comprender una o varias funciones éster, amida, uretano, carbamato, tiocarbamato, urea, tio-urea, y/o sulfonamida tales como en particular metilenodidiciclohexilo e isoforona; o unos grupos divalentes aromáticos tales como fenileno.

En particular, el polisacárido, en particular de inulina, presenta un grado de polimerización de 2 a aproximadamente 1000 y preferentemente de 2 a aproximadamente 60, y un grado de sustitución inferior a 2 en la base de una unidad fructosa.

Según un modo preferido de realización, las cadenas hidrófobas presentan al menos un grupo alquilo carbamato de fórmula $R''\text{-NH-CO-}$ en la que R'' es grupo alquilo que tiene de 1 a 22 átomos de carbono.

Según un modo más preferido de realización, las cadenas hidrófobas son unos grupos laurilo carbamato.

En particular, a título ilustrativo y no limitativo de las inulinas modificadas hidrófobas que pueden ser utilizadas en las composiciones según la invención, se pueden citar la estearoil inulina tales como las vendidas bajo las denominaciones Lifidrem INST por la compañía Engelhard y Rheopearl INS por la compañía Ciba; la palmitoil inulina; la undecilenoil inulina tales como las vendidas bajo las denominaciones Lifidrem INUK y Lifidrem INUM por la compañía Engelhard; y la inulina lauril carbamato tal como la vendida bajo la denominación INUTEC SP1 por la compañía ORAFTI.

En particular, el polisacárido modificado hidrófobo es una inulina injertada lauril carbamato, en particular procedente de la reacción de isocianato de laurilo sobre una inulina, en particular procedente de la achicoria. A título de ejemplo de estos compuestos, se pueden citar en particular el producto vendido bajo la denominación INUTEC SP1 por la compañía ORAFTI.

(4) Copolímeros de olefinas cristalinos:

Los copolímeros de olefinas cristalinos utilizados en las composiciones de la presente solicitud pueden ser cualquier copolímero de olefina, es decir un copolímero que comprende únicamente unas unidades olefinicas, que tienen un carácter cristalino controlado y moderado, es decir un porcentaje de cristalinidad como mucho igual al 50%, preferentemente comprendido entre el 5 y el 40%, y mejor comprendido entre el 10 y el 35%.

Estos copolímeros son generalmente unos elastómeros o unos plastómeros y pueden ser sintetizados mediante cualquier procedimiento conocido, en particular por vía radicalar, por catálisis Ziegler-Natta o por catálisis metalocénica, preferentemente por catálisis metalocénica.

Una primera clase de copolímeros de olefinas cristalinos, utilizables en las composiciones según la invención, son los copolímeros de α -olefina, en particular de α -olefina de C_2 - C_{16} y mejor de C_2 - C_{12} . Preferentemente, estos copolímeros son unos bi- o terpolímeros y muy particularmente unos bipolímeros.

5 Entre los bipolímeros recomendados para las composiciones de la invención, se pueden citar los bipolímeros de etileno y de α -olefina de C_4 - C_{16} , preferentemente de C_4 - C_{12} y los bipolímeros de propileno y de α -olefina de C_4 - C_{16} , preferentemente de C_4 - C_{12} . Más preferentemente, la α -olefina se selecciona entre el buteno-1, el penteno-1, el hexeno-1, el octeno-1, el noneno-1, el deceno-1, el undeceno-1, el dodeceno-1, el 3,5,5-trimetilhexeno-1, el 3-metilpenteno-1, y el 4-metilpenteno-1.

10 Entre estos monómeros, el buteno-1 y el octeno-1 son particularmente preferidos. El porcentaje de α -olefina en el bipolímero está generalmente comprendido entre el 2 y el 40% en mol, preferentemente del 3 al 30% en mol, y mejor del 4 al 20% en mol.

15 Los bipolímeros etileno-octeno recomendados son los plastómeros que tienen un contenido en octeno comprendido entre el 5,2% y el 6,2% en mol, un porcentaje de cristalinidad comprendido entre el 28 y el 38% y los elastómeros que tienen un contenido en octeno entre el 8 y el 14% en mol y un porcentaje de cristalinidad comprendido entre el 10 y el 28%.

20 Estos bipolímeros son sintetizados por catálisis metalocénica.

Tales bipolímeros son comercializados por la Compañía DOW CHEMICAL bajo las denominaciones comerciales AFFINITY (plastómeros) y ENGAGE (elastómeros).

25 Unos bipolímeros etileno-buteno son comercializados por la Compañía EXXON bajo la denominación comercial EXACT RESINS.

Entre los terpolímeros, se pueden citar los terpolímeros de etileno, de propileno y de α -olefina de C_4 - C_{16} , preferentemente C_4 - C_{12} .

30 En estos terpolímeros, los contenidos en α -olefina de C_4 - C_{16} son como se han indicado anteriormente y las α -olefinas preferidas son el buteno, el hexeno y el octeno.

35 Una segunda clase de copolímeros de olefinas que conviene para las composiciones según la invención, son los copolímeros de etileno o de propileno y de una cicloolefina, en particular los bipolímeros.

Generalmente, el contenido de cicloolefina de los copolímeros es inferior al 20% en moles.

40 Entre las cicloolefinas utilizables, se pueden citar el ciclobuteno, el ciclohexeno, el ciclooctadieno, el norborneno, el dimetano-octahidronaftaleno (DMON), el etilideno norborneno, el vinil norborneno y el 4-vinilciclohexeno.

Los copolímeros recomendados de esta clase son los copolímeros de etileno y de norborneno. El contenido en norborneno de estos copolímeros es generalmente inferior al 18% en moles para presentar el carácter cristalino requerido y estos copolímeros son sintetizados por catálisis metalocénica.

45 Unos copolímeros etileno/norborneno apropiados son comercializados por las Compañías MITSUI PETROCHEMICAL o MITSUI-SEKKA bajo la denominación comercial APEL y por la Compañía HOECHST-CELANESE bajo la denominación comercial TOPAS.

50 Otros copolímeros de etileno/cicloolefina recomendados son los bipolímeros etileno/ciclobuteno y etileno/ciclohexeno de bajo contenido en cicloolefina, generalmente inferior al 20% en moles.

Una tercera clase de copolímeros de olefinas apropiados está constituida por los copolímeros de olefinas de taticidad controlada, es decir unos copolímeros que comprenden unas unidades de taticidad diferente.

55 Entre estos copolímeros de taticidad controlada, se pueden citar los copolímeros propileno isotáctico/propileno atáctico y propileno sindiotáctico/propileno atáctico.

60 Las unidades o secuencias iso- o sindiotácticas confieren al copolímero el carácter cristalino, sin embargo las unidades o secuencias atácticas amorfas impiden una cristalinidad demasiado fuerte del copolímero y ajustan el porcentaje de cristalinidad así como la morfología y el tamaño de los cristallitos.

El contenido en unidades iso- o sindiotácticas, unidades que confieren el carácter cristalino al copolímero, está por lo tanto determinado para obtener el porcentaje de cristalinidad deseado ($\leq 50\%$) en el copolímero.

65

El contenido en unidades tácticas está generalmente comprendido entre el 10 y el 80% en mol. No obstante, preferentemente, el contenido en unidades tácticas es inferior al 30% en moles.

Estos copolímeros son sintetizados por catálisis metalocénica.

Una cuarta clase de copolímeros de olefinas que es conveniente para la presente invención, está constituida por los copolímeros de monoolefina y de dieno, por ejemplo los bipolímeros etileno/butadieno, propileno/butadieno, etileno/isopreno y propileno/isopreno, y los terpolímeros etileno/propileno/dieno, obtenidos también por síntesis metalocénica.

La proporción de unidades dieno en el copolímero de cristalización controlada está generalmente comprendida entre el 3 y el 20% en moles.

Para mejorar la liberación de la cristalinidad del copolímero, se puede añadir eventualmente a la composición según la invención unos aditivos que molestan la cristalización y favorecen la formación de pequeños cristales. Estos aditivos a pesar de ser utilizados en baja proporción, constituyen unos "sitios" de germinación numerosos y pequeños repartidos uniformemente en la masa. Estos aditivos son típicamente unos cristales de una sustancia orgánica o mineral.

En el caso de un aditivo orgánico que debe cristalizar, este debe tener un punto de fusión superior a la zona de fusión del copolímero y formar, preferentemente, pequeños cristales.

A una temperatura superior a su punto de fusión, esta sustancia es preferentemente soluble en la mezcla de la fase grasa líquida y del polímero fundido. Así, durante el enfriamiento, el aditivo inicialmente disuelto, recristaliza en forma de pequeños cristales numerosos y bien difundidos en la mezcla, después el polímero recristaliza dando unos dominios cristalinos pequeños debido a la presencia de los cristales de aditivos. Esta técnica de recristalización de los polímeros es clásica.

Se puede también ajustar el porcentaje de cristalización, el tamaño y la morfología de los copolímeros de olefinas según la invención mezclando un primer copolímero de olefinas según la invención con un segundo polímero o copolímero cristalino, compatible en parte con el primer copolímero de olefinas. El segundo polímero o copolímero puede ser un copolímero de olefinas según la invención, pero de porcentaje de cristalinidad diferente de aquel del primer copolímero, incluso un porcentaje de cristalinidad más elevado que el porcentaje de cristalinidad de los copolímeros de olefinas según la invención.

El segundo polímero cristizable puede también ser un polímero de naturaleza diferente, por ejemplo un copolietileno/acetato de vinilo obtenido por copolimerización radicalar o incluso un polietileno cristizable tal como los habitualmente utilizados en el campo cosmético.

Para más detalles en cuanto a este método de ajuste del porcentaje de cristalinidad, se referirá a los artículos titulados "Elastomeric blends of homogeneous etilone-octene copolimers (Mélanges élastomériques de copolímeros homogenos etileno-octeno)" S. Bensason *et al.*, Polimer, Volumen 38, N° 15, 1997, páginas 3913-19, y "Blends of homogeneous etilone-octene copolimers (Mezclas de copolímeros homogéneos etileno-octeno)" S; Bensason *et al.*, Polimer, Volumen 38, N° 14, 1997, páginas 3513-20.

(5) Policondensados cristalinos:

El policondensado utilizable puede ser susceptible de ser obtenido por reacción:

- del 10 al 30% en peso, con respecto al peso total del policondensado, de al menos un polioliol que comprende 3 a 6 grupos hidroxilos;

- del 30 al 80% en peso, con respecto al peso total del policondensado, de al menos un ácido monocarboxílico no aromático, saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico, que comprenden 6 a 32 átomos de carbono;

- del 0,1 al 10% en peso, con respecto al peso total del policondensado, de al menos un ácido monocarboxílico aromático que comprende de 7 a 11 átomos de carbono, eventualmente además sustituido por 1 a 3 radicales alquilos, saturados o insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos, que comprenden 1 a 32 átomos de carbono;

- del 5 al 40% en peso, con respecto al peso total del policondensado, de al menos un ácido policarboxílico, saturado o insaturado, incluso aromático, lineal, ramificado y/o cíclico, que comprenden al menos 2 grupos carboxílicos COOH, en particular 2 a 4 grupos COOH; y/o un anhídrido cíclico de tal ácido policarboxílico.

Preferentemente, el policondensado es susceptible de ser obtenido por reacción:

- del 10% en peso de al menos un ácido monocarboxílico aromático que comprenden de 7 a 11 átomos de carbono, eventualmente además sustituido por de 1 a 3 radicales alquilo, saturados o insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos, que comprenden de 1 a 32 átomos de carbono; y

5 - del 15 al 30% en peso, con respecto al peso total del policondensado, de al menos un poliol que comprenden de 3 a 6 grupos hidroxilos; y

10 - del 30 al 40% en peso, con respecto al peso total del policondensado, de al menos un ácido monocarboxílico no aromático, saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico, que comprenden de 6 a 32 átomos de carbono; y

15 - del 10 al 25% en peso, con respecto al peso total del policondensado, de al menos un ácido policarboxílico, saturado o insaturado, incluso aromático, lineal, ramificado y/o cíclico, que comprenden al menos 2 grupos carboxílicos COOH, en particular de 2 a 4 grupos COOH; y/o un anhídrido cíclico de tal ácido policarboxílico;

siendo estas condiciones acumulativas,

entonces la relación entre el número de moles de ácido monocarboxílico aromático y el número de moles de ácido monocarboxílico no aromático está comprendida entre 0,08 y 0,70.

20 El policondensado puede también ser susceptible de obtenerse por reacción:

25 - del 10 al 30% en peso, con respecto al peso total del policondensado, de al menos un poliol que comprenden de 3 a 6 grupos hidroxilos;

- del 45 al 80% en peso, con respecto al peso total del policondensado, de al menos un ácido monocarboxílico no aromático saturado, lineal, ramificado y/o cíclico, que comprenden de 6 a 32 átomos de carbono;

30 - del 0,1 al 10% en peso, con respecto al peso total del policondensado, de al menos un ácido monocarboxílico aromático que comprenden de 7 a 11 átomos de carbono, eventualmente además sustituido por de 1 a 3 radicales alquilo, saturados o insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos, que comprenden de 1 a 32 átomos de carbono;

35 - del 5 al 40% en peso, con respecto al peso total del policondensado, de al menos un ácido policarboxílico, saturado o insaturado, incluso aromático, lineal, ramificado y/o cíclico, que comprenden al menos 2 grupos carboxílicos COOH, en particular de 2 a 4 grupos COOH; y/o un anhídrido cíclico de tal ácido policarboxílico.

40 Uno de los constituyentes necesarios para la preparación de los policondensados según la invención es un compuesto que comprende 3 a 6 grupos hidroxilos (poliol), en particular 3 a 4 grupos hidroxilos. Por supuesto, se puede utilizar una mezcla de tales polioles. Dicho poliol puede ser en particular un compuesto carbonado, en particular hidrocarbonado, lineal, ramificado y/o cíclico, saturado o insaturado, que comprende 3 a 18 átomos de carbono, en particular 3 a 12, incluso 4 a 10 átomos de carbono, y 3 a 6 grupos hidroxilo (OH), y que puede comprender además uno o varios átomos de oxígeno intercalados en la cadena (función éter). Dicho poliol es preferentemente un compuesto hidrocarbonado saturado, lineal o ramificado, que comprende de 3 a 18 átomos de carbono, en particular 3 a 12, incluso 4 a 10 átomos de carbono, y 3 a 6 grupos hidroxilo (OH). Puede seleccionarse entre, solo o en mezcla:

- los trioles, tales como el 1,2,4-butanetriol, el 1,2,6-hexanetriol, el trimetiletano, el trimetilolpropano, el glicerol;

50 - los tetraoles, tales como el pentaeritritol (tetrametilolmetano), el eritritol, el diglicerol o el ditrimetilolpropano;

- los pentoles tales como el xilitol,

55 - los hexoles tales como el sorbitol y el manitol; o también el dipentaeritritol o el triglicerol.

Preferentemente, el poliol se selecciona entre el glicerol, el pentaeritritol, el diglicerol, el sorbitol y sus mezclas; y aún mejor es el pentaeritritol- El poliol, o la mezcla de poliol, representa preferentemente del 10 al 30% en peso, en particular del 12 al 25% en peso, y mejor del 14 al 22% en peso, del peso total del policondensado final.

60 Otro constituyente necesario para la preparación de los policondensados según la invención es un ácido monocarboxílico no aromático, saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico, que comprende de 6 a 32 átomos de carbono, en particular de 8 a 28 átomos de carbono y aún mejor de 10 a 24, incluso de 12 a 20, átomos de carbono. Se puede por supuesto utilizar una mezcla de tales ácidos monocarboxílicos no aromáticos.

65 Por ácido monocarboxílico no aromático, se entiende un compuesto de fórmula $R''''COOH$, en la que R'''' es un radical hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico, que comprenden de 5 a 31 átomos de carbono,

en particular de 7 a 27 átomos de carbono, y aún mejor de 9 a 23 átomos de carbono, incluso de 11 a 19 átomos de carbono.

Preferentemente, el radical R está saturado. Aún mejor, dicho radical R es lineal o ramificado, y preferiblemente de C₅-C₃₁, incluso de C₁₁-C₂₁.

En un modo de realización particular de la invención, el ácido monocarboxílico no aromático presenta una temperatura de fusión superior o igual a 25°C, en particular superior o igual a 28°C, incluso a 30°C; en efecto, se ha constatado que cuando se emplea tal ácido, en particular en una cantidad importante, es posible, por un lado obtener un buen brillo y la persistencia de dicho brillo, y por otro lado reducir la cantidad de ceras habitualmente presente en la composición considerada.

Entre los ácidos monocarboxílicos no aromáticos susceptibles de ser empleados, se pueden citar, solo o en mezcla:

- los ácidos monocarboxílicos saturados tales como el ácido caproico, el ácido caprílico, el ácido isoheptanoico, el ácido 4-etilpentanoico, el ácido 2-etilhexanoico, el ácido 4,5-dimetilhexanoico, el ácido 2-heptilheptanoico, el ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, el ácido octanoico, el ácido isooctanoico, el ácido nonanoico, el ácido decanoico, el ácido isononanoico, el ácido laurico, el ácido tridecanoico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido isoesteárico, el ácido araquídico, el ácido behénico, el ácido cérótico (hexacosanoico); el ácido ciclopentanecarboxílico, el ácido ciclopentaneacético, el ácido 3-ciclopentil-propiónico, el ácido ciclohexanecarboxílico, el ácido ciclohexilacético, el ácido 4-ciclohexilbutírico;

- los ácidos monocarboxílicos insaturados pero no aromáticos, tales como el ácido caproleico, el ácido obtusílico, el ácido undecilénico, el ácido dodecilénico, el ácido lindérico, el ácido miristoleico, el ácido fisetérico, el ácido tsuzuico, el ácido palmitoleico, el ácido oleico, el ácido petroselínico, el ácido vaccénico, el ácido elaídico, el ácido gondoico, el ácido gadoleico, el ácido erucico, el ácido cetoleico, el ácido nervónico, el ácido linoleico, el ácido linolénico, el ácido araquidónico.

Entre los ácidos monocarboxílicos no aromáticos que tienen una temperatura de fusión superior o igual a 25°C, se pueden citar, solo o en mezcla:

- entre los ácidos monocarboxílicos saturados: el ácido decanoico (cáprico), el ácido laurico, el ácido tridecanoico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido araquídico, el ácido behénico, el ácido cérótico (hexacosanoico);

- entre los ácidos monocarboxílicos insaturados pero no aromáticos: el ácido petroselínico, el ácido vaccénico, el ácido elaídico, el ácido gondoico, el ácido gadoleico, el ácido erucico, el ácido nervónico.

Preferentemente, se puede utilizar el ácido 2-etilhexanoico, el ácido isooctanoico, el ácido laurico, el ácido mirístico, el ácido isoheptanoico, el ácido isononanoico, el ácido nonanoico, el ácido palmítico, el ácido isoesteárico, el ácido esteárico, el ácido behénico y sus mezclas, y aún mejor el ácido isoesteárico solo o el ácido esteárico solo.

Dicho ácido monocarboxílico no aromático, o la mezcla de dichos ácidos, representa preferentemente del 30 al 80% en peso, en particular del 40 al 75% en peso, incluso del 45 al 70% en peso, y mejor del 50 al 65% en peso, del peso total del policondensado final.

Otro constituyente necesario para la preparación de los policondensados según la invención es un ácido monocarboxílico aromático que comprende de 7 a 11 átomos de carbono, eventualmente además sustituido por de 1 a 3 radicales alquilo, saturados o insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos, que comprenden de 1 a 32 átomos de carbono, en particular de 2 a 12, incluso de 3 a 8 átomos de carbono. Se puede utilizar por supuesto una mezcla de talos ácidos monocarboxílicos aromáticos.

Por ácido monocarboxílico aromático, se entiende un compuesto de fórmula R^{'''}COOH, en la que R^{'''} es un radical hidrocarbonado aromático, que comprenden de 6 a 10 átomos de carbono, y en particular los radicales benzoico y naftoico. Dicho radical R^{'''} puede además estar sustituido por de 1 a 3 radicales alquilo, saturados o insaturados, lineales, ramificados y/o cíclicos, que comprenden de 1 a 32 átomos de carbono, en particular de 2 a 12, incluso de 3 a 8 átomos de carbono; y en particular seleccionados entre metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terbutilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, ciclopentilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, isoheptilo, octilo o isooctilo. Entre los ácidos monocarboxílicos aromáticos susceptibles de ser empleados, se pueden citar, solo o en mezcla, el ácido benzoico, el ácido o-toluico, el ácido m-toluico, el ácido p-toluico, el ácido 1-naftoico, el ácido 2-naftoico, el ácido 4-terc-butil-benzoico, el ácido 1-metil-2-naftoico, el ácido 2-isopropil-1-naftoico. Preferentemente, se puede utilizar el ácido benzoico, el ácido 4-terc-butil-benzoico, el ácido o-toluico, el ácido m-toluico, el ácido 1-naftoico, solos o en mezcla; y aún mejor el ácido benzoico solo. Dicho ácido monocarboxílico aromático, o la mezcla de dichos ácidos, representa preferentemente del 0,1 al 10% en peso, en particular del 0,5 al 9,95% en peso, mejor aún del 1 al 9,5% en peso, incluso del 1,5 al 8% en peso, del peso total del policondensado final.

Otro constituyente necesario para la preparación de los policondensados según la invención es un ácido policarboxílico, saturado o insaturado, incluso aromático, lineal, ramificado y/o cíclico, que comprenden al menos 2 grupos carboxílicos COOH, en particular de 2 a 4 grupos COOH; y/o un anhídrido cíclico de tal ácido policarboxílico. Se puede utilizar por supuesto una mezcla de talos ácidos policarboxílicos y/o de anhídridos. Dicho ácido policarboxílico se puede seleccionar en particular entre los ácidos policarboxílicos lineales, ramificados y/o cíclicos, saturados o insaturados, incluso aromáticos, que comprenden de 2 a 50, en particular de 2 a 40, átomos de carbono, en particular de 3 a 36, incluso de 3 a 18, y aún mejor de 4 a 12 átomos de carbono, incluso de 4 a 10 átomos de carbono; dicho ácido comprende al menos dos grupos carboxílicos COOH, preferentemente de 2 a 4 grupos COOH.

Preferentemente, dicho ácido policarboxílico es alifático saturado, lineal y comprende de 2 a 36 átomos de carbono, en particular de 3 a 18 átomos de carbono, incluso de 4 a 12 átomos de carbono; o bien es aromático y comprende de 8 a 12 átomos de carbono. Comprende preferentemente de 2 a 4 grupos COOH. Dicho anhídrido cíclico de tal ácido policarboxílico puede en particular responder a una de las fórmulas siguientes:



en las que: los grupos A y B son, independientemente entre sí:

- un átomo de hidrógeno,

- un radical carbonado, alifático, saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico, o bien aromático; que comprenden de 1 a 16 átomos de carbono, en particular de 2 a 10 átomos de carbono, incluso de 4 a 8 átomos de carbono, en particular metilo o etilo;

- o bien A y B, tomados juntos, forman un anillo que comprende en total de 5 a 7, en particular 6 átomos de carbono, saturado o insaturado, incluso aromático.

Preferentemente, A y B representan un átomo de hidrógeno o forman juntos un anillo aromático que comprenden en total 6 átomos de carbono.

Entre los ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, susceptibles de ser empleados, se pueden citar, solo o en mezcla:

- los ácidos dicarboxílicos tales como el ácido decanedioico, el ácido dodecanedioico, el ácido ciclopropanodicarboxílico, el ácido ciclohexanedicarboxílico, el ácido ciclobutanedicarboxílico, el ácido naftaleno-1,4-dicarboxílico, el ácido naftaleno-2,3-dicarboxílico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, el ácido subérico, el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido ftálico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido tetrahidroftálico, el ácido hexahidroftálico, el ácido pimélico, el ácido sebácico, el ácido azelaico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido itacónico, los dímeros de ácidos grasos (en particular de C₃₆) tales como los productos comercializados bajo las denominaciones Pripol 1006, 1009, 1013 y 1017, por Uniqema;

- los ácidos tricarboxílicos tales como el ácido ciclohexanotricarboxílico, el ácido trimellítico, el ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico, el ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico;

- los ácidos tetracarboxílicos tales como el ácido butanotetracarboxílico y el ácido piromelítico,

- los anhídridos cíclicos de estos ácidos y en particular el anhídrido ftálico, el anhídrido trimelítico, el anhídrido maleico y el anhídrido succínico.

Preferentemente, se puede utilizar el ácido adípico, el anhídrido ftálico y/o el ácido isoftálico, y aún mejor el ácido isoftálico solo.

Dicho ácido policarboxílico y/o su anhídrido cíclico, representa preferentemente del 5 al 40% en peso, en particular del 10 al 30% en peso, y mejor del 14 al 25% en peso, del peso total del policondensado final.

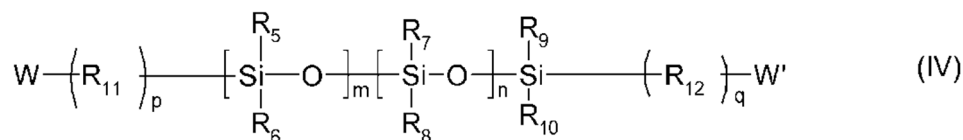
El policondensado según la invención puede comprender además una silicona con función hidroxilo (OH) y/o carboxílica (COOH).

Puede comprender de 1 a 3 funciones hidroxilo y/o carboxílica, y comprende preferentemente dos funciones hidroxilo o bien dos funciones carboxílicas.

Estas funciones pueden estar situadas al final de cadena o en la cadena, pero ventajosamente al final de cadena.

Se emplean preferentemente unas siliconas que tienen una masa molecular media en peso (Mw) comprendida entre 300 y 20000, en particular 400 y 10 000, incluso 800 y 4000.

5 Esta silicona puede ser de fórmula (IV):



en la que:

- W y W' son, independientemente entre sí, OH o COOH; preferentemente W=W';

- p y q son, independientemente entre sí, iguales a 0 o 1,

- R₁₁ y R₁₂ son, independientemente entre sí, un radical divalente carbonado, en particular hidrocarbonado, saturado o insaturado, incluso aromático, lineal, ramificado y/o cíclico; que comprenden de 1 a 12 átomos de carbono, en particular 2 a 8 átomos de carbono, y que comprenden eventualmente además 1 o varios heteroátomos seleccionados entre O, S y N, en particular O (éter);

- en particular R₁₁ y/o R₁₂ pueden ser de fórmula -(CH₂)_a- con a=1-12, y en particular metileno, etileno, propileno, fenileno;

- o bien de fórmula -[(CH₂)_x O]_z- con x = 1, 2 o 3 y z = 1-10; en particular x=2 o 3 y z=1-4; y mejor x=3 y z=1.

R₅ a R₁₀ son, independientemente entre sí, un radical carbonado lineal, ramificado y/o cíclico, saturado o insaturado incluso aromático; que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, en particular de 2 a 12 átomos de carbono; preferentemente, R₅ a R₁₀ son saturados o bien aromáticos, y se puede seleccionar en particular entre los radicales alquilo, en particular los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo y octadecilo, los radicales cicloalquilo, en particular el radical ciclohexilo, los radicales ariilo, en particular fenilo y naftilo, los radicales arilalquilo, en particular bencilo y feniletilo, así como los radicales toliilo y xililo.

- m y n son, independientemente entre sí, unos números enteros comprendidos entre 1 y 140, y son tales que la masa molecular media en peso (Mw) de la silicona está comprendida entre 300 y 20 000, en particular entre 400 y 10 000, incluso entre 800 y 4000.

Se pueden citar en particular los polialquilsiloxanos α,ω-diol o α,ω-dicarboxílico, y en particular los polidimetilsiloxanos α,ω-diol y los polidimetilsiloxanos α,ω-dicarboxílico; los poliarilsiloxanos α,ω-diol o α,ω-dicarboxílico y en particular los polifenilsiloxanos α,ω-diol o α,ω-dicarboxílico; los poliarilsiloxanos con funciones silanol tales como el polifenilsiloxano; los polialquilsiloxanos con funciones silanol tales como el polidimetilsiloxano; los poliaril/alquilsiloxanos con funciones silanol tales como el polifenil/metilsiloxano o también el polifenil/propilsiloxano.

Muy particularmente, se utilizarán los polidimetilsiloxanos α,ω-diol de masa molecular media en peso (Mw) comprendida entre 400 y 10 000, incluso entre 500 y 5000, y en particular entre 800 y 4000.

Cuando está presente, dicha silicona puede representar preferentemente del 0,1 al 15% en peso, en particular del 1 al 10% en peso, incluso del 2 al 8% en peso, del peso del policondensado.

