

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 640**

51 Int. Cl.:

A61K 8/891 (2006.01)

A61Q 1/00 (2006.01)

A61K 8/892 (2006.01)

A61K 8/894 (2006.01)

A61Q 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2005** **E 05290625 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017** **EP 1579845**

54 Título: **Composición cosmética que comprende un elastómero de silicona poliglicerolado**

30 Prioridad:

22.03.2004 US 554929 P

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

22.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KANJI, MOHAMED;
LU, SHAOXIANG y
PATEL, DHAVAL**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 633 640 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición cosmética que comprende un elastómero de silicona poliglicerolado

5 Antecedentes de la invención

[0001] Las composiciones cosméticas que comprenden aceites de silicona están adquiriendo bastante popularidad debido a sus características de sensación y aplicación. Sin embargo, la incorporación de aceites de silicona, ya sean volátiles o no, es difícil. Frecuentemente, tales composiciones tienden a ser inestables. Se han
 10 hecho intentos de usar emulsionantes de silicona alcoxilada en composiciones cosméticas como se ejemplifica en la patente de EEUU N°: 5.362.482 con el objetivo de estabilizar emulsiones de silicona, o elastómeros de siloxano reticulados tal como en la patente de EEUU N°: 5.599.533. Las emulsiones de silicona proporcionan composiciones cosméticas mejoradas con una sensación acolchada, suave y sedosa tras la aplicación. Generalmente, las emulsiones de agua en aceite con un nivel alto de fase dispersada no proporcionan una
 15 sensación buena durante la aplicación y su estabilidad es cuestionable. Las cremas, demasiado frecuentemente, son pesadas y se sienten grasas.

Resumen de la invención

[0002] La presente invención se refiere a una composición cosmética que comprende un elastómero de silicona poliglicerolado para su aplicación sobre materiales queratinosos tales como la piel, los labios, las pestañas, la
 20 cejas, las uñas o el pelo. La composición se destina más particularmente a la aplicación en la piel o los labios.

[0003] La composición según la invención puede ser una composición de maquillaje o una composición de cuidado para los materiales queratinosos, en particular para la piel y los labios.

[0004] La composición de maquillaje puede ser un producto de maquillaje de labios (lápiz de labios, brillo de labios), una base, una sombra de ojos, un colorete, un producto corrector, un delineador de ojos, un producto de
 30 maquillaje corporal, una máscara de pestañas, un esmalte de uñas o un producto de maquillaje capilar.

[0005] La composición de cuidado puede ser un producto de cuidado para el cuerpo y la piel de la cara, especialmente un producto antisolar o un producto de coloración de la piel (tal como un producto de autobronceado). La composición también puede ser un producto de cuidado del cabello, especialmente para
 35 mantener el peinado o para modelar el pelo.

[0006] El objetivo de la presente invención es el de proporcionar nuevas vías de formulación de productos cosméticos.

[0007] La presente invención se dirige de este modo a una composición que comprende:

- a) al menos un medio aceptable cosméticamente;
- b) al menos un elastómero de silicona poliglicerolado;
- c) al menos un elastómero de silicona polioxialquilenado reticulada diferente del elastómero de silicona poliglicerolado reticulada.

[0008] La presente invención se dirige también a un proceso para tratar un material queratinoso que implica la puesta en