En un modo de realización preferido de la invención, el ácido monocarboxílico aromático está presente en una cantidad molar inferior o igual a la del ácido monocarboxílico no aromático; en particular la relación entre el número de moles de ácido monocarboxílico aromático y el número de moles de ácido monocarboxílico no aromático está preferentemente comprendido entre 0,08 y 0,70, en particular entre 0,10 y 0,60, en particular entre 0,12 y 0,40.

Preferentemente, el policondensado según la invención es susceptible de ser obtenido por reacción:

- de al menos un poliol seleccionado entre, solo o en mezcla, el 1,2,6-hexanotriol, el trimetiloletano, el trimetilopropano, el glicerol; el pentaeritritol, el eritritol, el diglicerol, el ditrimetilopropano; el xilitol, el sorbitol, el manitol, el dipentaeritritol y/o el triglicerol;

presente preferentemente en una cantidad del 10 al 30% en peso, en particular del 12 al 25% en peso, y mejor del 14 al 22% en peso, con respecto al peso total del policondensado final;

- 5 - de al menos un ácido monocarboxílico no aromático seleccionado entre, solo o en mezcla, el ácido caproico, el ácido caprílico, el ácido isoheptanoico, el ácido 4-etilpentanoico, el ácido 2-etilhexanoico, el ácido 4,5-dimetilhexanoico, el ácido 2-heptilheptanoico, el ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, el ácido octanoico, el ácido isooctanoico, el ácido nonanoico, el ácido decanoico, el ácido isononanoico, el ácido laurico, el ácido tridecanoico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido isoesteárico, el ácido araquídico, el ácido behénico, el ácido cerótico (hexacosanoico); el ácido ciclopentanecarboxílico, el ácido ciclopentaneacético, el ácido 3-ciclopentilpropiónico, el ácido ciclohexanocarboxílico, el ácido ciclohexilacético, el ácido 4-ciclohexilbutírico;
- 10 presente preferentemente en una cantidad del 30 al 80% en peso, en particular del 40 al 75% en peso, y mejor del 45 al 70% en peso, con respecto al peso total del policondensado final;
- 15 - de al menos un ácido monocarboxílico aromático seleccionado entre, solo o en mezcla, el ácido benzoico, el ácido o-toluico, el ácido m-toluico, el ácido p-toluico, el ácido 1-naftoico, el ácido 2-naftoico, el ácido 4-terc-butil benzoico, el ácido 1-metil-2-naftoico, el ácido 2-isopropil-1-naftoico; presente preferentemente en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, en particular del 1 al 9,5% en peso, incluso del 1,5 al 8% en peso, con respecto al peso total del policondensado final; y
- 20 - de al menos un ácido policarboxílico o uno de sus anhídridos, seleccionado entre, solo o en mezcla, el ácido decanedioico, el ácido dodecanedioico, el ácido ciclopropanodicarboxílico, el ácido ciclohexanodicarboxílico, el ácido ciclobutanodicarboxílico, el ácido naftaleno-1,4-dicarboxílico, el ácido naftaleno-2,3-dicarboxílico, el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, el ácido subérico, el ácido oxálico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido ftálico, el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido pimélico, el ácido sabácico, el ácido azelaico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido fumárico, el ácido maleico; el ácido ciclohexanotricarboxílico, el ácido
- 25 trimelítico, el ácido 1,2,3-benzenotricarboxílico, el ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico; el ácido butanotetracarboxílico, el ácido piromelítico, el anhídrido ftálico, el anhídrido trimelítico, el anhídrido maleico y el anhídrido succínico;
- 30 presente preferentemente en una cantidad del 5 al 40% en peso, en particular del 10 al 30% en peso, y mejor del 14 al 25% en peso, con respecto al peso total del policondensado final.
- Preferiblemente, el policondensado según la invención es susceptible de ser obtenido por reacción:
- 35 - de al menos un poliol seleccionado entre, solo o en mezcla, el glicerol, el pentaeritritol, el sorbitol y sus mezclas, y aún mejor el pentaeritritol solo; presente en una cantidad del 10 al 30% en peso, en particular del 12 al 25% en peso, y mejor del 14 al 22% en peso, con respecto al peso total del policondensado final;
- 40 - de al menos un ácido monocarboxílico no aromático seleccionado entre, solo o en mezcla, el ácido 2-etilhexanoico, el ácido isooctanoico, el ácido laurico, el ácido palmítico, el ácido isoesteárico, el ácido isononanoico, el ácido esteárico, el ácido behénico y sus mezclas, y aún mejor el ácido isoesteárico solo o el ácido esteárico solo; presente en una cantidad del 30 al 80% en peso, en particular del 40 al 75% en peso, y mejor del 45 al 70% en peso, con respecto al peso total del policondensado final;
- 45 - de al menos un ácido monocarboxílico aromático seleccionado entre, solo o en mezcla, el ácido benzoico, el ácido o-toluico, el ácido m-toluico, el ácido 1-naftoico, y aún mejor el ácido benzoico solo; presente en una cantidad del 0,1 al 10% en peso, en particular del 1 al 9,5% en peso, incluso del 1,5 al 8% en peso con respecto al peso total del policondensado final; y
- 50 - de al menos un ácido policarboxílico o uno de sus anhídridos, seleccionado entre, solo o en mezcla, el anhídrido ftálico y el ácido isoftálico, y aún mejor el ácido isoftálico solo; presente en una cantidad del 5 al 40% en peso, en particular del 10 al 30% en peso, y mejor del 14 al 25% en peso, con respecto al peso total del policondensado final.
- El policondensado según la invención puede ser preparado mediante los procedimientos de esterificación/policondensación habitualmente empleados por el experto en la materia.
- 55 A título de ilustración, un procedimiento general de preparación consiste:
- en mezclar el poliol y los ácidos monocarboxílicos aromáticos y no aromáticos,
- 60 - en calentar la mezcla bajo atmósfera inerte, primero hasta la temperatura de fusión (generalmente 100-130°C) y después a una temperatura comprendida entre 150 y 220°C hasta el consumo completo de los ácidos monocarboxílicos (alcanzado cuando el índice de ácido es inferior o igual a 1), preferentemente destilando a medida que el agua se forma, después
- 65 - en enfriar eventualmente la mezcla a una temperatura comprendida entre 90 y 150°C,

- en añadir el ácido policarboxílico y/o el anhídrido cíclico, y opcionalmente la silicona con funciones hidroxilo o carboxílicas, de una sola vez o de manera secuenciada, después

5 - en calentar de nuevo a una temperatura inferior o igual a 220°C, en particular comprendida entre 170 y 220°C, preferentemente siguiendo con la eliminación del agua formada, hasta obtener unas características requeridas en término de índice de ácido, de viscosidad, de índice de hidroxilo y de solubilidad.

10 Es posible añadir unos catalizadores de esterificación convencionales, por ejemplo de tipo ácido sulfónico (en particular a una concentración ponderal comprendida entre 1 y 10%) o de tipo titanato (en particular a una concentración ponderal comprendida entre 5 y 100 ppm).

Es también posible realizar la reacción, completa o parcial, en un disolvente inerte tal como el xileno y/o bajo una presión reducida, para facilitar la eliminación del agua.

15 Ventajosamente, no se utiliza ni catalizador ni disolvente.

20 Dicho procedimiento de preparación puede comprender además una etapa de adición de al menos un agente antioxidante en el medio de reacción, en particular a una concentración ponderal comprendida entre el 0,01 y el 1%, con respecto al peso total de monómeros, con el fin de limitar las eventuales degradaciones relacionadas con un calentamiento prolongado.

25 El agente antioxidante puede ser de tipo primario o de tipo secundario, y puede seleccionarse entre los fenoles impedidos, las aminas secundarias aromáticas, los compuestos organofosforados, los compuestos azufrados, las lactonas, los bifenoles acrilados; y sus mezclas.

(6) Agentes estructurantes minerales lipófilos

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

30 Se pueden citar en particular las arcillas lipófilas, como las arcillas eventualmente modificadas tales como las hectoritas modificadas por un cloruro de amonio de ácido graso de C₁₀ a C₂₂, como la hectorita modificada por cloruro de di-estearil di-metil amonio.

35 Se pueden citar también las sílices hidrófobas, como la sílice pirogenada eventualmente tratada hidrófoba en superficie cuyo tamaño de las partículas es inferior a 1 µm. En efecto, es posible modificar químicamente la superficie de la sílice, por reacción química que genera una disminución del número de grupos silanol presentes en la superficie de la sílice. Se pueden sustituir en particular unos grupos silanol por unos grupos hidrófobos: se obtiene entonces una sílice hidrófoba. Los grupos hidrófobos pueden ser:

40 - unos grupos trimetilsiloxil, que son en particular obtenidos por tratamiento de sílice pirogenada en presencia del hexametildisilazano. Unas sílices así tratadas son denominadas "Silica sililato" según el CTFA (6ª edición, 1995). Están, por ejemplo, comercializadas bajo las referencias "AEROSIL R812®" por la compañía Degussa, "CAB-O-SIL TS-530®" por la compañía Cabot.

45 - unos grupos dimetilsiloxil o polidimetilsiloxano, que son en particular obtenidos por tratamiento de sílice pirogenada en presencia de polidimetilsiloxano o de dimetildichlorosilano. Unas sílices así tratadas son denominadas "Silica dimetil sililato" según el CTFA (6ª edición, 1995). Son, por ejemplo, comercializadas bajo las referencias "AEROSIL R972®", "AEROSIL R974®" por la compañía Degussa, "CAB-O-SIL TS-610®", "CAB-O-SIL TS-720®" por la compañía Cabot.

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

(7) Policondensados poliamidas lipófilos

55 Por "policondensado", se entiende, en el sentido de la invención, un polímero obtenido por policondensación a savoir por reacción química entre unos monómeros que poseen unos grupos funcionales diferentes seleccionados en particular entre las funciones ácidas, alcoholes y aminas.

60 Por "polímero" se entiende, en el sentido de la invención, un compuesto que tiene al menos 2 unidades de repetición, preferentemente al menos 3 unidades de repetición y mejor aún 10 unidades de repetición.

65 El o los policondensados de poliamidas lipófilos están preferentemente presentes en las composiciones de la invención en unas concentraciones que van del 0,1 al 15% en peso con respecto al peso total de la composición, más preferentemente del 1 al 8% en peso.

Los policondensados poliamidas lipófilos se pueden seleccionar en particular entre los polímeros de poliamida que comprenden a) un esqueleto polimérico que tienen unas unidades de repetición hidrocarbonadas provistas de al menos una unidad amida no colgante, y eventualmente b) al menos una cadena grasa colgante y/o al menos una cadena grasa terminal eventualmente funcionalizadas, que comprenden al menos 4 átomos de carbono y que están unidas a estas unidades hidrocarbonadas.

Por "cadenas funcionalizadas" en el sentido de la invención, se entiende una cadena alquilo que comprende uno o varios grupos funcionales o reactivos, seleccionados en particular entre los grupos amidas, hidroxilo, éter, oxialquileo o polioxialquileo, halógeno, de los cuales los grupos fluorados o perfluorados, éster, siloxano, polisiloxano. Además, los átomos de hidrógeno de una o varias cadenas grasas pueden estar sustituidos al menos parcialmente por unos átomos de flúor.

Por "unidades de repetición hidrocarbonadas", se entiende, en el sentido de la invención, una unidad que comprende de 2 a 80 átomos de carbono, y preferentemente de 2 a 60 átomos de carbono, que lleva unos átomos de hidrógeno y eventualmente unos átomos de oxígeno, que puede ser lineal, ramificada o cíclica, saturada o insaturada. Comprendiendo estas unidades, además, cada una al menos un grupo amida ventajosamente no colgantes y encontrándose en el esqueleto polimérico.

Ventajosamente, las cadenas colgantes están unidas directamente a al menos uno de los átomos de nitrógeno del esqueleto polimérico.

El policondensado poliamida lipófilo puede comprender, entre las unidades hidrocarbonadas unas unidades siliconadas o unas unidades oxialquilenadas.

Además, el policondensado poliamida lipófilo de la composición de la invención comprende ventajosamente del 40 al 98% de cadenas grasas con respecto al número total de las unidades amida y de las cadenas grasas y mejor del 50 al 95%.

Preferentemente, las cadenas grasas colgantes están unidas a al menos uno de los átomos de nitrógeno de las unidades amida del polímero. En particular, las cadenas grasas de esta poliamida representan del 40 al 98% del número total de las unidades amida y de las cadenas grasas, y mejor del 50 al 95%.

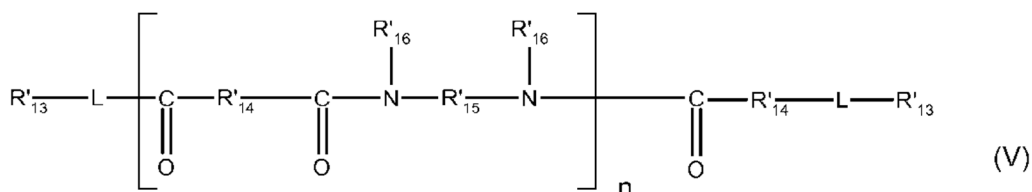
Ventajosamente, el policondensado poliamida lipófilo presenta una masa molecular media en peso inferior a 100000 (en particular que va de 1000 a 100000), en particular inferior a 50000 (en particular que va de 1000 a 50000), y más particularmente que va de 1000 a 30000, preferentemente de 2000 a 20000, y mejor de 2000 a 10000.

El policondensado poliamida lipófilo no es soluble en agua, en particular a 25°C. En particular, no comprende grupo iónico.

Como policondensados poliamidas lipófilos preferidos utilizables en la invención, se pueden citar las poliamidas ramificadas por unas cadenas grasas colgantes y/o unas cadenas grasas terminales que tienen de 6 a 120 átomos de carbono y mejor de 8 a 120 y en particular de 12 a 68 átomos de carbono, estando la cada cadena grasa terminal unida al esqueleto poliamida por al menos un grupo de unión L. El grupo de unión L puede seleccionarse entre los grupos éster, éter, amina, urea, uretano, tioéster, tioéter, tiurea, tiouretano. Preferentemente, estos polímeros comprenden una cadena grasa en cada extremo del esqueleto poliamida.

Estos polímeros son preferentemente unos polímeros que resultan de una policondensación entre un diácido carboxílico que tiene al menos 32 átomos de carbono (que tiene en particular de 32 a 44 átomos de carbono) con una amina seleccionada entre las diaminas que tienen al menos 2 átomos de carbono (en particular de 2 a 36 átomos de carbono) y las triaminas que tienen al menos 2 átomos de carbono (en particular de 2 a 36 átomos de carbono). El diácido es preferentemente un dímero procedente de ácido graso con insaturación etilénica que tiene al menos 16 átomos de carbono, preferentemente de 16 a 24 átomos de carbono, como el ácido oleico, linoleico o linolénico. La diamina es preferentemente la etilendiamina, la hexilendiamina, la hexametilendiamina. La triamina es por ejemplo la etilentriamina. Para los polímeros que comprenden uno o dos grupos de ácido carboxílico terminales, es ventajoso esterificarlos por un monoalcohol que tiene al menos 4 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 36 átomos de carbono y mejor de 12 a 24 y aún mejor de 16 a 24, por ejemplo 18 átomos de carbono.

El policondensado poliamida lipófilo de la composición según la invención se puede seleccionar en particular entre los polímeros de fórmula (V) siguiente:



en la que:

5 n es un número entero que va de 1 a 30,

R'₁₃ representa en cada caso independientemente una cadena grasa y se selecciona entre un grupo alquilo o alqueniilo que tiene al menos 1 átomo de carbono y en particular de 4 a 24 átomos de carbono;

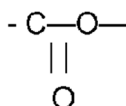
10 R'₁₄ representa en cada caso independientemente un radical hidrocarbonado que comprenden de 1 a 52 átomos de carbono;

15 R'₁₅ representa en cada caso independientemente un grupo orgánico que comprende al menos un átomo seleccionado entre los átomos de carbono, de hidrógeno, de nitrógeno, con la condición de que R'₁₅ comprenda al menos 3 átomos de carbono;

20 R'₁₆ representa en cada caso independientemente: un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, o un enlace directo a al menos un grupo seleccionado entre R'₁₅ y otro R'₁₆ de manera que cuando dicho grupo es diferente de R'₁₆, el átomo de nitrógeno al que están unidos al mismo tiempo R'₁₅ y R'₁₆ pertenezca a una estructura heterocíclica definida por R'₁₆-N-R'₁₅, con la condición de que al menos el 50% de los R'₁₆ representen un átomo de hidrógeno, y

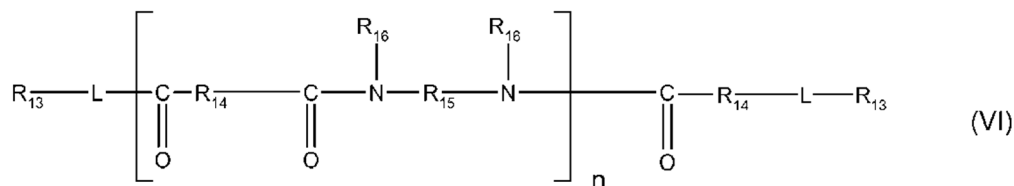
25 L representa un grupo de unión preferentemente seleccionado entre éster, éter, amina, urea, uretano, tioéster, tioéter, tiurea, tiouretano, eventualmente sustituido por al menos un grupo R'₁ tal como se ha definido anteriormente.

Según un modo de realización, estos polímeros se seleccionan entre los polímeros de fórmula (V) en la que el grupo de unión L representa un grupo éster



Estos polímeros son más especialmente los descritos en el documento US-A-5783657 de la compañía Union Camp.

Cada uno de estos polímeros satisface en particular a la fórmula (B) siguiente:



en la que:

40 - m designa un número entero de unidades amida tal que el número de grupos éster representa del 10% al 50% del número total de los grupos éster y amida;

- R₁₃ es, en cada caso independientemente, un grupo alquilo o alqueniilo que tiene al menos 4 átomos de carbono y en particular de 4 a 24 átomos de carbono;

45 - R₁₄ representa en cada caso independientemente, un grupo hidrocarbonado de C₄ a C₄₂ con la condición de que el 50% de los grupos R₁₄ representen un grupo hidrocarbonado de C₃₀ a C₄₂;

50 - R₁₅ representa en cada caso independientemente, un grupo orgánico provisto de al menos 2 átomos de carbono, de átomos de hidrógeno y opcionalmente de uno o varios átomos de oxígeno o de nitrógeno;

y R₁₆ representa en cada caso independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₁₀ o un enlace directo a R₁₅ o a otro R₁₆ de manera que el átomo de nitrógeno al que están enlazados al mismo tiempo R₃ y R₄ pertenezca a una estructura heterocíclica definida por R₁₆-N-R₁₅, con al menos el 50% de los R₄ que representa un átomo de hidrógeno.

5 En el caso particular de la fórmula (VI), las cadenas grasas terminales eventualmente funcionalizadas, en el sentido de la invención, son unas cadenas terminales enlazadas al último átomo de nitrógeno, del esqueleto poliamida.

10 En particular, los grupos éster de la fórmula (VI), que pertenecen a las cadenas grasas terminales y/o colgantes en el sentido de la invención, representan del 15 al 40% del número total de los grupos éster y amida y mejor del 20 al 35%.

Además, m representa ventajosamente un número entero que va de 1 a 5 y mejor superior a 2.

15 Preferentemente, R₁₃ es un grupo alquilo de C₁₂ a C₂₂ y preferentemente de C₁₆ a C₂₂. Ventajosamente, R₁₄ puede ser un grupo hidrocarbonado (alquileo) de C₁₀ a C₄₂. Preferentemente, un 50% al menos y mejor al menos un 75% de los R₂ son unos grupos que tienen de 30 a 42 átomos de carbono. Los otros R₂ son unos grupos hidrogenados de C₄ a C₁₉ e incluso de C₄ a C₁₂.

20 Preferentemente, R₁₅ representa un grupo hidrocarbonado de C₂ a C₃₆ o un grupo polioxialquilenado y R₁₆ representa un átomo de hidrógeno. Preferentemente, R₁₅ representa un grupo hidrocarbonado de C₂ a C₁₂.

Los grupos hidrocarbonados pueden ser unos grupos lineales, cíclicos o ramificados, saturados o insaturados. Por otro lado, los grupos alquilo y alquileo pueden ser unos grupos lineales o ramificados, saturados o no.

25 En general, los polímeros de fórmula (VI) se presentan en forma de mezclas de polímeros, pudiendo estas mezclas además contener un producto de síntesis que corresponde a un compuesto de fórmula (VI) en el que n vale 0, es decir un diéster.

30 Según una forma particularmente preferida de la invención, se utilizará una mezcla de copolímeros de un diácido de C₃₆ condensado sobre el etileno diamina; los grupos éster terminales resultan de la esterificación de las terminaciones de ácido restantes por el alcohol cetílico, estearílico o sus mezclas (también denominado alcohol cetilestearílico) (nombre INCI: ETILONEDIAMINA/STEARIL DIMER DILINOLEATE COPOLIMER). Su masa molecular media en peso es preferentemente de 6000. Estas mezclas son en particular vendidas por la compañía ARIZONA CHEMICAL bajo los nombres comerciales UNICLEAR 80 y UNICLEAR 100 VG respectivamente en forma de gel al 80% (en materia activa) en un aceite mineral y al 100% (en materia activa). Tienen un punto de reblandecimiento de 88°C a 94°C.

40 A título de policondensados poliamidas que responden a la fórmula general (VI), Se pueden citar también los polímeros que comprenden al menos una cadena grasa terminal enlazada al esqueleto polimérico por al menos un grupo de liaison amida terciaria (también denominada "poliamida con terminación amida" o ATPA). Para más información sobre estos polímeros, puede referirse al documento US 6503522.

45 Según una forma particularmente preferida de la invención, se utilizará más particularmente un copolímero de diácido linoleico hidrogenado, de etilenodiamina, de di-alquil (C₁₄-C₁₈)amina(s) (nombre INCI: ETILENDIAMIDA/COPOLÍMERO DILINOLEATO DE DÍMERO HIDROGENADO BIS-DI-ALQUIL C₁₄-C₁₈ AMIDA). Este copolímero se vende en particular bajo el nombre comercial SYLVACLEAR A200V por la compañía ARIZONA CHEMICAL.

50 Según otro modo de realización, la poliamida de fórmula (A) puede también ser una poli(éster-amida) con extremos éster (poli(éster-amida) con terminación éster o ETPEA), como por ejemplo aquellos cuya preparación se describe en el documento US 6 552 160.

55 Según una forma particularmente preferida de la invención, se utilizará más particularmente un copolímero de diácido linoleico hidrogenado, de etilenodiamina, de neopentilglicol y de alcohol estearílico (nombre INCI: BIS-ESTEARIL ETILENDIAMINA/NEOPENTILGLICOL/COPOLÍMERO DILINOLEATO DE DÍMERO ESTEARIL HIDROGENADO). Este copolímero se vende en particular bajo el número comercial SYLVACLEAR C75 V por la compañía ARIZONA CHEMICAL.

60 Como policondensados poliamidas utilizables en la invención, se pueden citar también los que comprenden al menos una cadena grasa terminal enlazada al esqueleto polimérico por al menos un grupo de unión éter o poliéter (se denomina entonces "poli(éter) amida terminado en éter"). Tales polímeros se describen, por ejemplo, en el documento US 6 399 713.

Las poliamidas conformes a la invención tienen ventajosamente una temperatura de reblandecimiento superior a 65°C y que puede ir hasta 190°C. Preferentemente, presenta una temperatura de reblandecimiento que va de 70 a 130°C y mejor de 80 a 105°C. La poliamida es en particular un polímero no ceroso.

Como policondensados poliamidas utilizables en la invención, se pueden citar también las resinas poliamidas que resultan de la condensación de un ácido dicarboxílico alifático y de una diamina (que incluye los compuestos que tienen más de 2 grupos carbonilo y 2 grupos amina), estando los grupos carbonilo y amina de unidades unitarias adyacentes condensados por un enlace amida. Estas resinas poliamidas son en particular las comercializadas bajo la marca Versamid® por las compañías General Mills, Inc. y Henkel Corp. (Versamid 930, 744 o 1655) o por la compañía Olin Mathieson Chemical Corp., bajo la marca Onamid® en particular Onamid S o C. Estas resinas tienen una masa molecular media en peso que va de 6000 a 9000. Para más información sobre estas poliamidas, puede referirse a los documentos US 3645705 y US 3148125. Más especialmente, se utilizan las Versamid® 930 o 744.

Se pueden utilizar también las poliamidas vendidas por la compañía Arizona Chemical bajo las referencias Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) y el producto vendido bajo la referencia Macromelt 6212 por la compañía Henkel. Para más información sobre estas poliamidas, puede referirse al documento US 5500209.

Es también posible utilizar unas resinas de poliamidas procedentes de vegetales como los descritos en las patentes US 5783657 y US 5998570.

(8) Polímeros poliureas o poliuretanos lipófilos

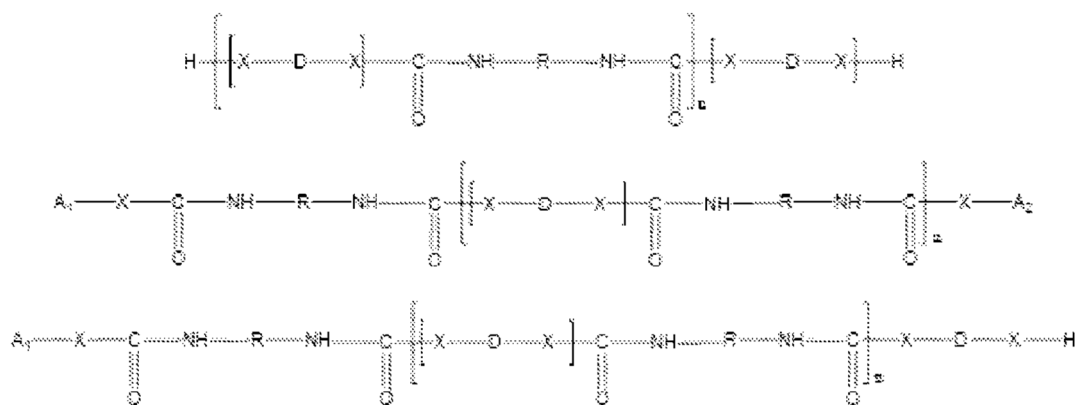
Como agente reológico de fase grasa, se pueden citar también los poliuretanos y las poliureas solubles o dispersables en el (o los) aceite(s) hidrocarbonado(s), y que comprenden:

- al menos dos grupos uretanos, o al menos dos grupos ureas o al menos un grupo uretano y un grupo urea en la cadena,

- al menos una secuencia o un injerto hidrocarbonado o poliéster alifático de cadena larga hidrocarbonada, preferentemente ramificada.

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

Los polímeros preferidos según la invención se definen mediante una de las tres fórmulas (VII), (VIII) y (IX) siguientes:



en las que:

n designa un número entero de 1 a 10.000, y preferentemente de 1 a 1000,

x representa, separada o conjuntamente, -O- o -NH-,

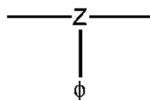
R es un radical divalente seleccionado entre los radicales alquilenos, cicloalquilenos, aromáticos, y sus mezclas, eventualmente funcionalizados,

A₁ y A₂, idénticos o diferentes, designan unos radicales hidrocarbonados monovalentes lineales, ramificados o cíclicos, saturados o que pueden presentar unas insaturaciones, que comprende de 1 a 80 átomos de carbono,

D es

1) una secuencia divalente hidrocarbonada alifática, y/o cicloalifática saturada o no, y/o poliéster alifático de cadena hidrocarbonada larga, o

2) un injerto



en el que Z es un radical trivalente hidrocarbonado que puede contener uno o varios heteroátomos, y ϕ es una cadena alifática lineal, ramificada o cíclica,

3) unas mezclas de las secuencias 1) y de los injertos 2).

Los radicales hidrocarbonados monovalentes A_1 y A_2 se seleccionan preferentemente entre los radicales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, saturados o insaturados. Los radicales A_1 y A_2 provienen de los monoalcoholes y/o monoaminas eventualmente utilizados para consumir los grupos isocianatos residuales al final de la polimerización.

En el caso en el que D sea una secuencia hidrocarbonada alifática y/o cicloalifática, saturada o no, ésta proviene:

- de un aceite natural o sintético, o

- del producto de adición (dímero, trímero o polímero) de al menos dos cadenas alifáticas insaturadas, tales como los radicales alifáticos derivados de los ácidos grasos "diméricos", como por ejemplo los productos de adición entre cadenas oleicas, o

- de polienos, preferentemente hidrogenados, tales como el polibutadieno, el poliisopreno hidrogenado, o las poliolefinas o copoliolefinas.

En el caso en el que D es una secuencia poliéster alifática de larga cadena hidrocarbonada, esta proviene preferentemente de poliésteres ramificados de cadenas hidrocarbonadas largas, como por ejemplo el poli(12-hidroxiestearato).

En el caso en el que D es un injerto, ϕ es una cadena alifática, lineal, ramificada o cíclica, saturada o no, que comprende de 8 a 40 átomos de carbono. Los heteroátomos eventuales del radical trivalente Z son preferentemente -O-, -N-, y -S-.

Los poliuretanos y/o poliureas estructurantes según la invención resultan de la reacción de polimerización entre:

1) al menos un diisocianato alifático, cicloalifático y/o aromático de fórmula general $O=C=N-R-N=C=O$, en la que R es tal como se ha definido anteriormente,

2) al menos un derivado difuncional $HX-D-XH$, que presenta dos hidrógenos activos que pueden reaccionar cada uno con un grupo isocianato, en el que

X designa -O- o -NH-, y

D es tal como se ha definido anteriormente, y

3) eventualmente, un derivado monofuncional A_1-XH , o dos derivados monofuncionales A_1-XH y A_2-XH , que presenta un único hidrógeno activo que puede reaccionar con un grupo isocianato, para consumir los grupos isocianatos residuales que no hubieran reaccionado completamente con los reactivos difuncionales $H-X-D-X-H$, pudiendo los derivados monofuncionales A_1-XH y A_2-XH ser idénticos o diferentes, y siendo A_1 y A_2 tal como se han definido anteriormente.

Los isocianatos utilizados en la reacción de polimerización pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Se utilizará de manera ventajosa el hexametileno diisocianato, el isofocondiisocianato, el tolueno diisocianato, el 4,4'-diciclohexilmetano diisocianato.

Los derivados difuncionales $H-X-D-X-H$ se pueden seleccionar entre los dímeros de dioles y sus derivados, los alcanodíoles, los polidíenos con extremos hidroxilos, preferentemente hidrogenados, las poliolefinas con extremos hidroxilos, los poliésteres ramificados de cadena alquilo larga que llevan al menos dos grupos reactivos, los aceites

naturales o sintéticos que llevan de dos a tres grupos hidroxilos, y finalmente las dimero-diaminas y las diaminas con cadena alifática larga.

Los dímero-dioles son unos dioles ramificados de C_{36} , alifáticos y/o alicíclicos, y/o una mezcla de dichos dímeros. Estos dioles se preparan a partir de los "ácidos grasos diméricos correspondientes".

Se entiende por "ácidos grasos diméricos correspondientes" los ácidos grasos diméricos que tienen la misma estructura que estos dioles, pero que poseen dos extremos ácidos carboxílicos en lugar de los extremos dioles. La transformación de los grasos diméricos en dímero-dioles se puede realizar o bien por hidrogenación de ésteres metílicos de los ácidos grasos diméricos, o bien por dimerización directa del alcohol oleico. Se citarán, en particular, los dímero-dioles vendidos por la compañía COGNIS bajo los nombres comerciales de SOVERMOL 908 (al 97% de pureza), y SOVERMOL 650 NS (al 68% de pureza).

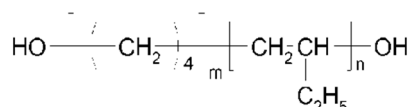
Se pueden utilizar también los oligómeros poliésteres-dioles y los policarbonatos-dioles, preparados por eterificación o esterificación ulterior de estos mismos dímeros-dioles ramificados de C_{36} . Estos oligómeros tienen generalmente una masa molecular media en número del orden de 500 a 2000, y poseen dos funciones hidroxilo.

Los polidienos con extremos hidroxilos son por ejemplo los definidos en la patente francesa FR-2782723. Se seleccionan del grupo que comprenden los homo y copolímeros de polibutadieno, de poliisopreno y de poli (1,3-pentadieno). Estos oligómeros tienen una masa molecular media en número inferior a 7000, y preferentemente de 1000 a 5000. Presentan una funcionalidad al final de la cadena de 1,8 a 3, y preferentemente próxima a 2. Estos polidienos con extremos hidroxilos son por ejemplo los polibutadienos hidroxilados comercializados por la compañía ELF ATOCHEM bajo las marcas POLI BD-45H® y POLI BD R-20 LM®. Estos productos son utilizados preferentemente hidrogenados.

Se pueden utilizar también unas poliolefinas, unos homopolímeros o copolímeros, con extremos α , ω hidroxilos, como por ejemplo:

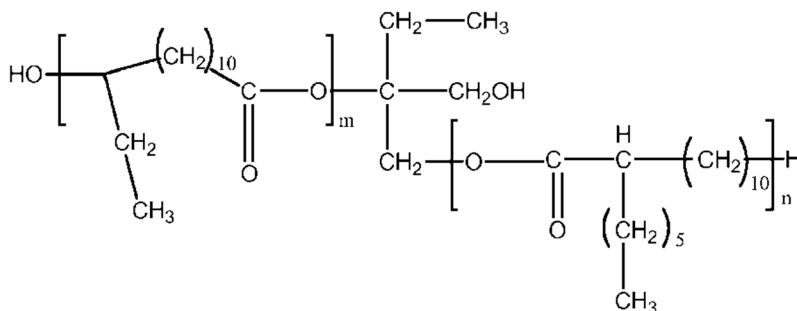
- los oligómeros de poliisobutileno con extremos α , ω hidroxilos, o

- los copolímeros comercializados por la compañía MITSUBISHI bajo la marca POLITAIL®, en particular los de fórmula (X) siguiente:



que tienen un punto de fusión de 60 a 70°C.

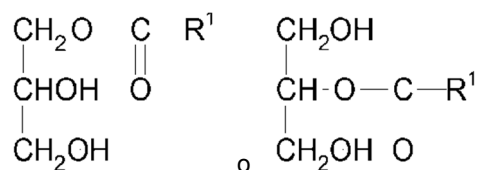
Es posible utilizar como derivado difuncional H-X-D-X-H, un poliéster ramificado de cadena alquilo larga y que comprende al menos dos grupos reactivos, como por ejemplo el poli(12-hidroxiestearato) con extremos hidroxilos. Este poliéster se obtiene por auto-condensación del ácido 1,2-hidroxiesteárico sobre sí mismo, después, reacción con un poliol para consumir los grupos ácidos residuales. Este oligómero de fórmula (XI):



en la que la suma $m+n$ es tal que el oligómero tiene una masa molecular media en número del orden de 2000 y una funcionalidad hidroxilo del orden de 1,8.

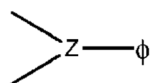
Se pueden utilizar también como derivado difuncional H-X-D-X-H, unos aceites naturales o sintéticos, que llevan de dos a tres grupos hidroxilos.

En un modo de realización particular de la invención, se utilizarán los aceites que llevan dos grupos hidroxilos por cadena, y preferentemente los monoglicéridos de estructura:

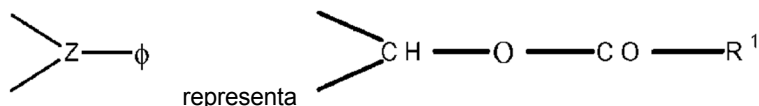


siendo R_1 una cadena alquilo lineal o ramificada de C8 a C30 como por ejemplo el monoestearato de glicerol.

- 5 Tales monoésteres de glicerol corresponden por ejemplo a los derivados difuncionales H-X-D-X-H, en los que:
D representa



- 10 X representa - O -, y



- 15 en la que R_1 es como se ha definido anteriormente.

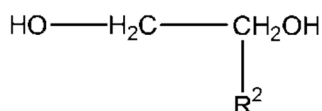
Quando se hacen reaccionar estos monoésteres de glicerol con un diisocianato, se introduce en la cadena polimérica un injerto solubilizante y ninguna secuencia, como era el caso con los derivados difuncionales citados anteriormente.

- 20 En una variante, se utilizará un derivado difuncional H-X-D-X-H seleccionado entre los aceites que tienen tres grupos hidroxilos por cadena, como por ejemplo el aceite de ricino, hidrogenados o no.

- 25 En este caso, la reacción de polimerización se realiza con un defecto de diisocianato con respecto a la estequiometría de la reacción, para evitar la reticulación del polímero y conservar una buena solubilidad.

- 30 Se pueden utilizar también unos dioles con cadena alifática larga. De manera ventajosa, se utilizarán los dioles de estructura HO-D-OH en la que D es una cadena alquilo lineal o ramificada, que comprende de 8 a 40 átomos de carbono. Estos dioles se comercializan por la compañía ATOCHEM bajo la denominación VIKINOL®. Se citará también el 1,12 dodecano diol y el 1,10 decano diol, comercializándose este último por la compañía COGNIS bajo el nombre comercial de SOVERMOL 110®.

Se pueden utilizar también los dioles de estructura



- 35 en la que R^2 es una cadena alquilo, que comprende de 8 a 40 átomos de carbono.

- 40 Estos dioles con cadena alifática larga son, de manera preferida, utilizados con uno u otro de los derivados H-X-D-X-H anteriormente citados, para servir de acopladores de cadena durante la síntesis de los poliuretanos y/o de las poliureas.

- 45 Finalmente, se puede utilizar como derivado difuncional H-X-D-X-H unos dímeros-diaminas o unas diaminas con cadena alifática larga.

La utilización de tales reactivos en la reacción de polimerización permite introducir en el polímero, unos grupos ureas en lugar de unos grupos uretanos.

- 50 Según un modo de realización particular de la invención, se utilizarán unas dímeros-diaminas que tienen la misma estructura que los dímeros-dioles descritos anteriormente, es decir unas dímeros-diaminas que comprenden dos funciones aminas primarias en lugar de unos grupos hidroxilos.

Estos dímeros-diaminas se pueden obtener a partir de la transformación de los ácidos grasos diméricos, como los dímeros-dioles.

En una variante, se pueden utilizar unas diaminas de estructura $H_2N-D-NH_2$ en la que D es una cadena alquilo lineal o ramificada, que comprende de 8 a 40 átomos de carbono. Estas diaminas se utilizan preferentemente en mezcla con un derivado difuncional $H-X-D-X-H$ seleccionado entre los dímeros-dioles y sus derivados, los polidienos y poliolefinas con extremos hidroxilos, los poliésteres ramificados de cadena alquilo larga, y los aceites que tienen de 2 a 3 grupos hidroxilos, citados anteriormente.

Entre estas diaminas, se pueden citar:

- el 1,10-diamino decano y el 1,12 diamino dodecano, y

- los aceites diaminados siguientes, comercializados por la compañía AKZO NOBEL: cocopropileno diamina (destinada o no) DUOMEEN® C o CD, Tallowpropileno diamina hidrogenada DUOMEEN® HT, C16-22 alquilpropileno diamina DUOMEEN® M, oleilpropileno diamina DUOMEEN® O, Tallowpropileno diamina DUOMEEN® T.

En lo que se refiere a los derivados monofuncionales A_1-XH y A_2-XH , se seleccionan ventajosamente entre los monoalcoholes o monoaminas con cadenas alquilo lineales o ramificadas que comprenden de 1 a 80 átomos de carbono, los aceites naturales o sintéticos que llevan un solo grupo hidroxilo por cadena, como por ejemplo los diésteres de glicerol o los triésteres de ácido cítrico y de alcohol graso.

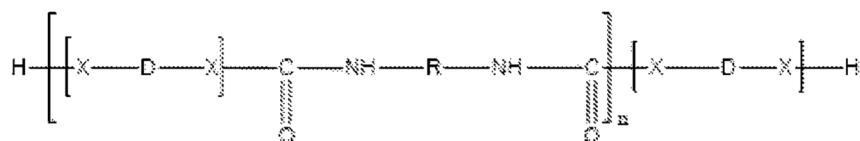
Las reacciones de policondensaciones consideradas se realizan clásicamente en un disolvente orgánico, apto para disolver los reactivos y el polímero formado. Este disolvente es de manera preferida fácilmente eliminable al final de la reacción, en particular por destilación y no reacciona con los grupos isocianatos.

Generalmente, cada uno de los reactivos está disuelto en una parte del disolvente orgánico antes de la reacción de polimerización.

A veces es deseable utilizar un catalizador para activar la polimerización. Este se seleccionará generalmente entre los catalizadores habitualmente utilizados en la química de los poliuretanos y de las poliureas, como por ejemplo el 2-etil hexanoato de estaño.

La proporción molar entre los reactivos principales de la reacción de polimerización depende de la estructura química y del peso molecular de los polímeros (poliuretanos y/o poliureas) que se desea obtener, como es clásicamente el caso en la química de los poliuretanos y de las poliureas. Asimismo, el orden de introducción de los reactivos estará adaptado a esta química.

Así, la reacción de dos moles de derivado funcional $H-X-D-X-H$ con un mol de diisocianato da, después del consumo total de los reactivos, un polímero definido por la fórmula (XII):

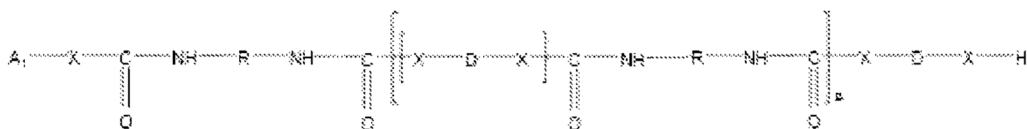


Para esta reacción, se procederá ventajosamente de la siguiente manera:

- el medio inicial es una solución que comprenden dos moles de derivado $H-X-D-X-H$, por ejemplo dos moles de dímero-diol, en un disolvente, por ejemplo el tetrahidrofurano,

- se añade gota a gota, en esta solución inicial, una solución que comprende un mol de diisocianato disuelto en el mismo disolvente, como por ejemplo el tolueno diisocianato disuelto en el tetrahidrofurano.

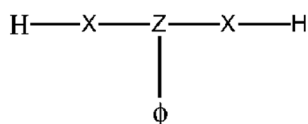
Por otro lado, la reacción equimolar de un derivado difuncional $H-X-D-X-H$ con un diisocianato, con consumo de los isocianatos residuales por un compuesto monofuncional A_1-XH , da un polímero definido por la fórmula (XIII)



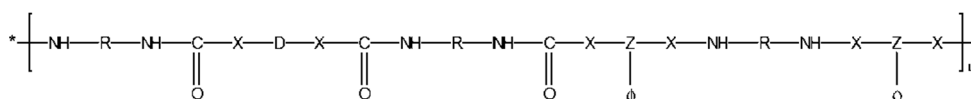
Esta reacción se hará entonces, preferentemente, por adición simultánea, en un reactor, de una solución orgánica de un mol de H-X-D-X-H, como por ejemplo un POLITAIL® descrito anteriormente, y de una solución orgánica de un mol de diisocianato, como por ejemplo el 4,4'-diciclohexilmetano diisocianato. La adición simultánea de estas dos soluciones orgánicas se denomina también “doble vertido”. Al final del doble vertido, la mezcla de reacción se calienta a 60°C durante 5 horas. Después, se extrae una muestra del medio de reacción para evaluar los isocianatos residuales utilizando un método conocido por el experto en la técnica. Finalmente, se añade al medio de reacción, una solución de un compuesto monofuncional seleccionado A1-X-H, en una cantidad suficiente para consumir los isocianatos residuales, habiéndose estimado esta cantidad a partir de la evaluación de los isocianatos residuales. Se utilizará ventajosamente como derivado monofuncional A1-X-H el 1-decanol.

Finalmente, la reacción entre

- un mol de compuesto H-X-D-X-H, como por ejemplo un dímero-diol,
- tres moles de diisocianato como por ejemplo el 4,4'-diciclohexil metano diisocianato, y
- dos moles de acoplador de estructura



en la que Φ es una cadena alifática, lineal, ramificada o cíclica que comprende de 8 a 20 átomos de carbono, conduce a la formación de un polímero al mismo tiempo secuenciado e injertado de estructura:

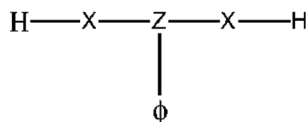


Los isocianatos eventualmente residuales se pueden consumir por adición de una cantidad apropiada de reactivo monofuncional A1-X-H.

Para obtener tal polímero, se procede de la manera siguiente:

- el medio de reacción inicial está constituido por una solución que comprenden un mol de un derivado difuncional H-X-D-X-H,
- se añade a este medio, gota a gota, una solución de tres moles de diisocianato,
- se deja después reaccionar durante 3 horas a 60°C:

después, se vierte en este medio una solución orgánica que comprende dos moles de un acoplador, definido por la fórmula



los isocianatos eventualmente residuales podrán ser consumidos por adición de una cantidad apropiada de reactivo monofuncional A1-XH.

(9) Polímeros siliconados lipófilos:

Los agentes estructurantes lipófilos poliméricos siliconados son por ejemplo unos polímeros de tipo poliorganosiloxano como los descritos en los documentos US-A-5 874 069, US-A-5.919.441, US-A-6.051.216 y US-A-5.981.680. Según la invención, los polímeros utilizados como agente estructurante pueden pertenecer a las dos familias siguientes:

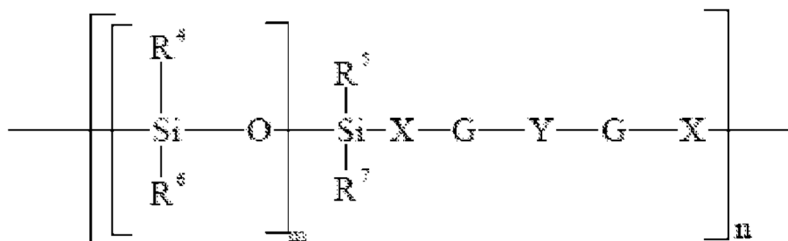
- 1) de los poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer unas interacciones hidrógeno, estando estos dos grupos situados en la cadena del polímero, y/o

2) de los poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer unas interacciones hidrógeno, estando estos dos grupos situados sobre uno o dos injertos o ramificaciones.

Los grupos capaces de establecer unas interacciones hidrógeno se pueden seleccionar entre los grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamato, urea, uretano, tiourea, oxamida, guanidina, biguanidina y sus combinaciones.

Según una primera variante, los polímeros siliconados son unos poliorganosiloxanos tales como se han definido anteriormente y cuyas unidades capaces de establecer unas interacciones hidrógenas están dispuestas en la cadena del polímero.

Los polímeros siliconados pueden más particularmente ser unos polímeros que comprenden al menos una unidad que responde a la fórmula general (XIV):



en la que:

R^4 , R^5 , R^6 y R^7 , idénticos o diferentes, representan un grupo seleccionado entre:

los grupos hidrocarbonados, lineales, ramificados o cíclicos, de 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 estar sustituidos en parte o totalmente por unos átomos de flúor,

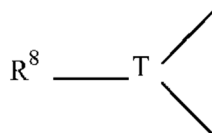
los grupos arilos de C_6 a C_{10} , eventualmente sustituidos por uno o varios grupos alquilo de C_1 a C_4 ,

las cadenas de poliorganosiloxanos que contienen o no uno o varios átomos de oxígeno, de azufre y/o de nitrógeno,

las X, idénticas o diferentes, representan un grupo alquileo di-iló, lineal o ramificado de C_1 a C_{30} , que pueden contener en su cadena uno o varios átomos de oxígeno y/o de nitrógeno,

Y es un grupo divalente alquileo lineal o ramificado, arileno, cicloalquileo, alquilarileno o arilalquileo, saturado o insaturado, de C_1 a C_{50} , que puede comprender uno o varios átomos de oxígeno, de azufre y/o de nitrógeno, y/o llevar como sustituyente uno de los átomos o grupos de átomos siguientes: flúor, hidroxilo, cicloalquilo de C_3 a C_8 , alquilo de C_1 a C_{40} , arilo de C_5 a C_{10} , fenilo eventualmente sustituido por 1 a 3 grupos alquilo de C_1 a C_3 , hidroxialquilo de C_1 a C_3 y amino alquilo de C_1 a C_6 , o

Y representa un grupo que responde a la fórmula:

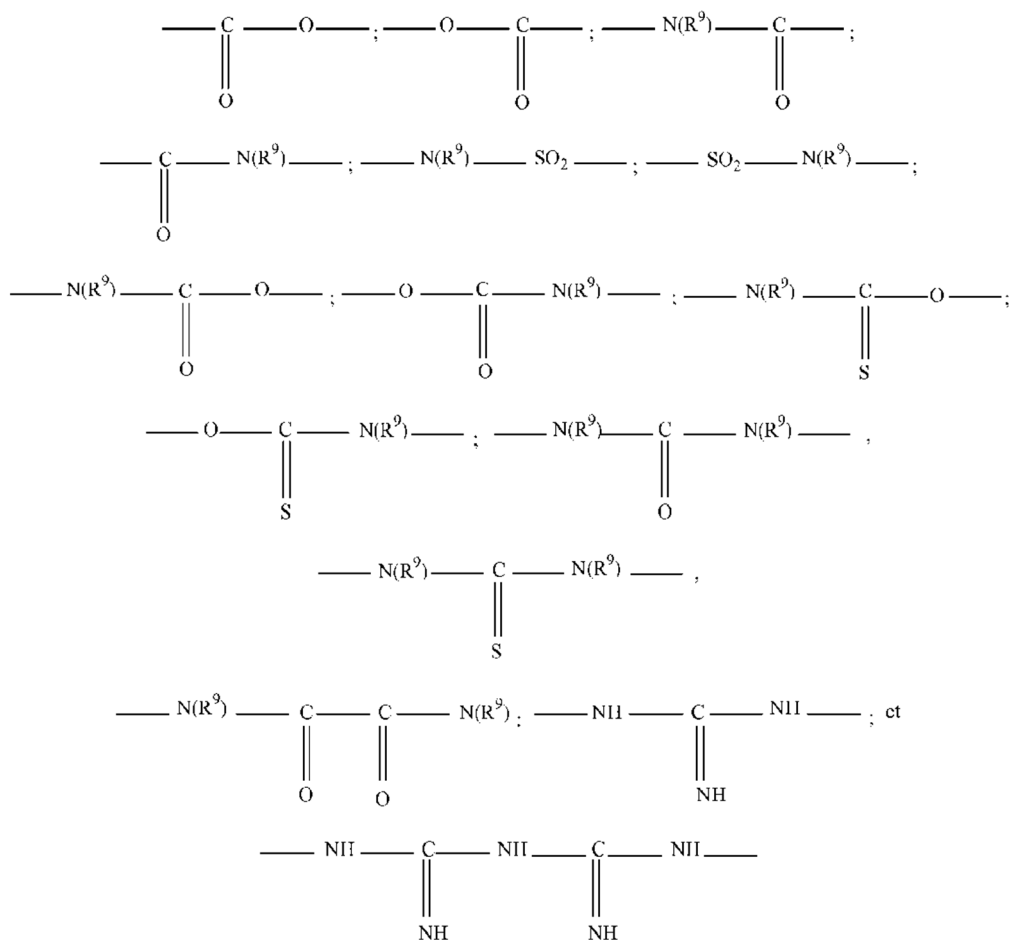


en la que

T representa un grupo hidrocarbonado trivalente o tetravalente, lineal o ramificado, saturado o insaturado, de C_3 a C_{24} eventualmente sustituido por una cadena poliorganosiloxano, y que puede contener uno o varios átomos seleccionados entre O, N y S, o T representa un átomo trivalente seleccionado entre N, P y Al, y

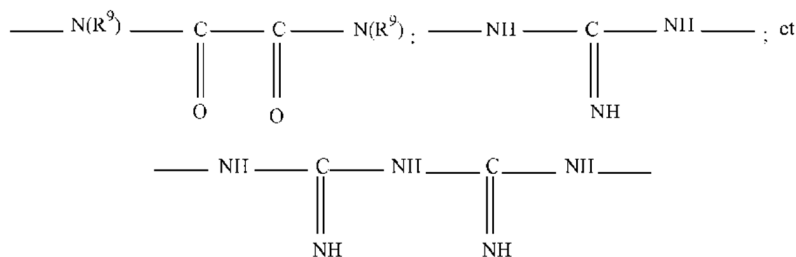
R^8 representa un grupo alquilo de C_1 a C_{50} , lineal o ramificado, o una cadena de poliorganosiloxano, que puede comprender uno o varios grupos éster, amida, uretano, tiocarbamato, urea, tiourea y/o sulfonamida que puede estar unido o no a otra cadena del polímero,

las G, idénticas o diferentes, representan los grupos divalentes seleccionados entre:



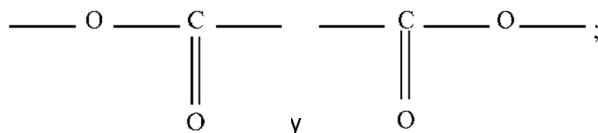
5

10



15

en las que R⁹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, lineal o ramificado, de C₁ a C₂₀, con la condición de que a menos el 50% de los R⁹ del polímero represente un átomo de hidrógeno y que al menos dos de los grupos G del polímero sean otro grupo diferente de:



20

n es un número entero que va de 2 a 500, preferentemente de 2 a 200, y m es un número entero que va de 1 a 1000, preferentemente de 1 a 700 y mejor aún de 6 a 200.

25

Según la invención, el 80% de los R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷, del polímero se seleccionan preferentemente entre los grupos metilo, etilo, fenilo y 3,3,3-trifluoropropilo. Según la invención, Y puede representar diversos grupos divalentes, que comprenden eventualmente además una o dos valencias libres para establecer unos enlaces con otras unidades del polímero o copolímero. Preferentemente, Y representa un grupo seleccionado entre:

30

- los grupos alquileo lineales de C₁ a C₂₀, preferentemente de C₁ a C₁₀,

35

- los grupos alquileo ramificados que pueden comprender unos anillos y unas insaturaciones no conjugadas, de C₃₀ a C₅₆,

- los grupos cicloalquileo de C₅-C₆,

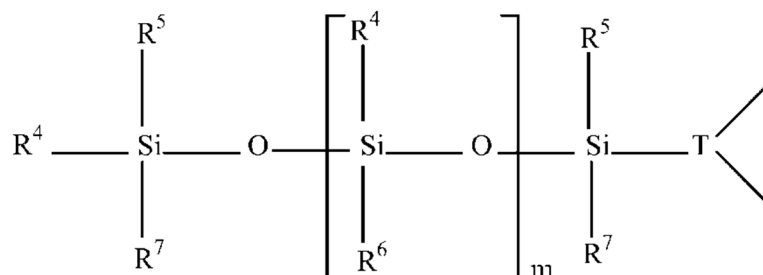
- los grupos fenileno eventualmente sustituidos por uno o varios grupos alquilo de C₁ a C₄₀,

- los grupos alquileo de C₁ a C₂₀, que comprenden de 1 a 5 grupos amidas,

40

- los grupos alquileo de C₁ a C₂₀, que comprenden uno o varios sustituyentes, seleccionados entre los grupos hidroxilo, cicloalcano de C₃ a C₈, hidroxialquilo de C₁ a C₃ y alquilaminas de C₁ a C₆,

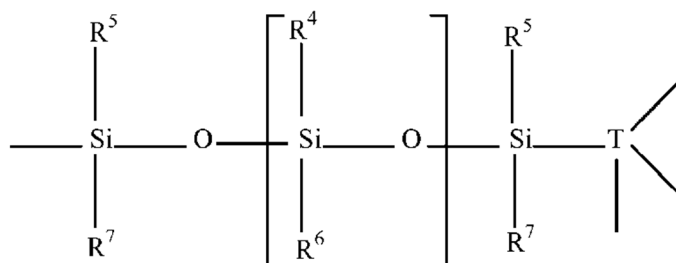
- las cadenas de poliorganosiloxano de fórmula:



5

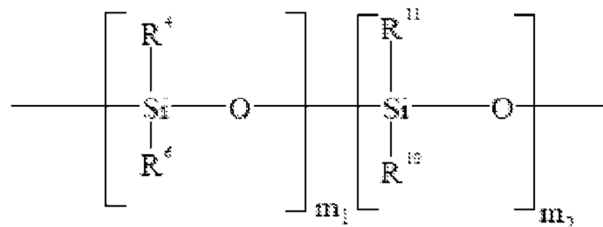
en la que R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , T y m son tales como se definen anteriormente, y

- las cadenas de poliorganosiloxanos de fórmula:



10

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



15

en la que

R^4 y R^6 , idénticos o diferentes, son tales como se han definido anteriormente para la fórmula (XIV),

20

R^{10} representa un grupo tal como se ha definido anteriormente para R^4 y R^6 , o representa el grupo de fórmula -X-G- R^{12} en la que X y G son tales como se han definido anteriormente para la fórmula (XIV) y R^{12} representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado, lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, de C_1 a C_{50} que comprende eventualmente en su cadena uno o varios átomos seleccionados entre 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 de C_1 a C_4 ,

25

R^{11} representa el grupo de fórmula -X-G- R^{12} en la que X, G y R^{12} son tales como se han definido anteriormente,

30

m_1 es un número entero que va de 1 a 998, y

m_2 es un número entero que va de 2 a 500.

Según la invención, el polímero siliconado utilizado como agente estructurante, puede ser un homopolímero, es decir un polímero que comprende varias unidades idénticas, en particular unas unidades de fórmula (XIV) o de fórmula (XV).

35

Según la invención, se puede utilizar también un polímero siliconado constituido por un copolímero que comprende varias unidades de fórmula (XIV) diferentes, es decir un polímero en el que uno al menos de los R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, G, Y, m y n es diferente en una de las unidades. El copolímero puede también estar formado de varias unidades de fórmula (XV), en la que uno al menos de los R_4 , R_6 , R^{10} , R^{11} , m_1 y m_2 es diferente en una al menos de las unidades.

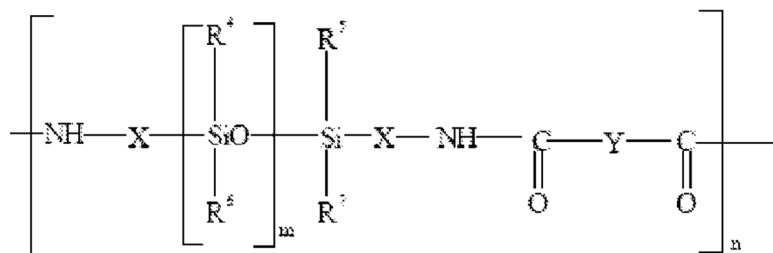
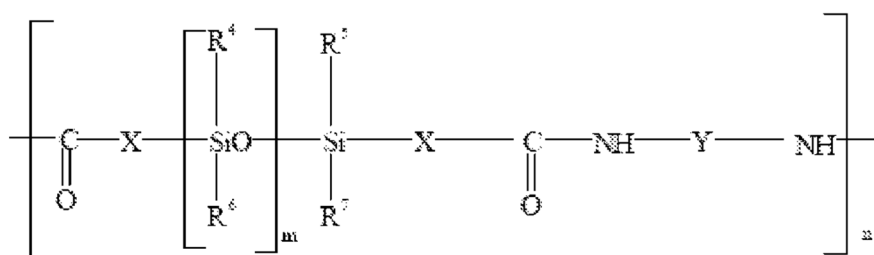
40

Se puede utilizar también un polímero que comprende al menos una unidad de fórmula (XIV) y al menos una unidad de fórmula (XV), pudiendo las unidades de fórmula (XIV) y las unidades de fórmula (XV) ser idénticas o diferentes las unas de las otras.

Según una variante de la invención, se puede utilizar también un polímero que comprenden además al menos una unidad hidrocarbonada que comprende dos grupos capaces de establecer unas interacciones hidrógenas seleccionadas entre los grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamato, urea, uretano, tiourea, oxamida, guanidina, biguanidina y sus combinaciones.

Estos copolímeros pueden ser unos polímeros bloques, unos polímeros secuenciados o unos polímeros injertados.

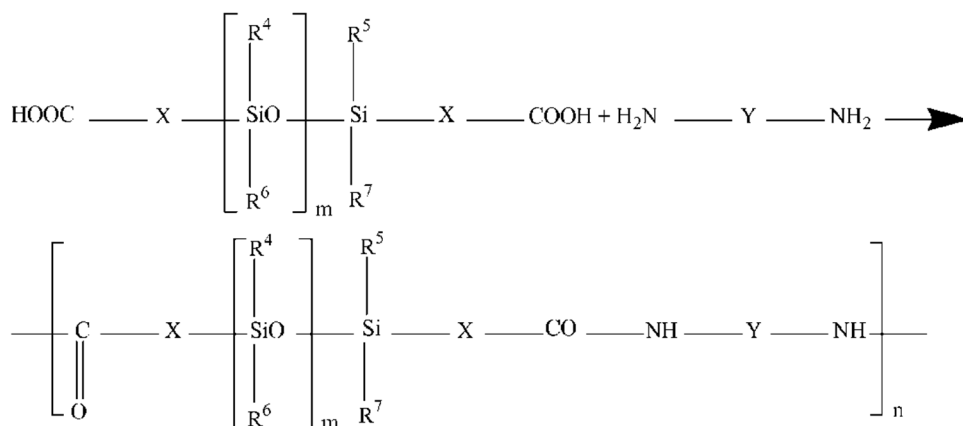
Según un modo de realización ventajoso de la invención, los grupos capaces de establecer unas interacciones hidrógenas son unos grupos amidas de fórmula $-C(O)NH-$ y $-HN-C(O)-$. En este caso, el agente estructurante puede ser un polímero que comprende al menos una unidad de fórmula (XVI) o (XVII) siguiente:



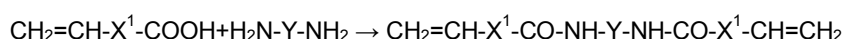
en las que: R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, Y, m y n son tales como se han definido anteriormente.

Tal unidad se puede obtener:

- o bien por una reacción de condensación entre una silicona con extremos α , ω -ácidos carboxílicos y una o varias diaminas, según el esquema de reacción siguiente:

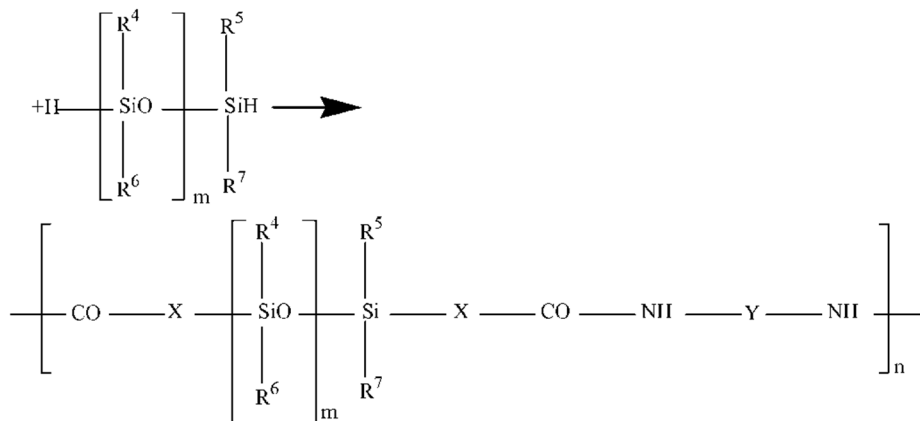
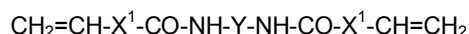


o bien por reacción de dos moléculas de ácido carboxílico α -insaturado con una diamina según el esquema de reacción siguiente:



seguida de la adición de un siloxano sobre las insaturaciones etilénicas, según el esquema siguiente:

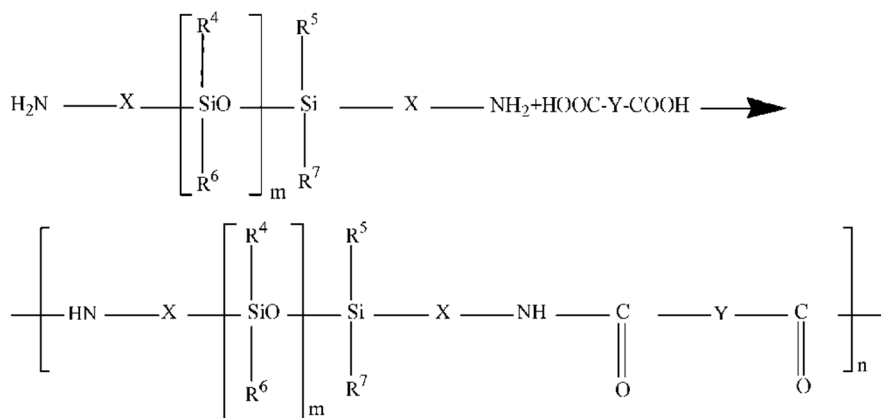
5



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

10

o bien por reacción de una silicona con extremos α , ω - NH_2 y de un diácido de fórmula $\text{HOOC}-\text{Y}-\text{COOH}$ según el esquema de reacción siguiente:



15

En estas poliamidas de fórmula (XVI) o (XVII), m va de 1 a 700, en particular de 15 a 500 y en particular de 50 a 200 y n va particular de 1 a 500, preferentemente de 1 a 100 y mejor aún de 4 a 25,

20

X es preferentemente una cadena alquileo lineal o ramificada que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, en particular de 1 a 20 átomos de carbono, en particular de 5 a 15 átomos de carbono y más particularmente de 10 átomos de carbono, y

25

Y es preferentemente una cadena alquileo lineal o ramificada o que pueden comprender unos anillos y/o unas insaturaciones, que tienen de 1 a 40 átomos de carbono, en particular de 1 a 20 átomos de carbono, y mejor aún de 2 a 6 átomos de carbono, en particular de 6 átomos de carbono.

En las fórmulas (XVI) y (XVII), el grupo alquileo que representa X o Y puede eventualmente contener en su parte alquileo al menos uno de los elementos siguientes:

30

de 1 a 5 grupos amidas, urea, uretano, o carbamato,

un grupo cicloalquilo de C_5 o C_6 , et

un grupo fenileno eventualmente sustituido por de 1 a 3 grupos alquilo idénticos o diferentes de C_1 a C_3 .

35

En las fórmulas (XVI) y (XVII), los grupos alquilenos pueden también estar sustituidos por al menos un elemento seleccionado del grupo constituido de:

un grupo hidroxi,

un grupo cicloalquilo de C₃ a C₈,

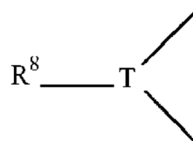
de uno a tres grupos alquilo de C₁ a C₄₀,

un grupo fenilo eventualmente sustituido por uno a tres grupos alquilo de C₁ a C₃,

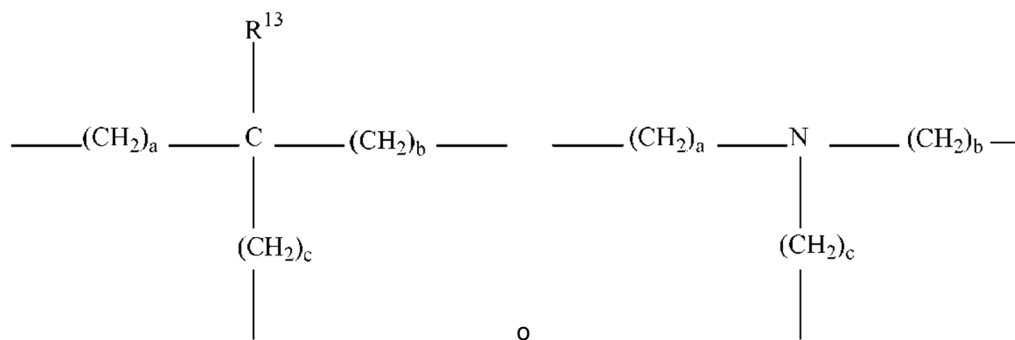
un grupo hidroxialquilo de C₁ a C₃, et

un grupo aminoalquilo de C₁ a C₆.

En las fórmulas (XVI) y (XVII), Y puede también representar:



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

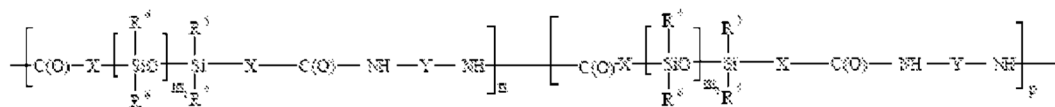


en las que: a, b y c son independientemente unos números enteros que van de 1 a 10, y R¹³ es un átomo de hidrógeno o un grupo tal como los definidos para R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷.

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

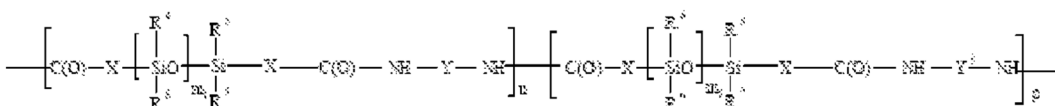
Como se ha visto anteriormente, el polímero puede comprender unas unidades de fórmula (XVI) o (XVII), idénticas o diferentes.

Así, el polímero puede ser una poliamida que contiene varias unidades de fórmula (XVI) o (XVII) de longitudes diferentes, es decir una poliamida que responde a la fórmula (XVIII):



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

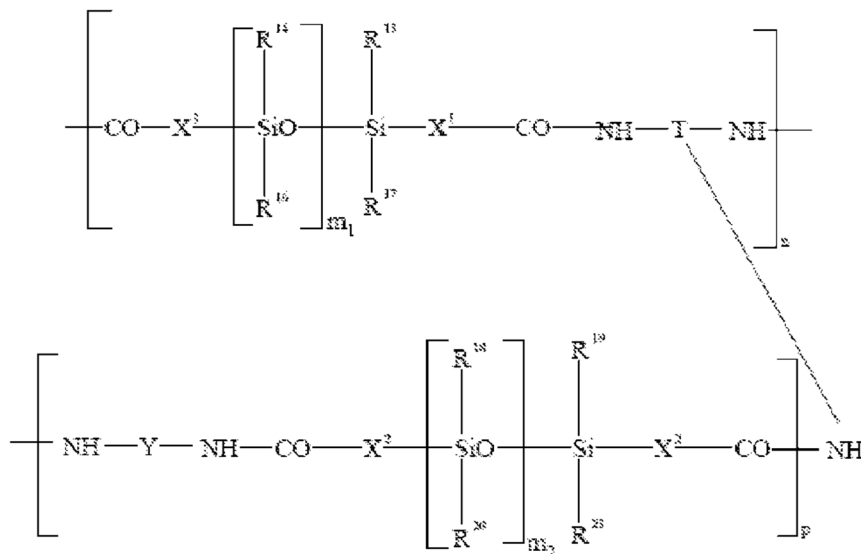
En esta fórmula, las unidades pueden ser estructuradas para formar o bien un copolímero bloque, o bien un copolímero aleatorio, o bien un copolímero alternado. En este copolímero, las unidades pueden ser no sólo de longitudes diferentes, sino también de estructuras químicas diferentes, por ejemplo teniendo unas Y diferentes. En este caso, el polímero puede responder a la fórmula (XIX):



en la que R^4 a R^7 , X , Y , m_1 , m_2 , n y p tienen los significados dados anteriormente y Y^1 es diferente de Y pero se selecciona entre los grupos definidos para Y . Como anteriormente, las diferentes unidades pueden ser estructuradas para formar o bien un copolímero bloque, o bien un copolímero aleatorio, o bien un copolímero alternado.

En este primer modo de realización de la invención, el agente estructurante puede estar también constituido por un copolímero injertado. Así, la poliamida con unidades de silicona puede ser injertada y eventualmente reticulada por unas cadenas de siliconas de grupos amidas. Tales polímeros pueden ser sintetizados con unas aminas trifuncionales.

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



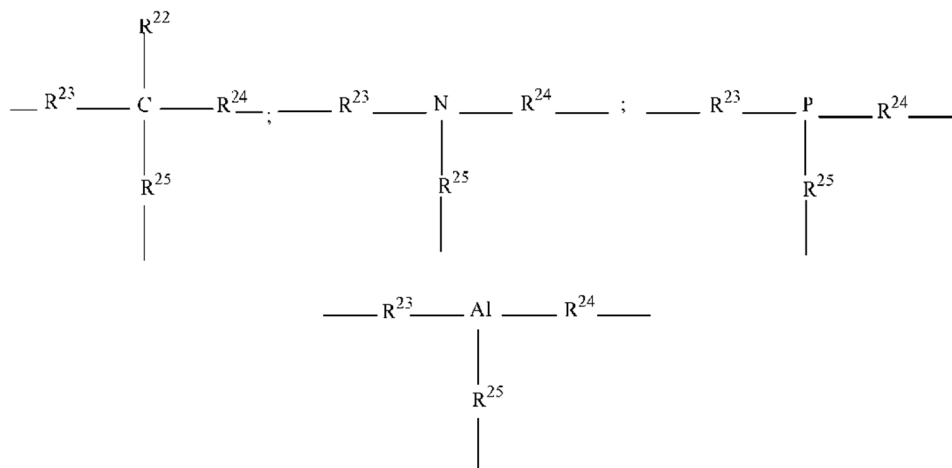
en la que X^1 y X^2 , que son idénticos o diferentes, tienen el significado dado para X en la fórmula (XIV), n es tal como se define en la fórmula (XIV), Y y T son tales como se definen en la fórmula (XVI), R^{14} a R^{21} son unos grupos seleccionados del mismo grupo que los R^4 a R^7 , m_1 y m_2 son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

En la fórmula (XX), se prefiere que:

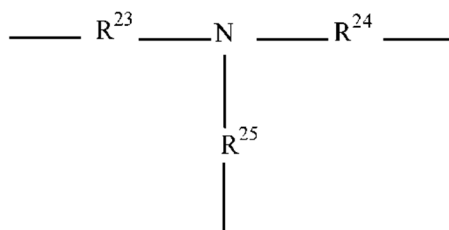
p vaya de 1 a 25, mejor aún de 1 a 7,

R^{14} a R^{21} sean unos grupos metilo,

T responda a una de las fórmulas siguientes:



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



en particular con R^{23} , R^{24} y R^{25} que representa $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

m_1 y m_2 van de 15 a 500, y mejor aún de 15 a 45,

X^1 y X^2 representan $-(\text{CH}_2)_{10}-$, y

Y representa $-\text{CH}_2-$.

Estas poliamidas con unidad de silicona injertada de fórmula (VII) pueden ser copolimerizadas con unas poliamidas-siliconas de fórmula (II) para formar unos copolímeros bloques, unos copolímeros alternados o unos copolímeros aleatorios. El porcentaje en peso de unidades de silicona injertada (VII) en el copolímero puede ir del 0,5 al 30% en peso.

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

Según una variante de realización de la invención, se puede utilizar un copolímero de poliamida silicona y de poliamida hidrocarbonado, o bien un copolímero que comprende unas unidades de fórmula (III) o (IV) y unas unidades poliamida hidrocarbonado. En este caso, las unidades poliamida-silicona pueden estar dispuestas en los extremos de la poliamida hidrocarbonada.

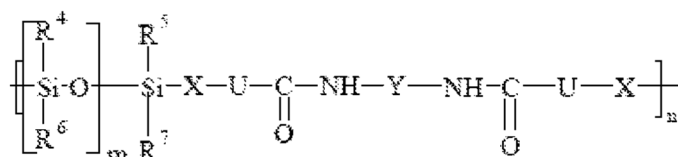
Ventajosamente, la composición según la invención comprende al menos un polímero bloque polidimetilsiloxano de fórmula general (I) que poseen un índice m de valor de aproximadamente 15.

Más preferentemente, la composición según la invención comprende al menos un polímero que comprende al menos una unidad de fórmula (III) en la que m va de 5 a 100, en particular de 10 a 75 y más particularmente es del orden de 15; más preferentemente R^4 , R^5 , R^6 y R^7 representan independientemente, un grupo alquilo de C1 a C40, lineal o ramificado, preferentemente un grupo CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$ o isopropilo en la fórmula (XVI).

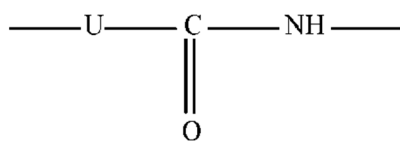
A título de ejemplo de polímero siliconado utilizable, se pueden citar una de las poliamidas siliconadas, obtenidas conforme a los ejemplos 1 a 3 del documento US-A-5 981 680.

Según una variante de realización de la invención, el polímero está constituido por un homopolímero o copolímero que comprende unos grupos uretano o urea. Estos polímeros se describen en detalle en la solicitud WO 2003/106614 publicada el 24/12/2003.

Como anteriormente, tal polímero puede comprender unas unidades poliorganosiloxanos que contienen dos o más grupos uretanos y/o ureas, o bien en el esqueleto del polímero, o bien sobre unas cadenas laterales o como grupos colgantes. Los polímeros que comprenden al menos dos grupos uretanos y/o ureas en el esqueleto pueden ser unos polímeros que comprenden al menos una unidad que responde a la fórmula siguiente (XXI):



en la que las R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, Y, m y n tienen los significados dados anteriormente para la fórmula (XIV), y U representa $-\text{O}-$ o $-\text{NH}-$, a fin de que:



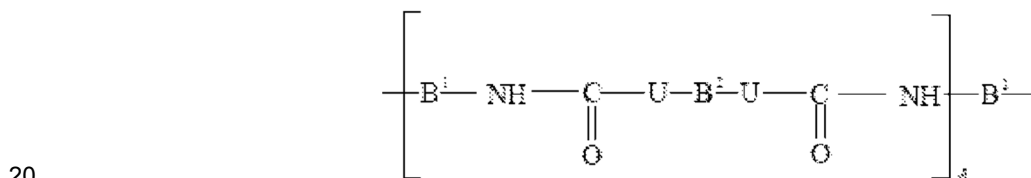
corresponda a un grupo uretano o urea.

- 5 En esta fórmula (XXI), Y puede ser un grupo alquileo, de C₁ a C₄₀, lineal o ramificado, sustituido eventualmente por un grupo alquilo de C₁ a C₁₅ o un grupo arilo de C₅ a C₁₀. Preferentemente, se utiliza un grupo -(CH₂)₆.

- 10 Y puede también representar un grupo cicloalifático o aromático de C₅ a C₁₂ que puede estar sustituido por un grupo alquilo de C₁ a C₁₅ o un grupo arilo de C₅ a C₁₀, por ejemplo un radical seleccionado entre el radical metileno-4-4-bisciclohexilo, el radical derivado de la isoforona diisocianato, los 2,4 y 2,6-tolilenos, el 1,5-naftileno, el p-fenileno y el 4,4'-bifenileno metano. Generalmente, se prefiere que Y represente un radical alquileo de C₁ a C₄₀, lineal o ramificado, o un radical cicloalquileo de C₄ a C₁₂.

- 15 Y puede también representar una secuencia poliuretano o poliurea que corresponde a la condensación de varias moléculas de diisocianato con una o varias moléculas de acopladores de tipo diol o diamina. En este caso, Y comprende varios grupos uretano o urea en la cadena alquileo.

Puede responder a la fórmula (XXII):



en la que B¹ es un grupo seleccionado entre los grupos dados anteriormente para Y, U es -O- o -NH-, y B² se selecciona entre:

- 25 los grupos alquileo de C₁ a C₄₀, lineales o ramificados,
los grupos cicloalquileo de C₅ a C₁₂, eventualmente portadores de sustituyentes alquilo, por ejemplo uno a tres grupos metilo o etilo, o alquileo, por ejemplo el radical del diol: ciclohexano dimetanol,

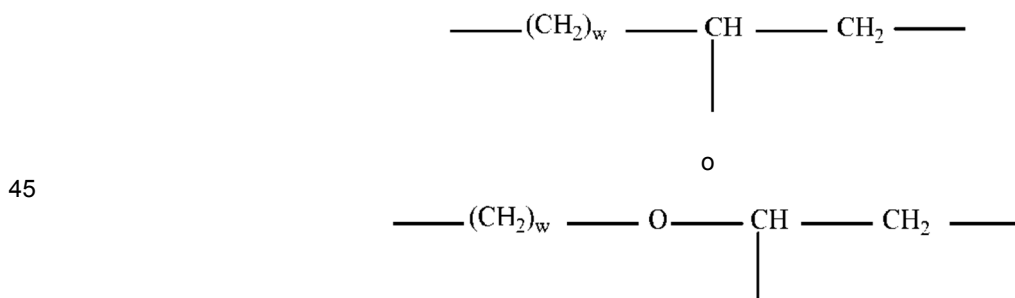
- 30 los grupos fenileno que pueden eventualmente ser portadores de sustituyentes alquilos de C₁ a C₃, y

los grupos de fórmula:



en la que T es un radical trivalente hidrocarbonado que puede contener uno o varios heteroátomos tales como el oxígeno, el azufre y el nitrógeno y R⁸ es una cadena de poliorganosiloxano o una cadena alquilo de C₁ a C₅₀, lineal o ramificada.

- 40 T puede representar por ejemplo:



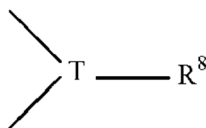
con w siendo un número entero que va de 1 a 10 y siendo R^8 una cadena de poliorganosiloxano.

Cuando Y es un grupo alquileo, de C_1 de C_{40} lineal o ramificado, se prefieren los grupos $-(CH_2)_2-$ y $-(CH_2)_6-$.

- 5 En la fórmula dada anteriormente para Y, d puede ser un número entero que va de 0 a 5, preferentemente de 0 a 3, más preferentemente igual a 1 o 2.

Preferentemente B^2 es un grupo alquileo de C_1 a C_{40} , lineal o ramificado, en particular $-(CH_2)_2-$ o $-(CH_2)_6-$, o el grupo:

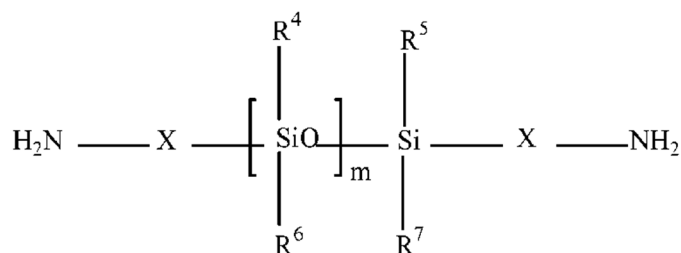
10



con R^8 siendo una cadena de poliorganosiloxano.

- 15 Como anteriormente, el polímero que constituye el copolímero texturizante puede estar formado de unidades de silicona uretano y/o silicona-urea de longitud y/o de constitución diferentes, y presentarse en forma de copolímeros bloques, secuenciados o estadísticos (aleatorios).

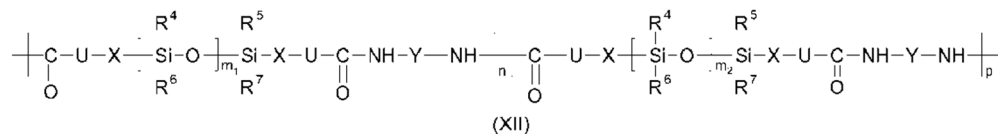
- 20 Los polímeros de fórmula (XXII) que comprenden unos grupos ureas o uretanos en la cadena del polímero siliconado pueden ser obtenidos por reacción entre una silicona con grupos terminales α, ω - NH_2 o $-OH$, de fórmula:



- 25 en la que m, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 y X son tales como se han definido para la fórmula (XIV), y un diisocianato $OCN-Y-NCO$ en el que Y tiene el significado dado en la fórmula (XIV); y eventualmente un acoplador diol o diamina de fórmula $H_2N-B^2-NH_2$ o $HO-B^2-OH$, en la que B^2 es tal como se ha definido en la fórmula (XXI).

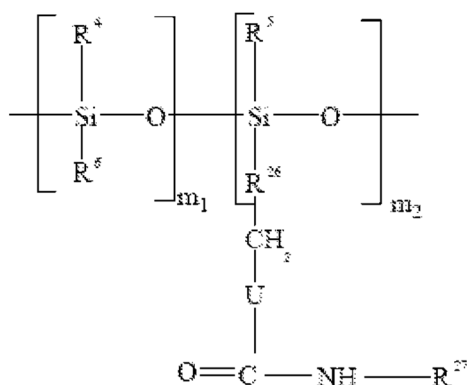
- 30 Según las proporciones estequiométricas entre los dos reactivos, diisocianato y acoplador, se podrá tener para Y la fórmula (XXII) con d igual a 0 o d igual a 1 a 5.

- 35 Como en el caso de las poliamidas siliconas de fórmula (XVII), (XV) o (XVI), se pueden utilizar en la invención unos poliuretanos o unas poliureas siliconas que tienen unas unidades de longitud y de estructura diferentes, en particular unas unidades de longitudes diferentes por el número de unidades de siliconas. En este caso, el copolímero puede responder por ejemplo a la fórmula:



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

Según la invención, la silicona puede también comprender los grupos uretano y/o urea no ya en el esqueleto, sino en ramificaciones laterales. En este caso, el polímero puede comprender al menos una unidad de fórmula (XXIV):



en la que R^4 , R^5 , R^5 , m_1 y m_2 tienen los significados dados anteriormente para la fórmula (XV), y R^5 para la fórmula (XIV),

U representa O o NH,

R^{26} representa un grupo alquileo de C1 a C40, que comprende eventualmente uno o varios heteroátomos seleccionados entre O y N, o un grupo fenileno, y

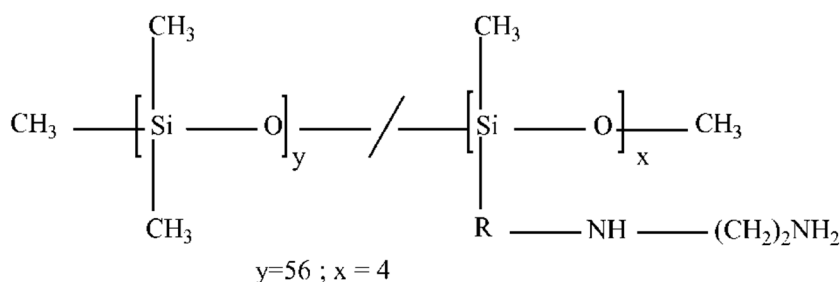
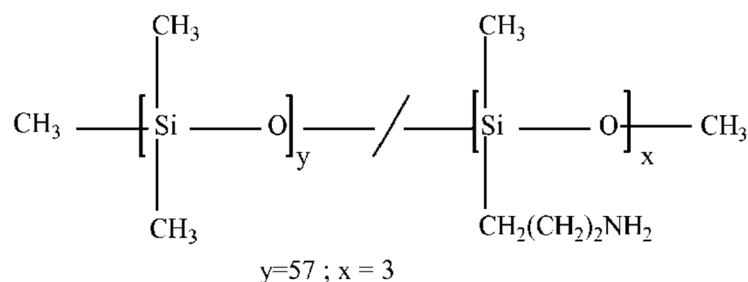
R^{27} se selecciona entre los grupos alquilo de C₁ a C₅₀, lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, y los grupos fenilo eventualmente sustituidos por uno a tres grupos alquilo de C₁ a C₃.

Los polímeros que comprenden al menos una unidad de fórmula (XXIV) contienen unas unidades siloxanos y unos grupos ureas o uretanos, y pueden ser utilizados como copolímero texturizante en las composiciones de la invención.

Los polímeros siloxanos pueden tener un solo grupo urea o uretano por ramificación o pueden tener unas ramificaciones de dos grupos urea o uretano, o también contener una mezcla de ramificaciones con un grupo urea o uretano y de ramificaciones con dos grupos urea o uretano.

Pueden ser obtenidos a partir de polisiloxanos ramificados, que comprenden uno o dos grupos amino por ramificación, haciendo reaccionar estos polisiloxanos con unos monoisocianatos.

A título de ejemplos de polímeros de origen de este tipo que tienen unas ramificaciones amino y diamino, se pueden citar los polímeros que responden a las fórmulas siguientes:



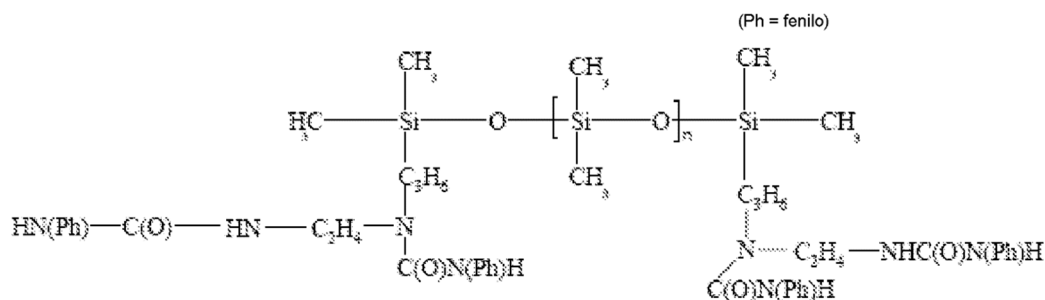
En estas fórmulas, el símbolo "/" indica que los segmentos pueden ser de longitudes diferentes y en un orden aleatorio, y R representa un grupo alifático lineal que tiene preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono y mejor aún de 1 a 3 átomos de carbono.

Tales polímeros con ramificación pueden estar formados haciendo reaccionar un polímero siloxano, que tiene al menos tres grupos amino por molécula de polímero, con un compuesto que tiene un solo grupo monofuncional (por ejemplo un ácido, un isocianato o isotiocianato) para hacer reaccionar este grupo monofuncional con uno de los grupos amino y formar los grupos capaces de establecer unas interacciones de hidrógeno. Los grupos amino pueden estar sobre unas cadenas laterales que se extienden de la cadena principal del polímero siloxano de manera que los grupos capaces de establecer unas interacciones de hidrógeno se formen sobre estas cadenas laterales, o bien los grupos amino pueden estar en los extremos de la cadena principal de manera que los grupos capaces de interacción de hidrógeno serán unos grupos terminales del polímero.

Como modo de realización para formar un polímero que contiene unas unidades siloxanos y unos grupos capaces de establecer unas interacciones de hidrógeno, se puede citar la reacción de una siloxano diamina y de un diisocianato en un disolvente siliconado a fin de proporcionar directamente un gel. La reacción puede ser ejecutada en un fluido siliconado, disolviéndose el producto resultante en el fluido siliconado, a temperatura elevada, reduciéndose después la temperatura del sistema para formar el gel.

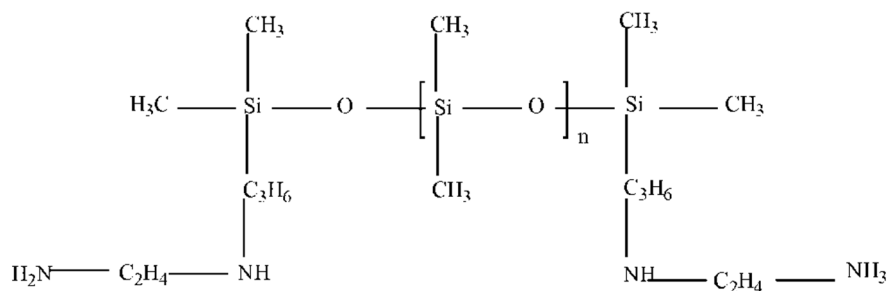
Los polímeros preferidos para la incorporación en las composiciones según la presente invención, son unos copolímeros de siloxano-urea que son lineales y que contienen unos grupos ureas como grupos capaces de establecer unas interacciones de hidrógeno en el esqueleto del polímero.

A título de ilustración de un polisiloxano terminado por cuatro grupos ureas, se puede citar el polímero de fórmula (XXV):



en la que Ph es un grupo fenilo y n es un número de 0 a 300, en particular de 0 a 100, por ejemplo de 50.

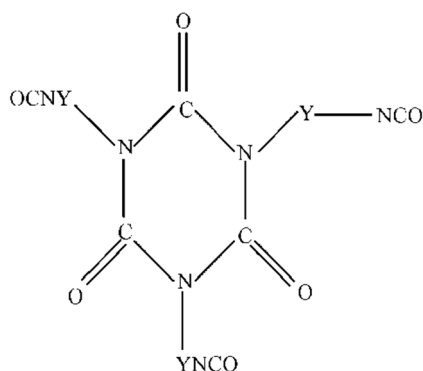
Este polímero se obtiene por reacción del polisiloxano con grupos amino siguiente:



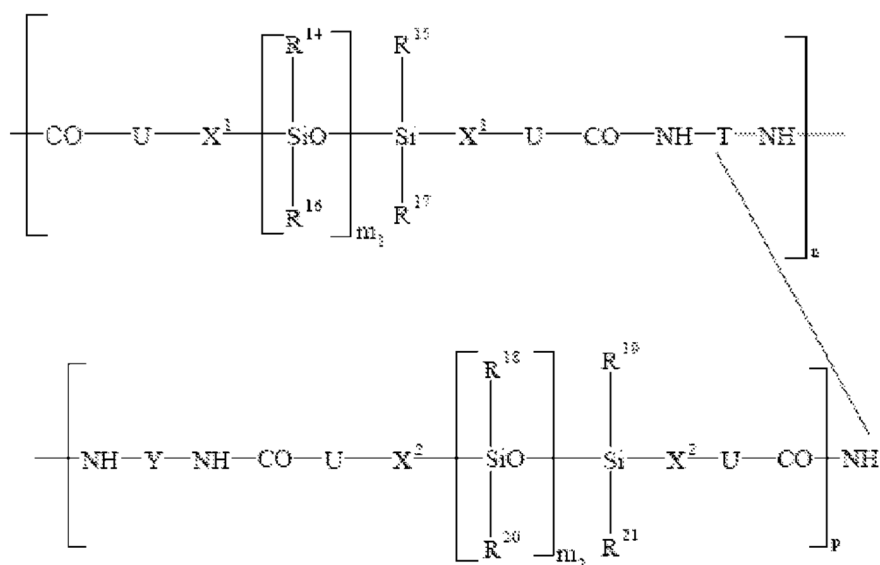
(n=50)

con el isocianato de fenilo.

Se puede también obtener unos poliuretanos o poliureas siliconas ramificadas utilizando en lugar del diisocianato OCN-Y-NCO, un triisocianato de fórmula:



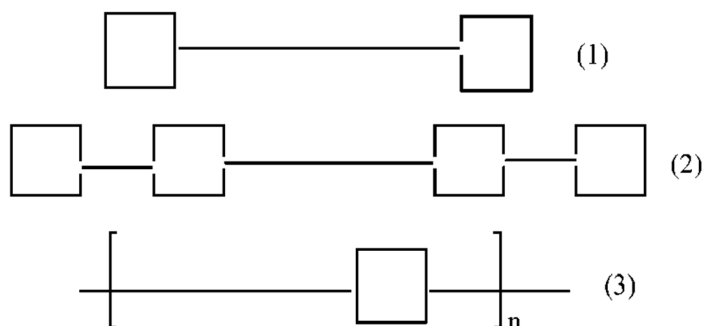
Se obtiene así un poliuretano o poliurea silicona que tiene unas ramificaciones que comprenden una cadena de organosiloxano con unos grupos capaces de establecer unas interacciones de hidrógeno. Tal polímero comprende por ejemplo una unidad que responde a la fórmula (XXVI):

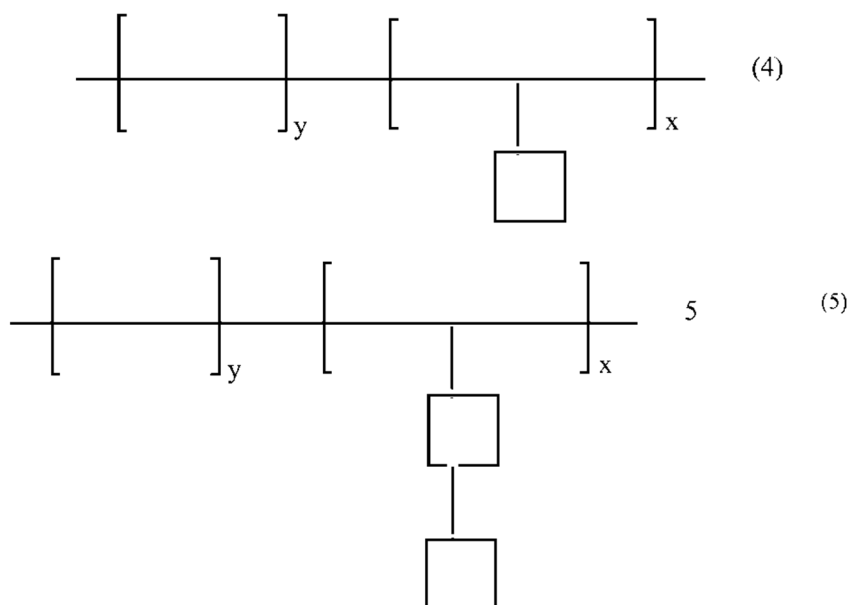


en la que X^1 y X^2 que son idénticos o diferentes, tienen el significado dado para X en la fórmula (XIV), n es tal como se define en la fórmula (XIV), Y y T son tales como definen en la fórmula (XIV), R^{14} a R^{21} son unos grupos seleccionados en el mismo grupo que las R^4 a R^7 , m^1 y m^2 son unos números situados en el intervalo que va de 1 a 1 000, y p es un número entero que va de 2 a 500.

Como en el caso de las poliamidas, se pueden utilizar en la invención unos copolímeros de poliuretano o de poliurea-silicona y de poliuretano o poliurea hidrocarbonados realizando la reacción de síntesis del polímero en presencia de una secuencia α , ω -difuncional de naturaleza no siliconada, por ejemplo un poliéster, un poliéter o una poliolefina.

Como se ha visto anteriormente, los copolímeros de la invención pueden tener unas unidades de siloxano en la cadena principal del polímero y unos grupos capaces de establecer unas interacciones de hidrógeno, o bien en la cadena principal del polímero o en los extremos de éste, o bien sobre unas cadenas laterales o ramificaciones de la cadena principal. Esto puede corresponder a las cinco disposiciones siguientes:





5 en las que: la línea continua es la cadena principal del polímero de siloxano y los cuadros representan los grupos capaces de establecer unas interacciones de hidrógeno.

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

15 En el caso (3), los grupos capaces de establecer unas interacciones de hidrógeno están dispuestos en el interior de la cadena principal en unas unidades repetitivas.

20 En los casos (4) y (5), se trata de copolímeros en los que los grupos capaces de establecer unas interacciones de hidrógeno están dispuestos sobre unas ramificaciones de la cadena principal de una primera serie de unidades que se copolimerizan con unas unidades que no comprenden grupos capaces de establecer unas interacciones de hidrógeno.

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

25 (10) Organogeladores:

El estructurante oleoso puede también ser seleccionado entre los gelificantes orgánicos moleculares no poliméricos, también denominados organogeladores, que son unos compuestos cuyas moléculas son capaces de establecer entre sí unas interacciones físicas que conducen a una auto-agregación de las moléculas con formación de una red supra-molecular 3D que es responsable de la gelificación del o de los aceites (también denominada fase grasa líquida).

35 La red supra-molecular puede resultar de la formación de una red de fibrillas (debidas a los apilamientos o agregaciones de moléculas de organogeladores), que inmovilizan las moléculas de la fase grasa líquida.

La capacidad para formar esta red de fibrillas, y por lo tanto gelificar, depende de la naturaleza (o clase química) del organogelador, de la naturaleza de los sustituyentes llevados por sus moléculas para una clase química dada y de la naturaleza de la fase grasa líquida.

40 Las interacciones físicas son diversas, pero excluyen la co-cristalización. Estas interacciones físicas son en particular unas interacciones de tipo interacciones hidrógenas auto-complementarias, interacciones π entre anillos insaturados, interacciones dipolares, uniones de coordinación con unos derivados organometálicos y sus asociaciones. En general, cada molécula de un organogelador puede establecer varios tipos de interacciones físicas con una molécula próxima. Asimismo, ventajosamente, las moléculas de los organogeladores según la invención comprenden al menos un grupo capaz de establecer unos enlaces de hidrógeno y mejor al menos dos grupos capaces de establecer unos enlaces de hidrógeno, al menos un anillo aromático y mejor al menos dos anillos aromáticos, al menos uno o más enlaces de insaturación etilénica y/o al menos uno o varios carbonos asimétricos.

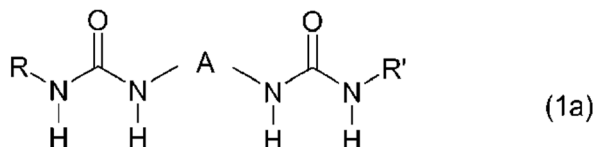
Preferentemente, los grupos capaces de realizar unos enlaces hidrógeno se seleccionan entre los grupos hidroxilo, carbonilo, amina, ácido carboxílico, amida, urea, bencilo y sus asociaciones.

El o los organogeladores según la invención son solubles en la fase grasa líquida después del calentamiento hasta la obtención de una fase líquida homogénea transparente. Pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente y presión atmosférica.

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

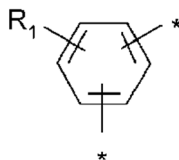
Se pueden citar en particular entre estos organogeladores, las amidas de ácidos carboxílicos en particular los ácidos tri-carboxílicos como las ciclohexanotricarboxamidas (véase la solicitud de patente europea EP-A-1068854), las diamidas que tienen unas cadenas hidrocarbonadas que contienen cada una de 1 a 22 átomos de carbono, por ejemplo de 6 a 18 átomos de carbono, siendo dichas cadenas no sustituidas o sustituidas con al menos un sustituyente seleccionado entre los grupos éster, urea y fluoro (véase la solicitud EP-A-1086945) y en particular las diamidas que resultan de la reacción del diaminociclohexano, en particular del diaminociclohexano en forma trans, y de un cloruro de ácido como por ejemplo el N,N'-bis (dodecanoil)-1,2-diaminociclohexano, las amidas de N-acilaminoácidos como las diamidas que resultan de la acción de un N-acilaminoácido con unas aminas que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, como por ejemplo los descritos en el documento WO-93/23008 y en particular las amidas del ácido N-acilglutámico en el que el grupo acilo representa una cadena alquilo de C₈ a C₂₂ tales como la dibutilamida del ácido N-Lauroil-L-glutámico, fabricado o comercializado por la compañía Ajinomoto bajo la denominación GP-1 y sus mezclas.

Se puede utilizar también como organogeladores unos compuestos de tipo bis-urea de fórmula general siguiente:



en la que:

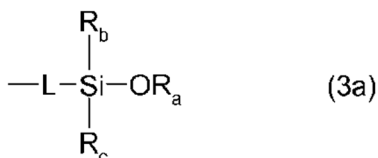
A es un grupo de fórmula (2a):



siendo R₁ un radical alquilo C₁ a C₄ lineal o ramificado, y simbolizando los * los puntos de unión del grupo A a cada uno de los dos átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (1), y

R y R', idénticos o diferentes, se seleccionan entre:

i) los radicales de fórmula (3a):



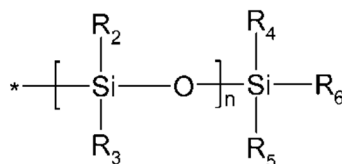
en la que:

L es una unión simple o un radical divalente carbonado, en particular hidrocarbonado (alquilen), lineal, ramificado y/o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, y que puede comprender de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre N, O y S;

R_a es:

a) un radical carbonado, en particular hidrocarbonado (alquilo), lineal, ramificado y/o cíclico, saturado o insaturado, que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono, y que puede comprender de 1 a 8 heteroátomos seleccionados entre N, O, Si y S; o bien

5 b) un radical siliconado de fórmula:

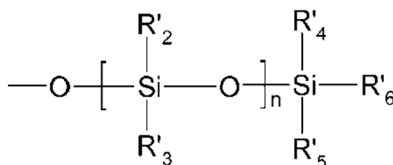


10 con n estando comprendido entre 0 y 100, en particular entre 1 y 80, incluso 2 a 20; y siendo R_2 a R_6 , independientemente los unos de los otros, unos radicales carbonados, en particular hidrocarbonados (alquilo) lineales o ramificados, que tienen de 1 a 12, en particular de 1 a 6 átomos de carbono, y que puede comprender de 1 a 4 heteroátomos, en particular O;

R_b y R_c son, independientemente entre sí, seleccionados entre:

15 a) los radicales carbonados, en particular hidrocarbonados (alquilo), lineales, ramificados y/o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono, y que puede comprender de de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre N, O, Si y S;

20 b) los radicales de fórmula:



con n estando comprendido entre 0 y 100, en particular entre 1 y 80, incluso 2 a 20;

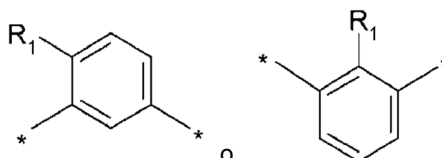
25 y siendo R'_2 a R'_6 , independientemente los unos de los otros, unos radicales carbonados, en particular hidrocarbonados (alquilo) lineales o ramificados, que tienen de 1 a 12, en particular de 1 a 6 átomos de carbono, y que pueden comprender de 1 a 4 heteroátomos, en particular O.

30 y

ii) los radicales alquilo de C_1 a C_{30} , lineales, ramificados y/o cíclicos, saturados o insaturados, y que comprenden eventualmente 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre O, S, F y N;

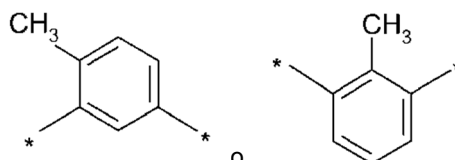
35 entendiéndose que uno al menos de los radicales R y/o R' es de fórmula (3a).

En particular el grupo A puede ser de fórmula:



40 con R_1 y los * siendo tales como se han definido anteriormente.

En particular, R_1 puede ser un grupo metilo, lo que lleva a un grupo A de fórmula:

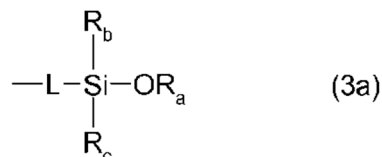


45

en las que los * son tales como se han definido anteriormente.

En particular, los compuestos según la invención pueden estar en forma de mezcla relacionada por el hecho de que A puede ser una mezcla de 2,4-tolileno y 2,6-tolileno, en particular en proporciones (isómero 2,4)/(isómero 2,6) que varía de 95/5 a 80/20.

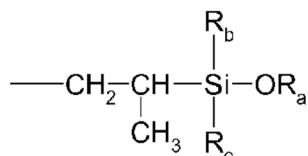
Según la invención, uno al menos de los radicales R y/o R' debe ser de fórmula (3a):



En esta fórmula, L es preferentemente un radical divalente carbonado, en particular hidrocarbonado (alquileo), lineal, ramificado y/o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, y que puede comprender de 1 a 4 heteroátomos seleccionados entre N, O y S. En el radical L, la cadena carbonada puede ser interrumpida por el o los heteroátomos y/o puede comprender un sustituyente que comprende dicho o dichos heteroátomos.

En particular, L puede ser de estructura $-(\text{CH}_2)_n-$ con $n=1$ a 18, en particular de 2 a 12, incluso de 3 a 8. Preferentemente, L se selecciona entre los radicales metileno, etileno, propileno, butileno y en particular n-butileno u octileno.

El radical L puede también ser ramificado, por ejemplo de tipo $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, lo que lleva al radical de fórmula (3a) siguiente:



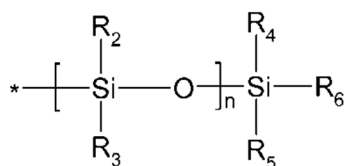
El radical R_a puede ser un radical carbonado, en particular hidrocarbonado (alquilo), lineal, ramificado y/o cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, y que puede comprender de 1 a 8 heteroátomos seleccionados entre N, O, Si y S. La cadena carbonada puede ser interrumpida por el o los heteroátomos y/o puede comprender un sustituyente que comprenden dicho o dichos heteroátomos; los heteroátomos pueden formar en particular uno o varios grupos $-\text{SiO}-$ (o $-\text{OSi}-$).

Así, el radical R_a puede ser de estructura $-(\text{CH}_2)_{n'}-\text{CH}_3$ con $n'=0$ a 17, en particular de 1 a 12, incluso de 1 a 6. En particular, R_a puede ser metilo, etilo, propilo o butilo.

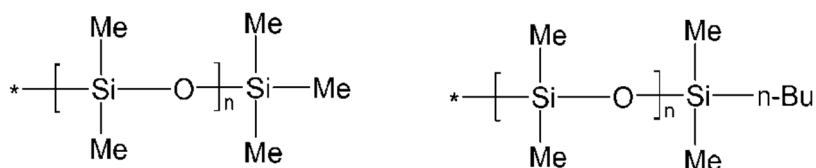
Puede también ser de estructura $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}_3$ o bien $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}_3$, con $x=1$ a 10, preferentemente 2; $y=1$ a 10 preferentemente 2, y $z=0$ a 10, preferentemente 0 o 1.

El radical R_a puede también ser de estructura $-\text{SiR}_4\text{R}_5\text{R}_6$ (caso en el que $n=0$), en la que R_4 , R_5 y R_6 son, independientemente los unos de los otros, preferentemente, unos radicales alquilo, que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, en particular de 1 a 6 átomos de carbono; en particular R_4 , R_5 y/o R_6 se pueden seleccionar entre metilo, etilo, propilo, butilo.

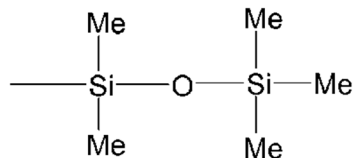
El radical R_a puede también ser un radical siliconado de fórmula:



en la que R_2 a R_6 son, independientemente los unos de los otros, preferentemente, unos radicales alquilo, que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, en particular de 1 a 6 átomos de carbono; en particular R_2 a R_6 se pueden seleccionar entre metilo, etilo, propilo, butilo y en particular un radical:



con n=1 a 100; y también más particularmente un radical:



5

Los radicales R_b y R_c , idénticos o diferentes, pueden ser unos radicales carbonados, en particular hidrocarbonados (alquilo), lineales, ramificados y/o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden de 1 a 18 átomos de carbono, y que puede comprender de 1 a 8 heteroátomos seleccionados entre N, O, Si y S. En estos radicales, la cadena carbonada puede ser interrumpida por el o los heteroátomos y/o puede comprender un sustituyente que comprenden dicho o dichos heteroátomos; los heteroátomos pueden formar en particular uno o varios grupos - SiO- (o -OSi)-.

10

Así, pueden ser de estructura $-(CH_2)_m-CH_3$ con $m=0$ a 17, en particular de 1 a 12, incluso de 2 a 5; en particular, R_b y/o R_c pueden ser metilo, etilo, propilo o butilo;

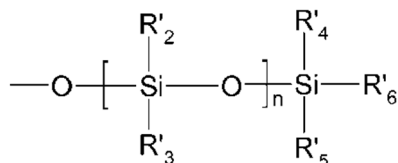
15

Pueden también ser de estructura $-O-(CH_2)_{m'}-CH_3$ con $m'=0$ a 5, en particular 1 a 4, y en particular metoxi o etoxi.

Pueden también ser de estructura $-O-(CH_2)_x-O-(CH_2)_y-O-(CH_2)_z-CH_3$, con $x=1$ a 10, preferentemente 2; $y=1$ a 10 preferentemente 2, y $z=0$ a 10, preferentemente 0 o 1.

20

Pueden también ser de estructura:



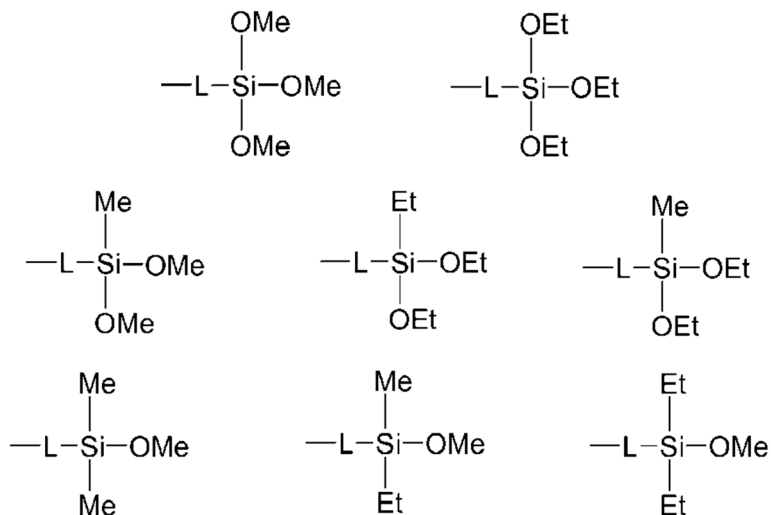
con n estando comprendido entre 0 y 100, en particular entre 1 y 80, incluso 2 a 20;

25

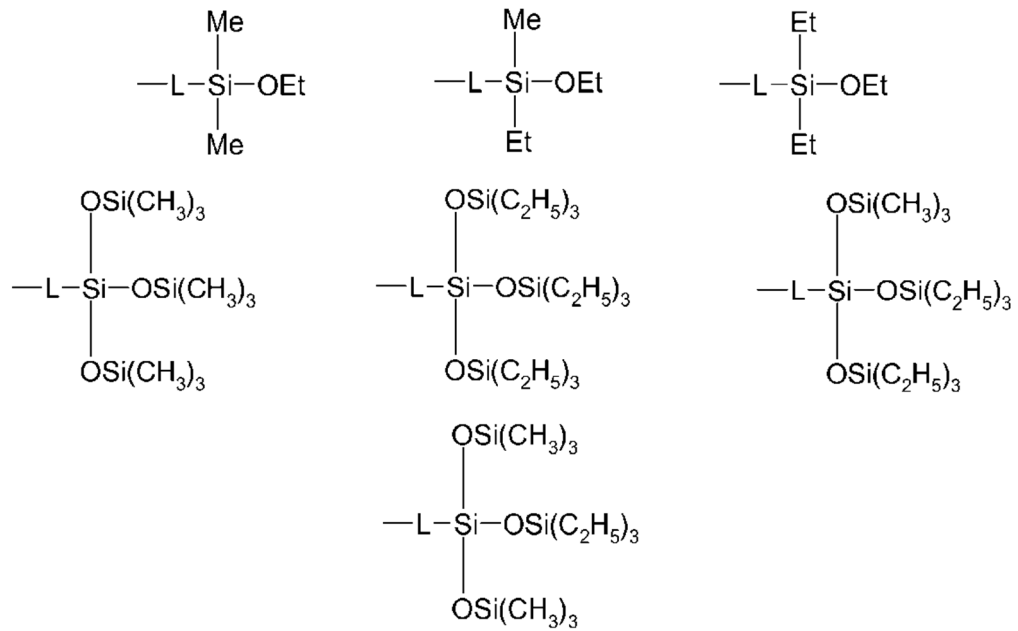
y siendo R'_2 a R'_6 , independientemente los unos de los otros, preferentemente, unos radicales alquilo, que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, en particular de 1 a 6 átomos de carbono; en particular R'_2 a R'_6 se pueden seleccionar entre metilo, etilo, propilo, butilo.

30

Cuando son de fórmula (3a), los radicales R y/o R' se seleccionan preferentemente entre los radicales siguientes

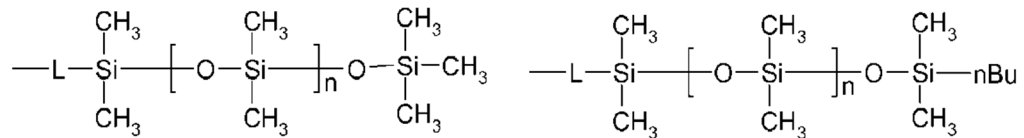


35



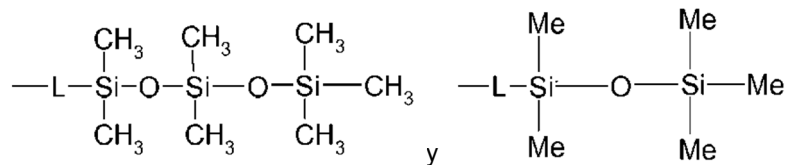
5

y también los de fórmula:

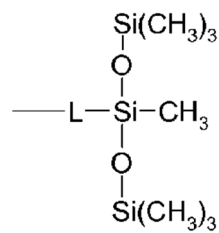


10

con n variando de 0 a 100 y en particular

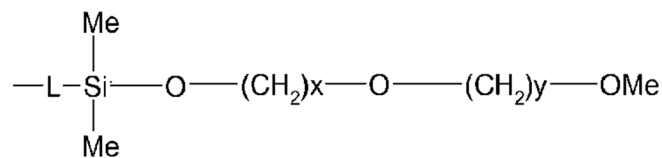


y

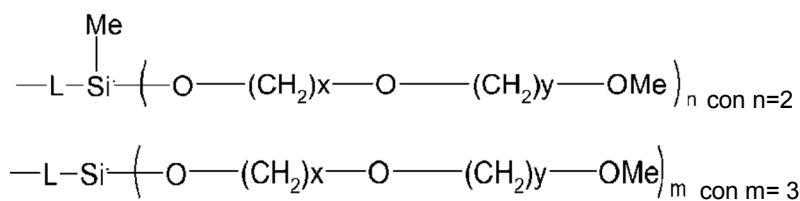


15

o también



20



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

Preferentemente, en estas fórmulas, L es un radical alquileo de C_1 - C_8 , lineal o ramificado, en particular metileno, etileno, propileno, butileno y en particular n-butileno, octileno o de fórmula $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$.

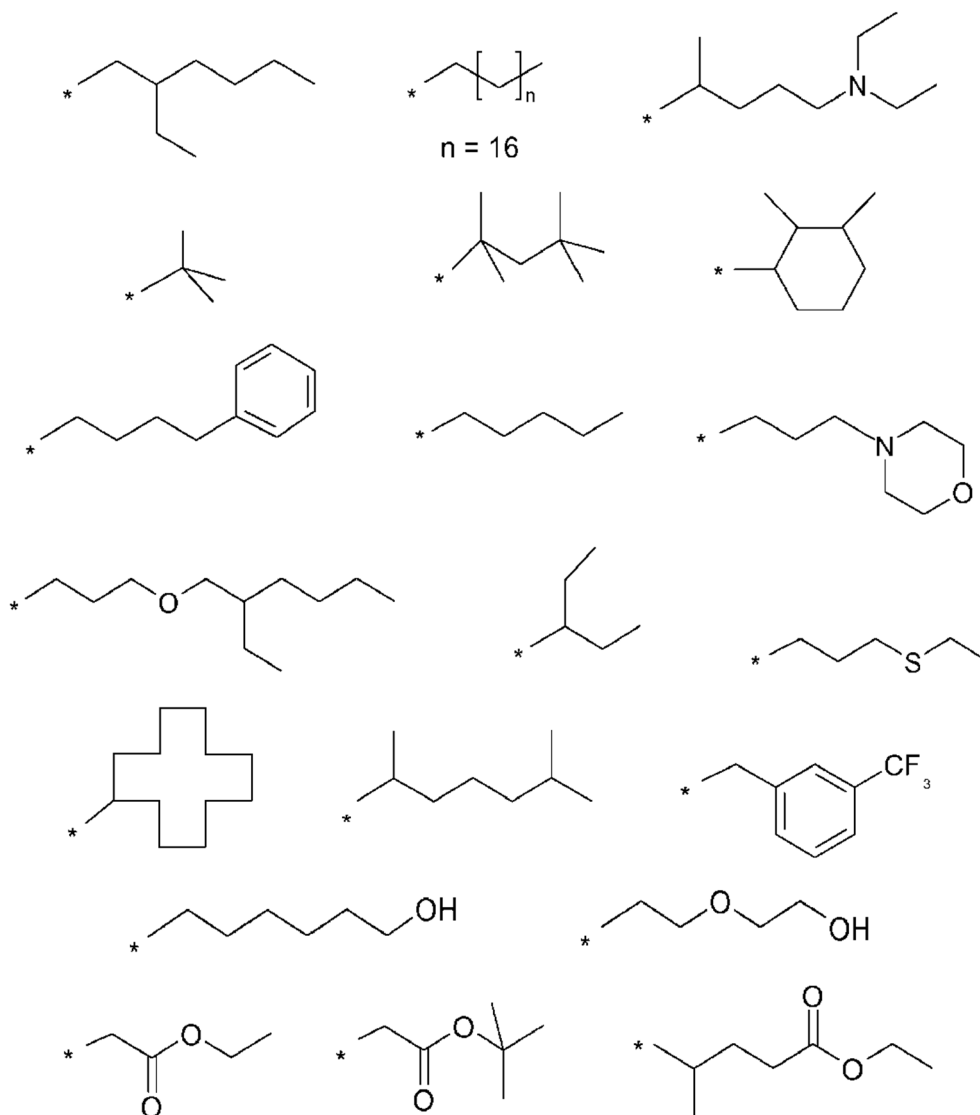
En un modo de realización particular, R y R', idénticos o diferentes, son ambos de fórmula (3a).

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

Esto resulta particularmente ventajoso para conferir un carácter universal a los compuestos de fórmula (1a), es decir permitirles texturizar al mismo tiempo unos medios carbonados polares o apolares, unos medios siliconados lineales o cíclicos, unos aceites mixtos es decir carbonados parcialmente siliconados, así como sus mezclas.

La cadena carbonada puede ser interrumpida por el o los heteroátomos y/o puede comprender un sustituyente que comprenden dicho o dichos heteroátomos, en particular en forma de grupo carbonilo ($-\text{CO}-$), de uno o varios radicales hidroxilo ($-\text{OH}$), y/o de un radical éster $-\text{COOR}''$ con $\text{R}'' =$ radical alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono.

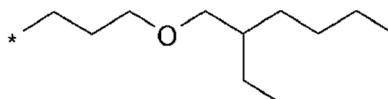
Así, dicho radical R o R' puede ser un grupo seleccionado entre:



con * teniendo la definición dada anteriormente.

En un modo de realización preferido, R o R' representa un radical alquilo ramificado, en particular mono-ramificado, preferentemente no cíclico, saturado o insaturado, que comprende de 3 a 16 átomos de carbono, en particular de 4 a 12, incluso de 4 a 8 átomos de carbono, y que comprende eventualmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre O, S, F y/o N, preferentemente O y/o N.

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



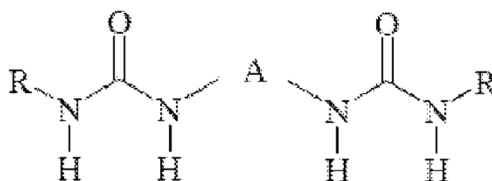
Cuando el compuesto de fórmula (1a) comprende un radical R que es un radical alquilo, y por lo tanto un radical R' que es de fórmula (3a), la relación entre nR y nR' está preferentemente comprendida entre 5/95 y 95/5, por ejemplo entre 10/90 y 90/10, en particular entre 40/60 y 85/15, en particular entre 50/50 y 80/20, incluso entre 60/40 y 75/25;

con nR siendo el número de moles de amina NH₂-R y siendo nR' el número de moles de amina NH₂-R' utilizadas para preparar el compuesto de fórmula (1a).

Los compuestos según la invención pueden presentarse en forma de sales y/o de isómeros de compuestos de fórmula (1a).

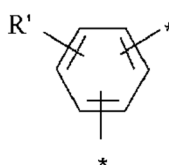
De manera general, los compuestos de fórmula general (1) según la invención pueden ser preparados como se describe en la solicitud FR2910809.

Los compuestos de tipo bis-urea siliconados descritos anteriormente pueden estar en mezcla con otros compuestos bis-ureas no siliconados. Los compuestos de bis-urea no siliconados pueden, según un primer aspecto, responder a la fórmula general (1 b) siguiente:



en la que:

- A es un grupo de fórmula:

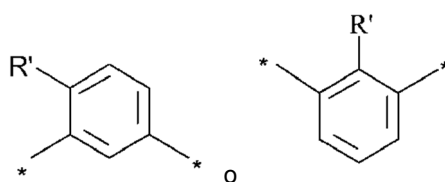


con R' siendo un radical alquilo C₁ a C₄ lineal o ramificado y simbolizando los * los puntos de unión del grupo A a cada uno de los dos átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (2), y

R es un radical alquilo de C₆ a C₁₅, mono-ramificado, no cíclico, saturado o insaturado y cuya cadena hidrocarbonada esta eventualmente interrumpida por de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre O, S y N, o

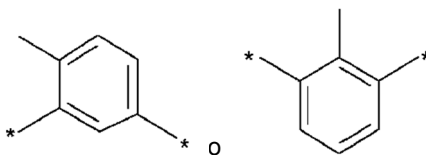
una de sus sales o isómeros.

Según un modo de realización preferido de la invención, el grupo representado por A es un grupo de fórmula:



siendo R' y los * tales como se han definido anteriormente.

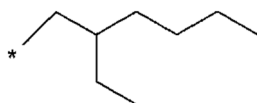
En particular, R' puede ser un grupo metilo, y el grupo A es entonces más particularmente un grupo de fórmula:



5 siendo los * tal como se han definido anteriormente.

Según un primer modo de realización de la invención, R se puede seleccionar entre los radicales mono-ramificados de fórmula general C_nH_{2n+1} , siendo n un número entero que varía de 6 a 15, en particular de 7 a 9 incluso igual a 8.

10 Así, los dos grupos R del compuesto de fórmula (2) pueden representar respectivamente un grupo:



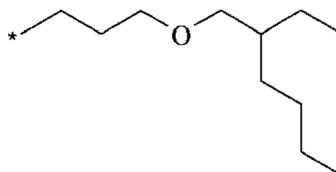
15 con * simbolizando el punto de unión de cada uno de los grupos R a cada uno de los átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (2a).

20 Según un segundo modo de realización de la invención, R se puede seleccionar entre los radicales mono-ramificados de fórmula general $C_mH_{2m+1-2p}X_p$, siendo p igual a 1, 2 o 3, preferentemente igual a 1, siendo m un número entero que varía de 6 a 15, preferentemente de 10 a 14, en particular de 10 a 12, incluso igual a 11 y X que representa los átomos de azufre y/o de oxígeno, en particular los átomos de oxígeno.

25 Más particularmente, R puede ser un radical de fórmula $C_mH_{2m}X-(C_pH_{2p}X')_r-C_xH_{2x+1}$, en la que X y X' son independientemente entre sí un átomo de oxígeno o de azufre, preferentemente de oxígeno, r vale 0 o 1, m', p' y x son unos números enteros tales que su suma varía de 6 a 15, en particular de 10 a 12, incluso es igual a 11 y entendiéndose que al menos una de las cadenas carbonadas C_mH_{2m} , C_pH_{2p} , o C_xH_{2x+1} está ramificada.

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

Así, los dos grupos R del compuesto de fórmula (1a) pueden representar respectivamente un grupo:

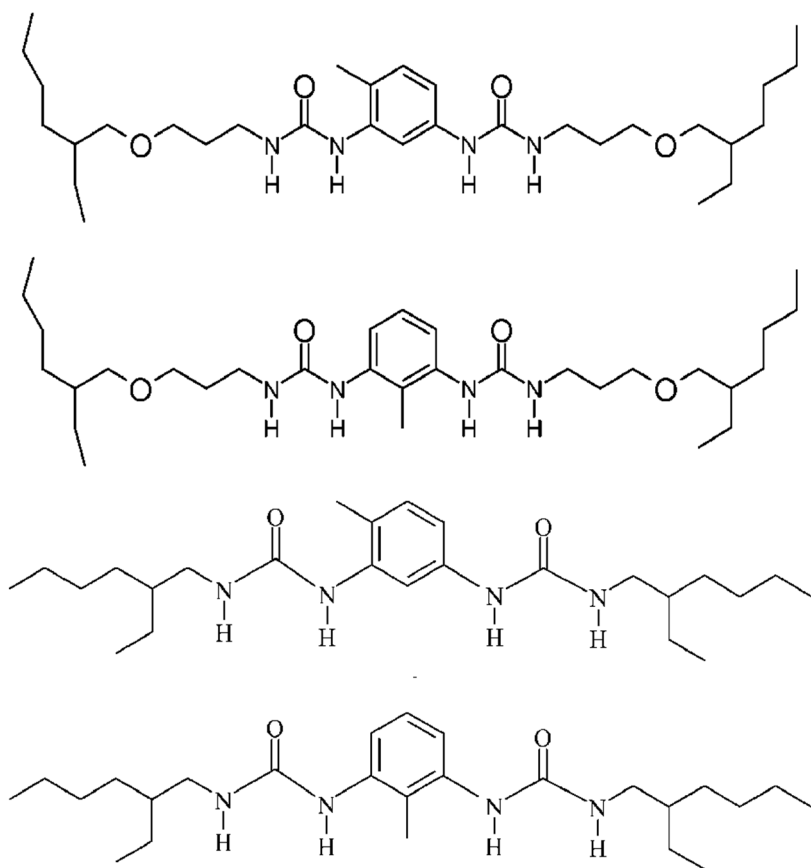


35 simbolizando * el punto de unión de cada uno de los grupos R a cada uno de los átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (1).

40 Tales compuestos pueden estar presentes en las composiciones según la invención en mezclas con unos isómeros, en particular unos isómeros en posición sobre el grupo A, en particular en proporciones 95/5 o 80/20.

Como se destaca de los ejemplos siguientes, la presencia de uno u otro de sus radicales en la molécula de fórmula general (2) es particularmente ventajosa para conferir un carácter universal, en el sentido de la invención, a los derivados bis-urea no siliconados correspondientes.

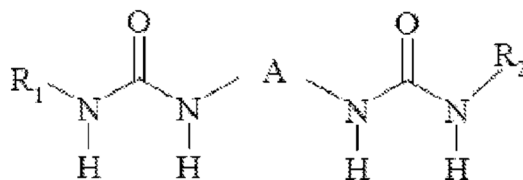
45 A título representativo y no limitativo de los compuestos que son muy particularmente convenientes para la invención, se pueden citar más particularmente los compuestos siguientes, utilizados puros o en mezcla:



5

y sus sales.

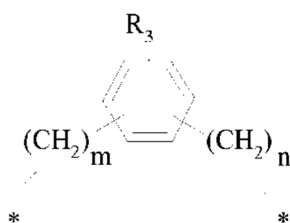
10 Según otro aspecto de la invención, los derivados bis-urea no siliconados fórmula (3a) siguiente:



en la que:

15

A es un grupo de fórmula:



20 Con

- R₃ siendo un átomo de hidrógeno o un radical alquilo de C₁ a C₄ lineal o ramificado,

- n y m siendo, independientemente entre sí, iguales a 0 o 1, y

25

- * simbolizando el punto de unión del grupo A a los dos átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (3),

- R_1 es un radical carbonado de C_3 a C_{15} , ramificado, no cíclico, saturado o insaturado y que contiene eventualmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre O, S, F y N y/o un carbonilo, y sus combinaciones,

5 - R_2 es diferente de R_1 y se selecciona entre los radicales alquilo de C_1 - C_{24} , saturados o insaturados, lineales, ramificados o cíclicos, que contienen eventualmente de 1 a 3 heteroátomos seleccionados entre O, S, F y N, y eventualmente sustituidos por:

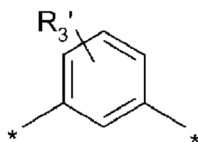
- 1, 2 o 3 radicales hidroxilo,

10 - un radical éster ($-COOR_4$), con R_4 siendo un radical alquilo, lineal o ramificado, que tienen de 1 a 8, en particular de 1 a 6, incluso de 2 a 4 átomos de carbono;

15 - un radical cíclico saturado, insaturado o aromático que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, en particular un radical fenilo eventualmente sustituido por uno o varios radicales idénticos o diferentes seleccionados entre los radicales alquilo de C_1 - C_4 , trifluorometilo, o un derivado morfolino, y/o

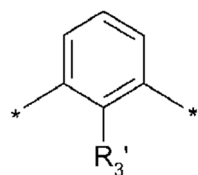
- uno o varios radicales alquilo lineales o ramificados de C_1 - C_4 , o una de sus sales o isómeros.

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



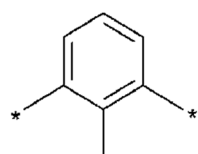
25 con R'_3 siendo un radical alquilo de C_1 a C_4 lineal o ramificado y simbolizando * los puntos de unión del grupo A con dos átomos de nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (3).

Según una variante de la invención, el compuesto de fórmula general (3a) comprende a título de A, al menos un grupo seleccionado entre:



35 con R'_3 y * siendo tales como se han definido anteriormente.

En particular, R'_3 puede ser un grupo metilo, y en este caso el grupo A representa un grupo

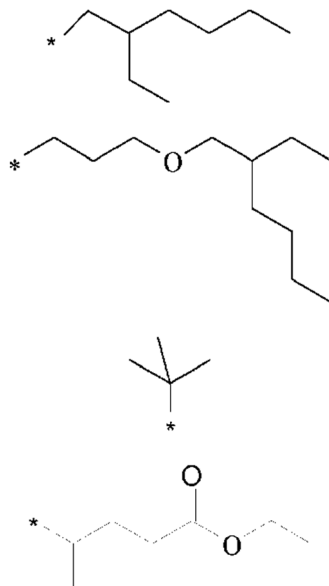


45 siendo * tal como se ha definido anteriormente.

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

Según un modo de realización de la invención, el compuesto de fórmula general (3a) comprende, a título de R₁, un radical de C₆-C₁₅ ramificado.

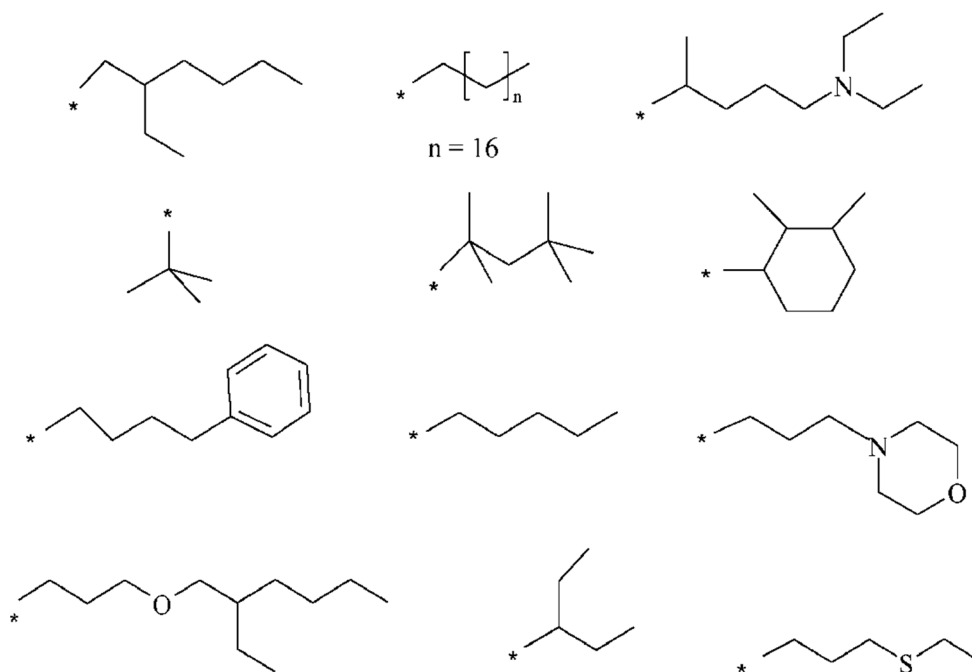
Según un modo de realización de la invención, el compuesto de fórmula general (3a) comprende a título de R₁, un grupo seleccionado entre:



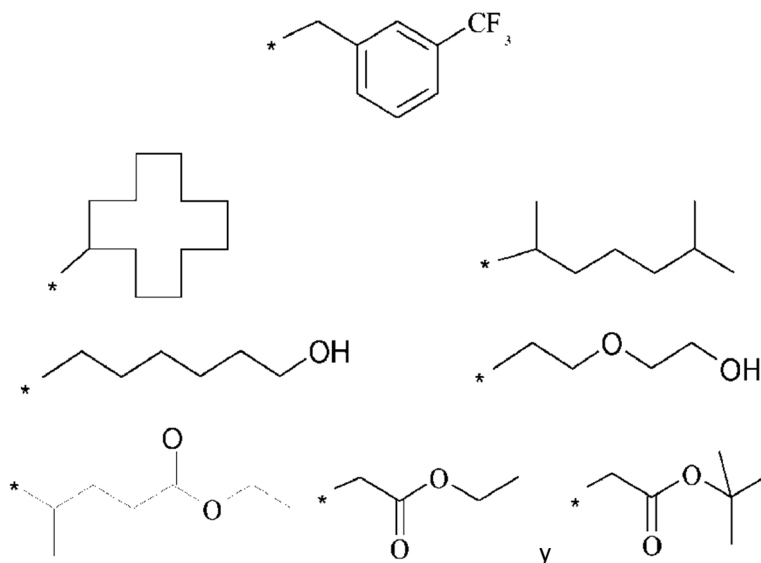
con * simbolizando el punto de unión del grupo R₁ al nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (3a).

Como destaca de los ejemplos a continuación, la presencia de uno y/o de otro de sus dos radicales en la molécula de fórmula general (3a) es particularmente ventajosa para conferir un carácter universal en el sentido de la invención, a los derivados bis-urea asimétricos correspondientes.

En los que se refiere a R₂ que es diferente de R₁, puede ser ventajosamente seleccionado entre los grupos siguientes:



5



10

con * simbolizando el punto de unión del grupo R_2 al nitrógeno del resto del compuesto de fórmula general (3a).

De manera general, los compuestos descritos pueden prepararse como se describe en la solicitud FR2910809.

(11) Polímeros bloques:

15

Se puede utilizar también como agente reológico de fase grasa unos polímeros bloques injertados o secuenciados.

Se pueden utilizar en particular unos copolímeros bloques injertados o secuenciados que comprenden al menos un bloque de tipo poliorganosiloxano y al menos un bloque de un polímero radicalar, como los copolímeros injertados de tipo acrílico/silicona que pueden ser empleados en particular cuando el medio no acuoso está siliconado.

20

Se pueden utilizar también unos copolímeros bloques injertados o secuenciados que comprenden al menos un bloque de tipo poliorganosiloxano y al menos un poliéter. El bloque poliorganopolisiloxano puede ser en particular un polidimetilsiloxano o también un poli alquil(C_2 - C_{18})metilsiloxano; el bloque poliéter puede ser un polialquileo de C_2 - C_{18} , en particular polioxietileno y/o polioxipropileno. En particular, se pueden utilizar los dimeticonas copoliol o unos alquil (C_2 - C_{18}) dimeticonas copoliol tales como los vendidos bajo la denominación "Dow Corning 3225C" por la compañía Dow Corning, las laurilmeticonas tales como las vendidas bajo la denominación "Dow Corning Q2-5200" por la compañía "Dow Corning".

25

30

Como copolímeros bloques injertados o secuenciados, se pueden citar también los que comprenden al menos un bloque que resulta de la polimerización de al menos un monómero etilénico, a una o varias uniones etilénicas eventualmente conjugadas, como el etileno o los dienos tales como el butadieno y el isopreno, y de al menos un bloque de un polímero vinílico y mejor estirénico. Cuando el monómero etilénico comprende varias uniones etilénicas eventualmente conjugadas, las insaturaciones etilénicas residuales después de la polimerización son generalmente hidrogenadas. Así, de manera conocida, la polimerización del isopreno lleva, después de la hidrogenación, a la formación de bloque etileno-propileno, y la polimerización de butadieno lleva, después de la hidrogenación, a la formación de bloque etileno-butileno. Entre estos polímeros, se pueden citar los copolímeros secuenciados, en particular de tipo "dibloque" o "tribloque" de tipo poliestireno/poliisopreno (SI), poliestireno/polibutadieno (SB) tales como los vendidos bajo el nombre de 'LUVITOL HSB' por BASF, de tipo poliestireno/copoli(etileno-propileno) (SEP) tales como los vendidos bajo el nombre de 'Kraton' por Shell Chemical Co o también de tipo poliestireno/copoli(etileno-butileno) (SEB). En particular, se puede 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 son generalmente denominados copolímeros de dienos hidrogenados o no.

35

40

45

Se pueden utilizar también los Gelled Permetil 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).

50

Como copolímeros bloques injertados o secuenciados que comprenden al menos un bloque que resulta de la polimerización de al menos un monómero etilénico de una o más uniones etilénicas 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 a esqueleto poli(metilacrilato de metilo) y con injertos poliisobutileno.

Como copolímeros bloques injertados o secuenciados que comprenden al menos un bloque que resulta de la polimerización de al menos un monómero etilénico de una o varias uniones etilénicas y de al menos un bloque de un poliéter tal como un polialquileo de C_2-C_{18} (polietileno y/o polioxipropileno en particular), se pueden citar los copolímeros bi- o triseuenciados polioxitileno/polibutadieno o polioxitileno/poliisobutileno.

(12) Elastómeros de silicona gelificantes de fase oleosa

Se entiende por "elastómero", un material sólido flexible, deformable que tiene unas propiedades viscoelásticas y en particular la consistencia de una esponja. Este elastómero está formado de cadenas poliméricas de alto peso molecular cuya movilidad está limitada por una red uniforme de puntos de reticulación.

Los organopolisiloxanos elastómeros utilizados en la composición según la invención son, de manera, preferentemente, parcial o totalmente reticulados. Se presentan en forma de partículas. En particular, las partículas de organopolisiloxano elastómero tienen un tamaño que va de 0,1 a 500 μm , preferentemente de 3 a 200 μm y mejor de 3 a 50 μm . Estas partículas pueden tener cualquier forma y por ejemplo ser esféricas, planas o amorfas.

Cuando están incluidos en una fase oleosa, estos organopolisiloxanos elastómeros se transforman, según el porcentaje de fase oleosa utilizado, en un producto de aspecto esponjoso cuando se utilizan en presencia de bajos contenidos en fase oleosa, o en un gel homogéneo en presencia de cantidades de fase oleosa más elevadas. La gélficación de la fase oleosa para estos elastómeros puede ser total o parcial.

Así los elastómeros de la invención pueden ser transportados en forma de gel anhidro constituido de un organopolisiloxano elastómero y de una fase oleosa. La fase oleosa utilizada durante la fabricación del gel anhidro de organopolisiloxano elastómero contiene uno o varios aceites líquidos a temperaturas ambiente ($25^{\circ}C$) seleccionados entre los aceites hidrocarbonados y/o los aceites de silicona. Ventajosamente, la fase oleosa es una fase líquida siliconada, que contiene uno o varios aceites seleccionados entre los polidimetilsiloxanos con cadena lineal o cíclica, líquidos a temperatura ambiente que comprenden eventualmente una cadena alquilo o arilo colgante o en final de cadena, teniendo la cadena alquilo de 1 a 6 átomos de carbono.

Según un modo de realización, los organopolisiloxanos elastómeros utilizados según la invención pueden obtenerse por reacción de adición y de reticulación, en presencia de un catalizador, preferentemente un catalizador de tipo platino, de al menos:

(i) un organopolisiloxano que tiene dos grupos vinílicos en position $\alpha-\omega$ de la cadena siliconada por molécula; y

(ii) un organopolisiloxano que tiene al menos dos átomos de hidrógeno enlazados a un átomo de silicio por molécula.

El primer organopolisiloxano (i) se selecciona entre los polidimetilsiloxanos; se trata preferentemente de un $\alpha-\omega$ -dimetilvinil polidimetilsiloxano.

El organopolisiloxano está preferentemente en un gel obtenido según las etapas siguientes:

(a) mezcla del primer y segundo organopolisiloxanos (i) y (ii);

(b) adición de una fase oleosa a la mezcla de la etapa (a);

(c) polimerización del primer y del segundo organopolisiloxanos (i) y (ii) en fase oleosa en presencia de un catalizador, preferentemente de un catalizador de platino.

Según un modo de realización, el organopolisiloxano reticulado puede obtenerse mediante una reacción polimérica de adición de un organohidrogenopolisiloxano de fórmula (4) con un organopolisiloxano de fórmula (5) y/o una cadena hidrocarbonada insaturada de fórmula (6).

Según una variante, el organopolisiloxano reticulado se obtiene mediante una reacción polimérica de un organohidrogenopolisiloxano de fórmula (4) con un organopolisiloxano de fórmula (5).

Organohidrogenopolisiloxano de fórmula (4)

El organohidrogenopolisiloxano de fórmula (4) comprende al menos una unidad estructural seleccionada del grupo compuesto de una unidad SiO_2 , una unidad $HSiO_{1,5}$, una unidad $RSiO_{1,5}$, una unidad $RHSiO$, una unidad R_2SiO , una unidad $R_3SiO_{0,5}$ y una unidad $R_2HSiO_{0,5}$, siendo el grupo R en estas unidades una cadena hidrocarbonada monovalente que comprende de 1 a 16 átomos de carbono que puede estar sustituido o no pero que es distinto del grupo alifático insaturado, y que posee en promedio al menos 1,5 átomos de hidrógeno enlazados a un átomo de silicio.

El grupo R en el organohidrogenopolisiloxano de fórmula (4) puede ser un grupo alquilo que comprende de 1 a 16, preferentemente de 10 a 16 átomos de carbono. Este grupo R puede ser, por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo laurilo, un grupo miristilo y un grupo palmitilo.

- 5 El grupo R en el organohidrogenopolisiloxano de fórmula (4) puede también ser un grupo arilo tal como un grupo fenilo o toliolo.

10 El grupo R, todavía en el organohidrogenopolisiloxano de fórmula (4) puede también ser una cadena hidrocarbonada monovalente que comprenden un grupo cicloalquilo tal como el ciclohexilo o bien una cadena hidrocarbonada sustituida por uno, dos o más grupos seleccionados entre un átomo de halógeno tal como el cloro, el bromo, el flúor y un grupo ciano, por ejemplo un grupo α -trifluoropropilo o clorometilo.

15 En particular, se prefiere que el grupo R representa al menos un 30% molar de grupo metilo y del 5 al 50% molar, preferentemente del 10 al 40% molar de cadena hidrocarbonada que comprende de 10 a 16 átomos de carbono.

La cadena hidrocarbonada puede entonces ventajosamente comprender al menos un grupo laurilo, incluso la mayoría de los grupos R pueden ser unos grupos laurilo.

20 El organohidrogenopolisiloxano de fórmula (4) puede ser lineal, ramificado o cíclico.

El organohidrogenopolisiloxano de fórmula (4) contiene preferentemente de 2 a 50 y de manera aún más preferida de 2 a 10 átomos de hidrógeno enlazados a un átomo de silicio (Si-H). El contenido en átomo de hidrógeno enlazado a un átomo de silicio en este compuesto de fórmula (I) varía clásicamente del 0,5 al 50% molar, y de manera aún más preferida del 1 al 20% molar con respecto a la suma total de los átomos de hidrógeno y de todos los grupos orgánicos enlazados a un átomo de silicio.

Organopolisiloxano de fórmula (5)

30 El organopolisiloxano de fórmula (5) comprende al menos una unidad estructural seleccionada en el grupo compuesto de una unidad SiO_2 , de una unidad $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1,5}$, una unidad $\text{RSiO}_{1,5}$, una unidad $\text{R}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$, una unidad R_2SiO , una unidad $\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$ y una unidad $\text{R}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0,5}$, siendo el grupo R tal como se define en la fórmula (I) y que posee de promedio al menos 1,5 grupos vinílicos enlazados a un átomo de silicio.

35 Este compuesto contiene preferentemente de 2 a 50 grupos vinílicos enlazados a un átomo de silicio. El número medio de grupos vinílicos enlazados a un átomo de silicio varía preferentemente de 2 a 10, y de manera aún más preferida de 2 a 5.

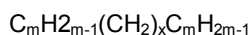
40 Preferentemente, al menos un 30% molar de los grupos R son unos grupos metilo y del 5 al 50% molar, preferentemente del 10 al 40% molar de los grupos R son una cadena hidrocarbonada que comprende de 10 a 16 átomos de carbono.

El organopolisiloxano de fórmula (5) puede ser lineal, ramificado o cíclico.

45 El contenido en grupo vinílico en el compuesto de fórmula (5) varía preferentemente entre el 0,5 y el 50% molar, de manera aún más preferida del 1 al 20% molar con respecto a todos los grupos orgánicos enlazados a un átomo de silicio.

Cadena hidrocarbonada insaturada de fórmula (6) opcional

50 La cadena hidrocarbonada insaturada de fórmula (III) responde a la fórmula siguiente:



en la que

55 m es un número entero que varía de 2 a 6, y

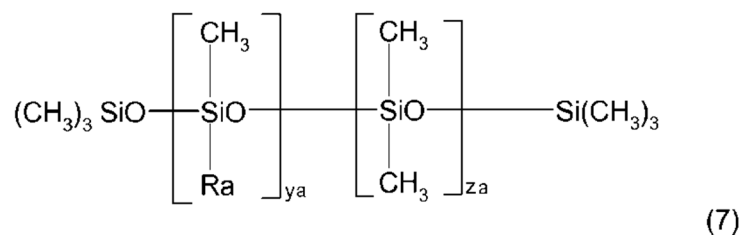
x es un número entero al menos igual a 1,

60 x es preferentemente un número entero que varía de 1 a 20.

A título de ejemplo de este compuesto de fórmula (6), se puede citar el pentadieno, el hexadieno, el heptadieno, el octadieno, el pentadecadieno, el heptadecadieno y el pentatriacontadieno.

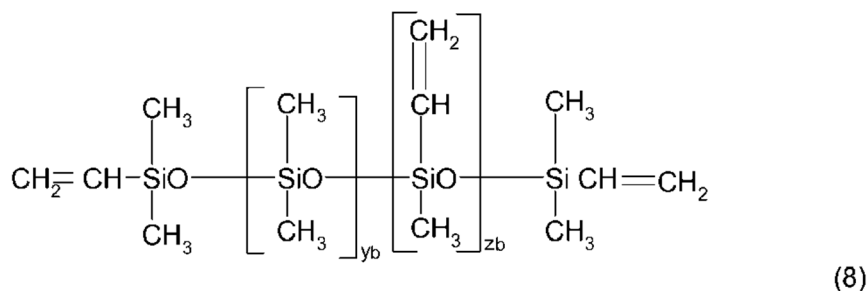
65 Las reacciones poliméricas de adición son descritas en detalle en el documento US 2004/0234477.

Entre los organopolisiloxanos reticulados, se prefieren los polialquildimetilsiloxanos reticulados. Por polialquildimetilsiloxano, se entiende un organopolisiloxano lineal de fórmula (7)



5

que comprende unos injertos enlazados de manera monovalente o divalente de fórmula (8)



10 en las que:

Ra es un grupo alquilo que comprende de 10 a 16 átomos de carbono, y puede ser de manera preferida un grupo laurilo,

15 ya es un número entero comprendido de 1 a 100;

za es un número entero comprendido de 1 a 100,

20 yb es un número entero comprendido de 1 a 100,

zb es un número entero comprendido de 1 a 100.

Por "enlazado de manera divalente", se entiende enlazado a dos organopolisiloxano de fórmula (7) distintos. Dicho de otra manera, se trata de un puente entre dos cadenas lineales tales como se definen mediante la fórmula (7).

Como elastómeros no-emulsionantes utilizables según la invención, se utilizan preferentemente los copolímeros dimeticona/vinildimeticona (nombre INCI: copolímeros Dimeticona/Vinildimeticona), y los copolímeros vinildimeticona/alquil dimeticona, como los copolímeros vinildimeticona/laurildimeticona (nombre INCI: copolímeros Vinildimeticona/Laurildimeticona).

Como elastómeros no-emulsionantes utilizables según la invención, se pueden citar:

- los de nombre INCI polímero reticulado de Dimeticona/Vinildimeticona (y) C12-14 Pareth-12: como los vendidos bajo el número "DC 9509" por la compañía Dow Corning,

- los de nombre INCI polímeros reticulados de Dimeticona/Vinildimeticona: como los vendidos bajo el número "DC9505", o "DC 9506" por la compañía Dow Corning,

- los de nombre INCI polímeros reticulados de Ciclotetrasiloxano (y) Dimeticona/Vinildimeticona: como los vendidos bajo KSG-15® por Shin-Etsu, polímeros reticulados de MetilTrimeticona (y) Dimeticona/Vinildimeticona: como los vendidos por Shin-Etsu bajo KSG-1610®,

- los de nombre INCI polímeros reticulados de Dimeticona (y) Dimeticona/Vinildimeticona: como los vendidos bajo KSG-16® por Shin-Etsu, polímeros reticulados de Isododecano (y) Dimeticona/Vinildimeticona: como los vendidos bajo USG-106® por Shin-Etsu,

- los de nombre INCI: polímeros reticulados de Vinil Dimeticona/Lauril Dimeticona: KSG-41® (en un aceite mineral), KSG-42® (en isododecano), KSG-43® (en trietilhexanoína) y KSG-44® (en escualeno), vendidos por Shin-Etsu.

Como elastómero no emulsionante, se pueden citar también unos elastómeros de silicona no emulsionantes esféricos en forma de polvo de organopolisiloxano reticulado elastómero recubierto de resina de silicona, en particular de resina silsesquioxano, como se describe por ejemplo en la patente US5538793. Tales elastómeros son vendidos bajo las denominaciones "KSP-100", "KSP-101", "KSP-102", "KSP-103", "KSP-104", "KSP-105" por la

Otros organopolisiloxanos reticulados elastómeros en forma de polvos esféricos pueden ser unos polvos de silicona híbridos funcionalizados por unos grupos fluoroalquilo, en particular vendidos bajo la denominación "KSP-200" por la compañía Shin Etsu; unos polvos de siliconas híbridos funcionalizados por unos grupos fenilo, en particular vendidos bajo la denominación "KSP-300" por la compañía Shin Etsu.

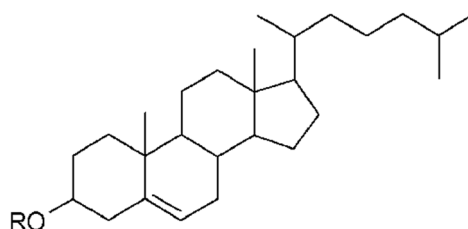
Se pueden también utilizar en las composiciones según la invención unos elastómeros de siliconas con grupo MQ, tales como los vendidos por la Compañía Wacker bajo las denominaciones Belsil RG100, Belsil RPG33 y preferiblemente RG80. Estos elastómeros particulares, cuando están en asociación con las resinas según la invención, pueden permitir mejorar las propiedades de no transferencia de las composiciones que los comprenden.

(13) Agentes cristales líquidos colestéricos:

Se entiende por agentes cristales líquidos unos compuestos que generan un estado mesomórfico, es decir un estado para el cual la fusión de los cristales permite obtener unos líquidos que poseen unas propiedades ópticas comparables a las de algunos cristales. Estos compuestos son más precisamente definidos en el capítulo Liquid crystals en la enciclopedia Ullmann.

Estos agentes cristales líquidos son en particular descritos en las patentes y solicitudes de patente EP 545 409, WO 94109086, EP 709 445, GB 2 282 145, GB 2 276 883, WO 95132247, WO 95132248, EP 686 674, EP 711 780.

Estos agentes cristales líquidos pueden reaccionar en respuesta a las vibraciones por un cambio de viscosidad y/o por un cambio de color. Más particularmente, los compuestos que generan un estado mesomórfico son unos compuestos de función colestérica, cuya estructura es la siguiente:



R es un grupo alquilo, alquilcarbonilo que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono sustituido o no por unos grupos cíclicos, aromáticos, halógenos, ramificado o no.

A título no limitativo, se pueden citar como agentes cristales líquidos que responden a esta definición: el colesterol erucil carbonato, el colesterol metil carbonato, el colesterol oleil carbonato, el colesterol para-nonil fenil carbonato, el colesterol fenil carbonato, el colesterol acetato, el colesterol benzoato, el colesterol butirato, el colesterol isobutirato, el colesterol cloruro, el colesterol cloroacetato, el colesterol cinamato, el colesterol crotonato, el colesterol decanoato, el colesterol erucato, el colesterol heptanoato, el colesterol hexanoato, el colesterol miristato, el colesterol nonanoato, el colesterol octanoato, el colesterol oleato, el colesterol propionato, el colesterol valerato, el dicolesterol carbonato.

(14) las ceras:

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

El punto de fusión de la cera puede ser medido con la ayuda de un calorímetro de barrido diferencial (D.S.C.), por ejemplo el calorímetro vendido bajo la denominación DSC 30 por la compañía METLER.

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

Se pueden utilizar en particular las ceras hidrocarbonadas como la cera de abejas, la cera de lanolina, y las ceras de insectos de China, la cera de arroz, la cera de Carnauba, la cera de Ouricurry, la cera de alfa, la cera de fibras de corcho, la cera de caña de azúcar, la cera de Japón y la cera de sumac; la cera de montán, las ceras microcristalinas, las parafinas; las ceras de polietileno, las ceras obtenidas por la síntesis de Fisher-Tropsch y los

copolímeros cerosos así como sus ésteres. Se pueden citar también las ceras obtenidas por hidrogenación catalítica de aceites animales o vegetales que tiene unas cadenas grasas, lineales o ramificadas, de C₈-C₃₂.

Entre estas, se puede citar en particular el aceite de jojoba hidrogenado, el aceite de girasol hidrogenado, el aceite de ricino hidrogenado, el aceite de copra hidrogenado y el aceite de lanolina hidrogenado, el tetraestearato de di-(trimetilol-1,1,1 propano) vendido bajo la denominación "HEST 2T-4S" por la compañía HETERENE, el tetrabehehenato de di-(trimetilol-1,1,1 propano) vendido bajo la denominación HEST 2T-4B por la compañía HETERENE.

Se pueden citar también las ceras fluoradas.

Se puede también utilizar la cera obtenida por hidrogenación de aceite de oliva esterificada con el alcohol estearílico vendido bajo la denominación "PHYTOWAX Olive 18 L 57" o también las ceras obtenidas por hidrogenación de aceite de ricino esterificado con el alcohol cetílico vendido bajo la denominación "PHYTOWAX ricin 16L64 y 22L73", por la compañía SOPHIM. Tales ceras son descritas en la solicitud FR-A- 2792190.

Según una forma particularmente preferida de la invención, se seleccionarán

(i) las ceras de poliolefina procedentes de la polimerización y en particular de homopolimerización de alfa-olefina que responde a la fórmula general R-CH-CH₂ en la que R designa un radical alquilo, preferentemente, alquilo lineal, que tiene de 10 a 50 átomos de carbonos y preferentemente de 25 a 50 átomos de carbono.

Se entiende por "homopolimerización de alfa-olefina", la polimerización de monómeros que consiste esencialmente en una alfa-olefina o una mezcla alfa-olefinas. Estas ceras tienen preferentemente un peso molecular medio en número que va de 400 a 3000 daltons y particularmente de 1800 a 2700 daltons. Tales ceras de poliolefina son descritas en las patentes USA-4060569 y US-A-4239546. Estas ceras son vendidas, en particular, bajo la denominación de "Performa VR 103", "Performa VR 253", "Performa VR 260" por la Compañía New Phase Technologie.

(ii) las ceras de parafina que tienen un peso molecular medio en número de 350 a 600 daltons como por ejemplo el producto comercial vendido bajo el número cerafina 56-58 por la compañía BAERLOCHER.

(iii) las ceras de polimetileno susceptibles de ser obtenidas mediante el procedimiento Fischer-Tropsch. Tienen en general un peso molecular medio en número que va de 350 a 600 daltons. Se utilizarán en particular las ceras CIREBELLE fabricadas por la compañía Sasol como:

CIREBELLE 303: punto de fusión:	51°C
CIREBELLE 305: punto de fusión:	55°C
CIREBELLE 505: punto de fusión:	41°C

Entre los agentes reológicos espesantes o gelificantes de la fase oleosa tales como se han enumerado anteriormente, se utilizarán más particularmente

(i) los polímeros semi-cristalinos en particular los polímeros semi-cristalinos procedente de un monómero de cadena cristizable seleccionado entre los (met)acrilatos de alquilo saturados de C₁₄ a C₂₂ y más particularmente los poli(acrilato de estearilo) o los poli(acrilato de behenilo).

(ii) los policondensados poliamidas lipófilos

(iii) las ceras.

Entre estos agentes espesantes, se utilizarán aún más preferiblemente los policondensados poliamidas lipófilos.

FASE OLEOSA

La fase oleosa conforme a la invención contiene en general al menos un aceite hidrocarbonado volátil o no-volátil y/o un aceite siliconado, volátil o no-volátil.

Por "aceite volátil", se entiende, en el sentido de la invención, un aceite susceptible de evaporarse al contacto de la piel o de la fibra queratínicas en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica. El o los aceites volátiles de la invención son unos aceites cosméticos volátiles, líquidos a temperatura ambiente, que tienen una presión de vapor no nula, a temperatura ambiente y presión atmosférica, que va en particular de 0,13 Pa a 40000 Pa (10⁻³ a 300 mm de Hg), en particular que va de 1,3 Pa a 13 000 Pa (0,01 a 100 mm de Hg), y más particularmente que va de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,01 a 10 mm de Hg).

Por "aceite no volátil", se entiende un aceite que se queda sobre la piel o la fibra queratínica a temperatura ambiente y presión atmosférica al menos durante varias horas y que tiene en particular una presión de vapor inferior a 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).

- 5 La fase oleosa representa preferentemente una cantidad del 30 al 99,8% en peso y más preferiblemente del 40 al 90% en peso con respecto al peso total de la composición.

a) Aceites hidrocarbonados

- 10 Como aceites hidrocarbonados no volátiles utilizables según la invención, se pueden citar en particular:

(i) los aceites hidrocarbonados de origen vegetal tales como los triésteres de glicéridos, que son en general unos triésteres de ácidos grasos y de glicerol cuyos los ácidos grasos pueden tener unas longitudes de cadenas variadas de C_4 a C_{24} , pudiendo estas últimas ser lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas; estos aceites son en particular los aceites de gérmenes de trigo, de girasol, de pepitas de uva, de sésamo, de maíz, de albaricoque, de ricino, de karité, de aguacate, de oliva, de soja, el aceite de almendra dulce, de palma, de colza, de algodón, de avellana, de macadamia, de jojoba, de alfalfa, de amapola, de calabaza potimarrón, de sésamo, de calabacín, de colza, de grosella negra, de onagro, de mijo, de cebada, de quinoa, de centeno, de cártamo, de calumban, de pasiflora, de rosa mosqueta; o también los triglicéridos de los ácidos caprílico/cáprico como los vendidos por la compañía Stéarineries Dubois o los vendidos bajo las denominaciones Miglyol 810, 812 y 818 por la compañía Dynamit Nobel,

(ii) los ésteres de síntesis que tienen de 10 a 40 átomos de carbono;

- 25 (iii) los hidrocarburos lineales o ramificados, de origen mineral o sintético tales como la vaselina, los polidecenos, el poliisobuteno hidrogenado tal como el Parleám, el escualeno, y sus mezclas;

(iv) los ésteres de síntesis como los aceites de fórmula $RCOOR'$ en la que R representa el resto de un ácido graso lineal o ramificado que comprende de 1 a 40 átomos de carbono y R' representa una cadena hidrocarbonada en particular ramificada que contiene de 1 a 40 átomos de carbono con la condición de que $R + R' \geq 10$, como por ejemplo el aceite de purcelina (octanoato de cétoestearilo), el miristato de isopropilo, el palmitato de isopropilo, el benzoato de alcoholes de C_{12} - C_{15} como el producto vendido bajo la denominación comercial "FINSOLV TN" o "WITCONOL TN" por la compañía WITCO o "TEGOSOFT TN" por la compañía EVONIK GOLDSCHMIDT, el Benzoato de 2-etilfenilo como el producto comercial vendido bajo el número "X-TEND 226" por la compañía ISP, el lanolato de isopropilo, el laurato de hexilo, el adipato de diisopropilo, el isononanoato de isononilo, el erucato de oleilo, el palmitato de 2-etil-hexilo, el isoestearato de isoestearilo, unos octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alcoholes o de polialcoholes como el dioctanoato de propilenglicol; los ésteres hidroxilados como el lactato de isoestearilo, el malato de di-isoestearilo; y los ésteres del pentaeritritol; los citratos o tartratos como los tartratos de di-alquilo lineal de C_{12} - C_{13} tales como los vendidos bajo el número COSMACOL ETI por la Compañía ENICHEM AUGUSTA INDUSTRIALE así como los tartratos de di-alquilo lineal de C_{14} - C_{15} tales como los vendidos bajo el número COSMACOL ETL por la misma compañía; los acetatos.

(v) los alcoholes grasos líquidos a temperatura ambiente de cadena carbonada ramificada y/o insaturada que tienen de 12 a 26 átomos de carbono como el octil dodecanol, el alcohol isostéarílico, el alcohol oleico, el 2-hexildecanol, el 2-butiloctanol, el 2-undecilpentadecanol;

(vi) los ácidos grasos superiores tales como el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido linolénico;

(vii) los carbonatos como el dicaprililcarbonato como el producto vendido bajo la denominación "CETIOL CC" por la compañía COGNIS;

(viii) las amidas grasas como el Isopropil N-lauroilsarcosinato como el producto vendido bajo el número comercial ELDEW SL205" de AJINOMOTO y sus mezclas.

55 Los aceites hidrocarbonados volátiles se pueden seleccionar entre los aceites hidrocarbonados que tienen de 8 a 16 átomos de carbonos, y en particular los alcanos ramificados de C_8 - C_{16} como los isoalcanos de C_8 - C_{16} de origen petrolero (también denominados isoparafinas) como el isododecano (también denominado 2,2,4,4,6-pentametilheptano), el isodecano, el isohexadecano, los alcanos descritos en las solicitudes de patentes de la compañía Cognis WO 2007/068371, o WO2008/155059 (mezclas de alcanos disitntos y que difieren de al menos un carbono). Estos alcanos se obtienen a partir de alcoholes grasos, ellos mismos obtenidos a partir de aceite de copra o de palma, los aceites vendidos bajo los nombres comerciales de Isopars o de Permetils, los ésteres ramificados de C_8 - C_{16} el neopentanoato de iso-hexilo, y sus mezclas. Otros aceites hidrocarbonados volátiles como los destilados de petróleo, en particular los vendidos bajo la denominación Shell Soit por la compañía SHELL, también pueden ser utilizados.

Según un modo de realización, el disolvente volátil se selecciona entre los aceites volátiles hidrocarbonadas que tienen de 8 a 16 átomos de carbono y sus mezclas.

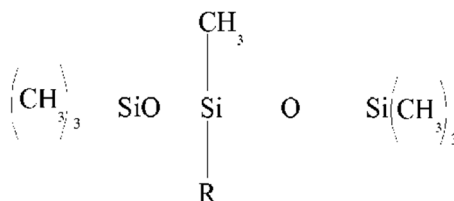
- Entre los aceites hidrocarbonados utilizables según la invención, se preferirán más particularmente los triésteres de glicerido y en particular los triglicéridos de los ácidos caprílico/cáprico, los ésteres de síntesis y en particular el isononanoato de isononilo, el erucato de oleilo, el benzoato de alcoholes de C₁₂-C₁₅ y los alcoholes grasos en particular el octildodecanol.

b) los aceites siliconados

- Los aceites siliconados no volátiles se pueden seleccionar en particular entre los polidimetilsiloxanos (PDMS) no volátiles, los polidimetilsiloxanos que comprenden unos grupos alquilo o alcoxi, colgante y/o en final de cadena siliconada, grupos que tienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono, las siliconas feniladas como las feniltrimeticonas, las fenildimeticonas, los feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, las difenildimeticonas, los difenilmetildifeniltrisiloxanos, los 2-fenilotiltrimetilsiloxisilicatos.

- Como aceites volátiles siliconados, se pueden citar por ejemplo los aceites de siliconas lineales o cíclicos volátiles, en particular los que tienen una viscosidad ≤ 8 centistokes ($8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), y que tienen en particular de 2 a 7 átomos de silicio, teniendo estas siliconas que comprenden eventualmente unos grupos alquilo o alcoxi de 1 a 10 átomos de carbono. Como aceite de silicona volátil utilizable en la invención, se pueden citar en particular el octametilciclotetrasiloxano, el decametilciclopentasiloxano, el dodecametilciclohexasiloxano, el heptametilhexiltrisiloxano, el heptametiloctiltrisiloxano, el hexametildisiloxano, el octametiltrisiloxano, el decametiltetrasiloxano, el dodecametilpentasiloxano y sus mezclas.

- Se pueden citar también los aceites lineales alquiltrisiloxanos volátiles de fórmula general (I):



- en la que R representa un grupo alquilo que comprenden de 2 a 4 átomos de carbono y de los cuales uno o varios átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos por un átomo de flúor o de cloro.

Entre los aceites de fórmula general (I), se pueden citar:

- el 3-butil 1,1,1,3,5,5,5-heptametil trisiloxano,
el 3-propil 1,1,1,3,5,5,5-heptametil trisiloxano, y
el 3-etil 1,1,1,3,5,5,5-heptametil trisiloxano,
que corresponden a los aceites de fórmula (I) para los cuales R es respectivamente un grupo butilo, un grupo propilo o un grupo etilo.

MONOALCOHOL de C₁-C₃ LINEAL

- Según una forma particularmente preferida de la invención, las composiciones de la invención contienen además al menos un mono-alcohol de C₁-C₃ seleccionado entre el metanol, el etanol, el propanol o sus mezclas. Se seleccionará más particularmente el etanol.

- El o dicho monoalcohol están preferentemente presentes a concentraciones que van del 0,1 al 40% en peso, más preferentemente del 2 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición.

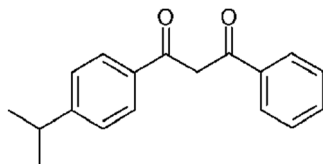
FILTROS LIPÓFILOS ADICIONALES

- Según una forma particularmente preferida de la invención, las composiciones de la invención contienen además al menos un filtro orgánico lipófilo en particular seleccionado entre los derivados del ácido para-aminobenzoico, los derivados salicílicos, los derivados cinámicos, las benzofenonas y aminobenzofenonas, los derivados antranílicos, los derivados del dibenzoilmetano, los derivados de β,β -difenilacrilato, los derivados de bencilideno alcánfor, los derivados del fenilbenzimidazol, los derivados de benzotriazol, los derivados triazina diferentes de los de fórmula (I), las bis-resorciniltriiazinas, los derivados de imidazolininas, los derivados de benzalmalonato, los derivados de 4,4-diarilbutadieno, los derivados de benzoxazol, las merocianinas y sus mezclas.

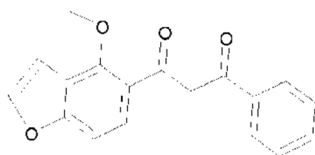
Entre los filtros UVA orgánicos lipófilos capaces de absorber los UV de 320 a 400 nm, se pueden citar

Los derivados del dibenzoilmetano:

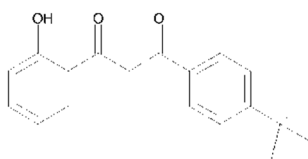
- 5 - el 4-isopropil-dibenzoilmetano, vendido bajo la denominación de "EUSOLEX 8020" por la Compañía MERCK, y que responde a la fórmula siguiente:



- 10 - el 1-(4-methoxy-1-benzofuran-5-il)-3-fenilpropano-1,3-dione, propuesto a la venta por la compañía QUEST bajo el nombre de Pongamol de fórmula:



- 15 - la 1-(4-terc-butilfenil)-3-(2-hidroxifenil)propano-1,3-diona de fórmula:



- 20 - el metoxidibenzoilmetano de butilo vendido en particular bajo el nombre comercial "PARSOL 1789" por HOFFMANN LA ROCHE.

Las aminobenzofenonas

- 25 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo vendido bajo el nombre comercial "UVINUL A +"

Los derivados antranílicos:

- 30 Anthranilato de mentilo vendido bajo el nombre comercial "NEO HELIOPAN MA" por HAARMANN y REIMER,

Los derivados de 4,4-diarilbutadieno:

1,1-dicarboxi (2,2'-dimetil-propil)-4,4-difenilbutadieno

- 35 Los preferidos son:

Metoxidibenzoilmetano de butilo

2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)-benzoato de n-hexilo

- 40 Entre los filtros UVB orgánicos lipófilos capaces de absorber los UV de 280 a 320 nm, se pueden citar

Los para-aminobenzoatos:

- 45 Etil PABA

Dihidroxiopropil de etilo PABA

Etilhexil Dimetil PABA (ESCALOL 507 de ISP)

- 50 Los derivados salicílicos:

Homosalato vendido bajo el nombre "Eusolex HMS" por Rona/EM Industries,

Etilhexil Salicilato vendido bajo el nombre "NEO HELIOPAN OS" por HAARMANN y REIMER,

5 Dipropilenglicol Salicilato vendido bajo el nombre "DIPSAL" por SCHER,

TEA Salicilato, vendido bajo el nombre "NEO HELIOPAN TS" por Haarmann y REIMER,

Los cinamatos

10 Metoxicinamato de etilhexilo vendido en particular bajo el nombre comercial "PARSOL MCX" por HOFFMANN LA ROCHE,

Isopropil Metoxi cinamato,

15 Isoamil Metoxi cinamato vendido bajo el nombre comercial "NEO HELIOPAN E 1000" por HAARMANN y REIMER,

Diisopropil Metilcinamato,

20 Cinoxato,

Gliceril Etilhexanoato Dimetoxicinnamato

Los derivados de β,β' -difenilacrilato:

25 Octocrileno, vendido en particular bajo el nombre comercial "UVINUL N539" por BASF,

Etocrileno, vendido en particular bajo el nombre comercial "UVINUL N35" por BASF,

30 Los derivados de bencilideno alcánfor:

3-Bencilideno alcanfor fabricado bajo el nombre "MEXORYL SD" por CHIMEX,

35 Metilbencilideno alcanfor vendido bajo el nombre "EUSOLEX 6300" por MERCK,

Poliacrilamidometilo Bencilideno alcanfor fabricado bajo el nombre "MEXORYL SW" por CHIMEX,

Los derivados de triazina:

40 Etilhexiltriazona vendida en particular bajo el nombre comercial "UVINUL T150" por BASF,

2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonato de dineopentilo)-s-triazina

2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonato de diisobutilo)-s- triazina,

45 2,4-bis(4'-amino benzalmalonato de dineopentil)-6-(4'-aminobenzoato de n-butilo)-s-triazina,

2,4-bis(4'-amino benzoato de n-butilo)-6-(aminopropiltrisiloxano)-s-triazina,

50 Los derivados de imidazolinaz:

Etilhexil Dimethoxibencilideno Dioxoimidazolina Propionato,

Los derivados de benzalmalonato:

55 Poliorganosiloxanos con función benzalmalonato tales como la Polisilicona-15 vendida bajo la denominación comercial "PARSOL SLX" por HOFFMANN LA ROCHE

Di-neopentil 4'-metoxibenzalmalonato,

60 Los derivados de merocianina

Octil-5-N,N-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4-pentadienoato

65 Los preferidos son:

Homosalato

Etilhexil Salicilato

5 Etilhexil Methoxycinamato

Octocryleno

Etilhexil triazona

10 2,4-bis(4'-amino benzoato de n-butilo)-6-(aminopropiltrisiloxano)-s-triazina,

Octil-5-N,N-dietilamino-2-fenilsulfonil-2,4-pentadienoato

15 Entre los filtros orgánicos lipófilos de amplio espectro capaces de absorber los UVA y los UVB, se pueden citar

Los derivados de benzofenona

20 Benzofenona-1 vendida bajo el nombre comercial "UVINUL 400" por BASF,

Benzofenona-2 vendida bajo el nombre comercial "UVINUL D50" por BASF

Benzofenona-3 u Oxibenzona, vendida bajo el nombre comercial "UVINUL M40" por BASF,

25 Benzofenona-5,

Benzofenona-6 vendida bajo el nombre comercial "Helisorb 11" por Norquay

30 Benzofenona-8 vendida bajo el nombre comercial "Spectra-Sorb UV-24" por American Cyanamid

Benzofenona-10,

Benzofenona-11,

35 Benzofenona-12,

Derivados de benzotriazol:

40 Drometrizol Trisiloxano vendido bajo el nombre "Silatrizole" por RHODIA CHIMIE

Bumetrizol vendido bajo el nombre TINOGUARD AS por CIBA-GEIGY

Los derivados bis-resorcinil triazinas

45 Bis-Etilhexiloxifenol Metoxifenil Triazina vendida bajo el nombre comercial "TINOSORB S" por CIBA GEIGY,

Los derivados de benzoxazol:

50 2,4-bis-[5-1(dimetilpropil)benzoxazol-2-il-(4-fenil)-imino]-6-(2-etilhexil)-imino-1,3,5-triazina vendido bajo el nombre de Uvasorb K2A por Sigma 3V

Los preferidos son:

55 Benzofenona-3

Drometrizol Trisiloxano

Bis-Etilhexiloxifenol Metoxifenil Triazina

60 Los filtros orgánicos lipófilos están generalmente presentes en las composiciones según la invención en proporciones que van del 0,1 al 50% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferentemente que van del 2 al 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

65 Según una forma particular de la invención, las composiciones serán transparentes y presentarán preferentemente una turbiedad inferior a 1000 NTU (Unidades de Turbidez Nefelométrica) a 25°C, preferiblemente inferior a 50 NTU a

25°C y aún más preferiblemente inferior a 15 NTU, medida con un aparato con un 2100P Turbidimeter de la compañía HACH. (a verificar)

Según una forma particularmente preferida de la invención, las composiciones presentarán un FPS superior a 10 incluso superior a 15 e incluso superior a 20.

Según una forma particularmente preferida de la invención, las composiciones presentarán un FP UVA_{PPD} superior a 5, respetan también la reglamentación, en particular europea, que dicta que la relación SPF/PPD sea inferior a 3.

10 ADITIVOS

La composición oleosa del producto de la invención puede también contener diferentes aditivos que pueden ser solubles en la fase oleosa, o estar en dispersión en dicha fase oleosa en particular seleccionados entre los colorantes lipófilos, los activos lipófilos, los disolventes orgánicos, los conservantes, los agentes insectífugos, los aceites esenciales, los perfumes, los emolientes, los propulsores.

Entre los activos cosméticos lipófilos, se pueden citar por ejemplo los antioxidantes, los agentes queratolíticos tales como los ácidos N-alkil salicílicos, por ejemplo el ácido N-octanoil-5 salicílico; las vitaminas como la vitamina E (tocoferol y derivados), la vitamina A (retinol y derivados); los suavizantes y cualquier activo lipófilo habitualmente utilizado en el cuidado de la piel o del cabello.

Por supuesto, el experto en la técnica se encargará de seleccionar el o los eventuales compuestos complementarios citados anteriormente y/o sus cantidades, de tal manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente relacionadas a las composiciones conformes a la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por la o las adiciones consideradas.

Otro objeto de la presente invención está constituido por la utilización de las composiciones según la invención tales como se han definido anteriormente como producto para el cuidado cosmético y/o de maquillaje de la piel, de las uñas, del cabello, de las pestañas, cejas y/o del cuero cabelludo, en particular como producto de cuidado, producto de protección solar.

Las composiciones cosméticas según la invención pueden ser utilizadas por ejemplo como producto de consistencia líquida de cuidado y/o de protección solar y/o de fotoprotección diaria y/o de maquillaje para la cara y/o el cuerpo y/o el cabello.

35 AGENTES COLORANTES ADICIONALES

Según otra forma particular de la invención, las composiciones de la invención pueden comprender además uno o varios agentes de coloración adicionales.

Los agentes de coloración adicionales pueden ser también seleccionados entre los colorantes directos sintéticos o naturales. Puede tratarse de colorantes orgánicos o minerales.

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

Los agentes de coloración adicionales pueden también ser seleccionados entre las materias colorantes particulares que se seleccionan preferentemente entre los pigmentos, los nácares o pigmentos interferenciales, las purpurinas.

Por pigmentos, se debe de comprender unas partículas de cualquier forma, blancas o coloreadas, minerales u orgánicas, insolubles en el medio fisiológico, destinadas a teñir la composición.

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

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

Se pueden citar también los pigmentos con efectos tales como las partículas que comprenden un sustrato orgánico o mineral, natural o sintético, por ejemplo el vidrio, las resinas acrílicas, el poliéster, el poliuretano, el polietileno tereftalato, las cerámicas o las alúminas, estando dicho sustrato recubierto o no de sustancias metálicas como el

aluminio, el oro, la plata, el platino, el cobre, el bronce, o de óxidos metálicos como el dióxido de titanio, el óxido de hierro, el óxido de cromo y sus mezclas.

En el sentido de la presente invención, la expresión "partículas interferenciales o nácares" designa cualquier partícula que posee generalmente una estructura multicapa tal que permita un efecto de color por interferencia de los rayos luminosos que difractan y difunden diferentemente según la naturaleza de las capas. Los efectos colorantes obtenidos están relacionados con la estructura laminar de estas partículas y derivan de las leyes físicas de la óptica de las capas delgadas (véase: Pearl Lustre Pigments - Physical principles, properties, applications - R. Maisch, M. Weigand. Verlag Moderne Industrie). Así, estas partículas pueden presentar unos colores que varían según el ángulo de observación y la incidencia de la luz.

En el sentido de la presente invención, una estructura multicapa entiende designar indiferentemente una estructura formada de un sustrato recubierto de una única capa o una estructura formada de un sustrato recubierto de al menos dos, incluso de varias capas consecutivas.

La estructura multicapa puede así comprender una, incluso al menos dos capas, siendo cada capa independientemente o no de la (o las) otra(s) capa(s) realizada(s) en al menos un material seleccionado del grupo constituido por los materiales siguientes: MgF_2 , CeF_3 , ZnS , $ZnSe$, Si , SiO_2 , Ge , Te , Fe_2O_3 , Pt , Va , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , S_2O_3 , SiO , HfO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , Ag , Al , Au , Cu , Rb , Ti , Ta , W , Zn , MoS_2 , criolita, aleaciones, polímeros y sus asociaciones.

Generalmente, la estructura multicapa es de naturaleza inorgánica.

Más particularmente, las partículas interferenciales consideradas según la invención pueden ser unos pigmentos interferenciales, o también unos nácares naturales o sintéticos, monocapas o multicapas, en particular formadas de un sustrato natural a base, entre otro, de mica y que está recubierta de una o varias capas de óxido metálico.

Las partículas interferenciales según la invención se caracterizan por que el 50% de la población másica tiene un diámetro (d_{50}) inferior a 40 μm , más particularmente inferior a 30 μm , en particular inferior a 20 μm , y en particular inferior a 15 μm , medido por un granulómetro láser, tal como por ejemplo el Mastersizer 2000® de Malvern o el BI90 +® de Brookhaven Instrument Corporation.

Conviene muy particularmente a la invención, los nácares de tipo mica/óxido de estaño/óxido de titanio tales como, por ejemplo los comercializados bajo las denominaciones TIMIRON SILK BLUE®, TIMIRON SILK RED®, TIMIRON SILK GREEN®, TIMIRON SILK GOLD® y TIMIRON SUPER SILK® propuestos por la compañía MERCK y los nácares mica/óxido de hierro/óxido de titanio tales como por ejemplo los FLAMENCO SATIN BLUE®, FLAMENCO SATIN RED® y FLAMENCO SATIN VIOLET® y FLAMENCO ORANGE 320C propuestos por la compañía ENGELHARD y sus mezclas.

Más precisamente, estos pigmentos pueden estar presentes en cantidades que van del 0,01 al 10% en peso y preferentemente que van del 0,1 al 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

COMPOSICIONES VAPORIZABLES

Las composiciones según la invención pueden presentarse en forma de aceite vaporizable aplicada sobre la piel o el cabello en forma de finas partículas mediante dispositivos de presurización. Los dispositivos conformes a la invención son bien conocidos por el experto en la técnica y comprenden las bombas no-aerosoles o "atomizadores", los recipientes aerosoles que comprenden un propulsor así como las bombas aerosoles que utilizan aire comprimido como propulsor. Estos últimos son descritos en las patentes US 4.077.441 y US 4.850.517 (que pertenecen íntegramente al contenido de la descripción).

Estas composiciones pueden estar también impregnadas sobre soportes de tipo toallita húmeda, o pueden estar envasadas como lociones en frasco con un reductor.

Las composiciones envasadas en aerosol conformes a la invención contienen en general unos agentes propulsores convencionales tales como por ejemplo los compuestos hidrofluorados, el diclorodifluorometano, el difluoroetano, el dimetiléter, el isobutano, el n-butano, el propano, el triclorofluorometano. Están presentes preferentemente en cantidades que van del 15 al 50% en peso con respecto al peso total de la composición.

Se darán a continuación unos ejemplos concretos, pero de ninguna manera limitativos, que ilustran la invención.

Ejemplo 1 FPS vivo = 57,3 y FP UVA_{PPD} vivo = 20,9 (5 sujetos)

Ingredientes	Cantidades % en peso
Fase A	

ETILONEDIAMINA/COPOLÍMERO DILINOLEATO DE DÍMERO DE ESTEARILO (UNICLEAR 100 VG - ARIZONA CHEMICAL)	6,0
TRIGLICÉRIDO CAPRÍLICO/CÁPRICO (60/40) (MIRITOL 318- COGNIS)	33,0
METOXIDIBENZOILMETANO DE BUTILO	5,0
ETILHEXIL TRIAZONA	5,0
OCTOCRILENO	5,0
ETILHEXIL SALICILATO	5,0
DROMETRIZOL TRISILOXANO	1,0
DIETILHEXIL BUTAMIDO TRIAZONA (UVASORB HEB - SIGMA 3V)	3,0
ALQUIL C12-15 BENZOATO (TEGOSOFT TN de EVONIK GOLDSCHMIDT)	13,0
OCTIL-2-DODECANOL	csp 100
Fase B	
ETANOL	8,0
PERFUME	0,3

El modo de realización es el siguiente:

- 5 Se prepara la fase A mezclando las materias primas y se calienta a 90-95°C bajo agitación hasta la solubilización total de las materias primas. Se enfría a 25°C bajo agitación. Se incorpora después la fase B a 25°C bajo agitación hasta la perfecta homogeneización. Se evalúa para cada una de las composiciones

10 (1) el FPS *in vivo* sobre 5 sujetos según el método internacional publicado por Colipa / CTFA SA / JCIA (mayo de 2006);

(2) el FP UVA_{PPD} sobre 5 sujetos según las recomendaciones de JCIA (versión del 15/11/1995).

Ejemplos 2 y 3

- 15 Se realizan las formulaciones 2 y 3 según el mismo modo de realización y se evalúa para cada una de las composiciones el FPS *in vitro*. Se mide el FPS medio de cada formulación según el método de evaluación del factor de protección utilizado y es el método *in vitro* descrito por B. L. DIFFEY *et al.* en J. Soc. Cosmet. Chem. 40-127-133 (1989), que consiste en determinar los factores de protección monocromáticos cada 5 nm en un intervalo de longitudes de ondas de 290 a 400nm, y calcular, a partir de estos, el factor de protección solar según una ecuación
- 20 matemática dada. Cada composición ensayada se aplica sobre unas placas de cuarzo + Transpore® con 5 placas por ensayo y 4 mediciones por placa. El aparato espectrofotómetro utilizado es Labsphere UV 1000S.

Ingredientes	Ej. 2 % en peso	Ej 3 (fuera de la invención) % en peso
ETILONEDIAMINA/COPOLÓMERO DILINOLEATO DE DÍMERO DE ESTEARILO (UNICLEAR 100 VG - ARIZONA CHEMICAL)	6,0	-
TRIGLICÉRIDO CAPRÍLICO/CÁPRICO (60/40) (MIRITOL 318- COGNIS)	33,0	33,0
METOXIDIBENZOILMETANO DE BUTILO	3,5	3,5
OCTOCRILENO	5,0	5,0
ETILHEXIL SALICILATO	5,0	5,0
DROMETRIZOL TRISILOXANO	1,0	1,0
DIETILHEXIL BUTAMIDO TRIAZONA	3,0	3,0
ALQUILO C12-15 BENZOATO (TEGOSOFT TN de EVONIK GOLDSCHMIDT)	13,0	13,0
ETANOL	3,0	3,0
OCTIL-2-DODECANOL	csp 100	csp 100
FPS <i>IN VITRO</i>	100,6	36,2

- 25 Estos resultados muestran claramente que la adición de un agente reológico espesante de fase grasa conduce a un fuerte aumento del FPS.

Ejemplos 4 a 6

- 30 Se realizan las formulaciones 4 a 6 según el mismo modo de realización y se evalúa para cada una de las composiciones el flujo según el protocolo siguiente:

Se realizan unas mediciones a 25°C sobre un aparato Haake RS600 provisto de una geometría cono plano de titanio arenoso de 600mm 2 grado. Las mediciones se realizan en flujo a tensión impuesta, de 0,1 Pa a 100 Pa. La

evaluación del flujo se basa en las tensiones límites que corresponden a la ruptura de pendiente sobre las curvas de deformación en función de la tensión.

- 5 Se han construido estas composiciones a partir del ejemplo 6 sustituyendo todo o parte del filtro Etilhexil Triazona por la dietilhexil butamido triazona, teniendo estos dos filtros unas propiedades filtrantes equivalentes.

Ingredientes	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6 (fuera de la invención)
ETILONEDIAMINA/COPOLÍMERO DILINOLEATO DE DÍMERO DE ESTEARILO (UNICLEAR 100 VG - ARIZONA CHEMICAL)	6,0	6,0	6,0
TRIGLICÉRIDO CAPRÍLICO/CÁPRICO (60/40) (MIRITOL 318- COGNIS)	33,0	33,0	33,0
METOXIDIBENZOILMETANO DE BUTILO	3,5	3,5	3,5
OCTOCRILENO	5,0	5,0	5,0
ETILHEXIL SALICILATO	5,0	5,0	5,0
DROMETRIZOL TRISILOXANO	1,0	1,0	1,0
ETILHEXIL TRIAZONA	-	3,0	6,0
DIETILHEXIL BUTAMIDO TRIAZONA	6,0	3,0	-
ALQUIL C12-15 BENZOATO (TEGOSOFT TN de EVONIK GOLDSCHMIDT)	13,0	13,0	13,0
ETANOL	5,0	5,0	5,0
OCTIL-2-DODECANOL	csp 100	csp 100	csp 100
Observación del flujo	Buen flujo	Flujo medio	Flujo débil

- 10 Estos resultados muestran claramente que, conservando el poder filtrante de la composición (sustitución de la Etilhexil Triazona por la Dietilhexil Butamido Triazona), el uso de Dietilhexil Butamido Triazona en lugar de otro filtro triazona ha mejorado las propiedades de uso de la composición, en particular su capacidad para fluir.

Otros ejemplos según la invención realizados con el modo de realización siguiente que utilizan diferentes agentes reológicos gelificantes aceites son dados a continuación a título ilustrativo de la invención:

Ingredientes	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
ETILONEDIAMINA/COPOLÍMERO DILINOLEATO DE DÍMERO HIDROGENADO BIS-DI-ALQUIL C14-18 AMIDA (UNICLEAR A200V - ARIZONA CHEMICAL)	6,0	-	-
CERA SINTÉTICA (CIREBELLE 303 - SASOL)	-	6,0	-
POLI ALQUIL C10-30 ACRILATO (INTELIMER IPA 13-6 - AIR PRODUCTS)	-	-	5,0
TRIGLICÉRIDO CAPRÍLICO/CÁPRICO (60/40) (MIRITOL 318- COGNIS)	33,0	33,0	33,0
METOXIDIBENZOILMETANO DE BUTILO	3,5	3,5	3,5
OCTOCRILENO	5,0	5,0	5,0
ETILHEXIL SALICILATO	5,0	5,0	5,0
DROMETRIZOL TRISILOXANO	1,0	1,0	1,0
DIETILHEXIL BUTAMIDO TRIAZONA	5,0	5,0	5,0
ALQUIL C12-15 BENZOATO (TEGOSOFT TN de EVONIK GOLDSCHMIDT)	13,0	13,0	13,0
ETANOL	5,0	5,0	5,0
OCTIL-2-DODECANOL	csp 100	csp 100	csp 100

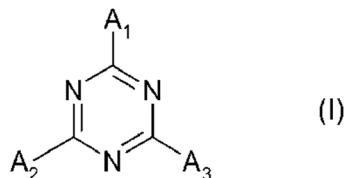
15

REIVINDICACIONES

1. Composición anhidra fluida que comprende en un medio cosméticamente aceptable:

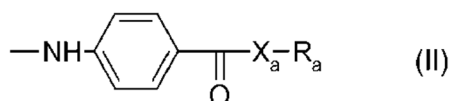
5 a) al menos una fase oleosa, y

b) al menos un filtro UV triazina de fórmula (I) siguiente:

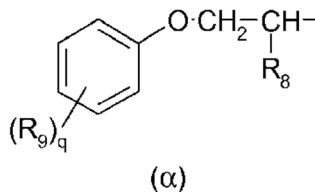


10

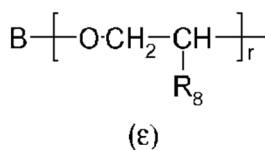
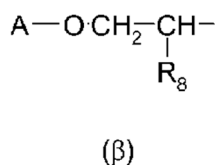
en la que los radicales A_1 , A_2 y A_3 , idénticos o diferentes designa un grupo de fórmula (II) siguiente:



15 - uno o dos grupos $X_a\text{—R}_a$ representan el radical —NH—R_a con R_a seleccionado entre: un radical alquilo lineal o ramificado de $C_1\text{—C}_{18}$, un radical cicloalquilo de $C_5\text{—C}_{12}$ eventualmente sustituido con uno o varios radicales alquilos de $C_1\text{—C}_4$; un radical de fórmula (α), (β) o (ϵ) siguientes:



20



25 en las que:

- R_8 es el hidrógeno o un radical alquilo de $C_1\text{—C}_4$ preferentemente metilo;

- R_9 es alquilo de $C_1\text{—C}_4$ y preferentemente metilo;

30

- q es un número entero de 0 a 3;

- r es un número entero de 1 a 10;

35

- A es un radical alquilo de $C_4\text{—C}_8$ o un radical cicloalquilo de $C_5\text{—C}_8$;

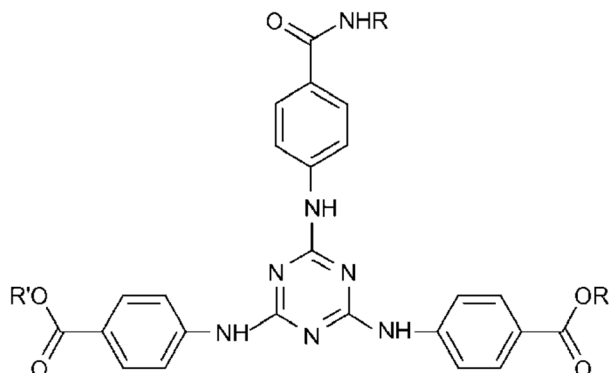
- B es un radical alquilo de $C_1\text{—C}_4$;

40

- siendo el o los dos otros $X_a\text{—R}_a$ el radical —O—R_a con R_a , idénticos o diferentes seleccionados entre: el hidrógeno; un metal alcalino; un radical amonio eventualmente sustituido por uno o varios radicales alquilos o hidroxialquilos; un radical alquilo lineal o ramificado de $C_1\text{—C}_{18}$, un radical cicloalquilo de $C_5\text{—C}_{12}$ eventualmente sustituido por uno o varios radicales alquilos de $C_1\text{—C}_4$; un radical de fórmula (α), (β) o (ϵ) tales como se han definido anteriormente;

c) al menos un agente reológico espesante o gelificante de fase oleosa.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto de fórmula (I) es la 2-[(p-(tertiobutilamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-etilhexil-1'-oxycarbonil)anilino)-1,3,5-triazina] o "Dietilhexil Butamido Triazona" que responde a la fórmula siguiente:



en la que R' designa un radical etil-2 hexilo y R designa un radical terc-butilo.

3. Composición según la reivindicación 1 o 2, en la que el compuesto triazina de fórmula (I) está presente en proporciones que van del 0,1 al 10% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferentemente que va del 1 al 6% en peso con respecto al peso total de la composición.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agente reológico está presente en cantidades que van del 0,1% al 10%, más preferiblemente del 1% al 7%, y aún más preferiblemente del 4% al 7% con respecto al peso total de la composición.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el agente reológico se selecciona entre:

(1) los polímeros cristalinos en particular los polímeros semi-cristalinos,

(2) los ésteres de dextrina y de ácido graso,

(3) los polisacáridos modificados hidrófobos,

(4) los copolímeros de olefinas cristalinos

(5) los policondensados cristalinos;

(6) los agentes estructurantes lipófilos minerales, como las arcillas lipófilas y las sílices hidrófobas, como la sílice pirogenada tratada hidrófoba,

(7) los polímeros de tipo poliamida lipófilos,

(8) las poliureas y los poliuretanos lipófilos,

(9) los polímeros siliconados que comprenden llegado el caso al menos una unidad hidrocarbonada que comprende dos grupos capaces de establecer unas interacciones hidrógenas seleccionados entre los grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamato, urea, uretano, tiourea, oxamido, guanidino, biguanidino y sus combinaciones, preferentemente unos grupos amidas,

(10) los organogeladores;

(11) los polímeros bloques;

(12) los elastómeros de silicona;

(13) los agentes cristales líquidos colestéricos;

(14) las ceras;

y sus mezclas.

6. Composición según la reivindicación 5, en la que el agente reológico espesante o gelificante de fase oleosa se selecciona entre:

(i) los polímeros semi-cristalinos en particular los polímeros semi-cristalinos procedente de un monómero de cadena cristalizable seleccionado entre los (met)acrilatos de alquilo saturados de C_{14} a C_{22} y más particularmente los poli(acrilato de estearilo) o los poli(acrilato de behenilo).

(ii) los policondensados poliamidas lipófilos

(iii) las ceras.

7. Composición según la reivindicación 6, en la que el agente reológico espesante o gelificante de fase oleosa es un policondensado poliamida lipófilo

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la fase oleosa representa una cantidad del 30 al 99,8% en peso y preferentemente del 40 al 90% en peso con respecto al peso total de la composición.

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprenden además al menos un mono-alcohol de C_1 - C_3 en particular el etanol.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprenden además al menos un filtro orgánico lipófilo adicional.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el o los filtros orgánicos lipófilos se seleccionan entre los derivados del ácido para-aminobenzoico, los derivados salicílicos, los derivados cinámicos, las benzofenonas y aminobenzofenonas, los derivados antranílicos, los derivados del dibenzoilmetano, los derivados de β,β -difenilacrilato, los derivados de bencilideno alcanfor, los derivados del fenil benzimidazol, los derivados de benzotriazol, los derivados triazina diferentes de los de fórmula (I), las bis-resorcinil triazinas, los derivados de imidazolininas, los derivados de benzalmalonato, los derivados de 4,4-diarilbutadieno, los derivados de benzoxazol, las merocianinas y sus mezclas.

12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que es transparente y presenta una turbiedad inferior a 1000 NTU a 25°C, preferentemente inferior a 50 NTU a 25°C y aún más preferiblemente inferior a 15 NTU.

13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que presenta un FPS superior a 10, incluso superior a 20 e incluso superior a 30.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que presente un FP UVA_{PPD} superior a 5, incluso superior a 7 e incluso superior a 10 y/o una relación SPF /PPD inferior a 3.

15. Composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, como producto para el cuidado cosmético y/o el maquillaje y/o de la piel, de las uñas, del cabello, de las pestañas, cejas y/o del cuero cabelludo.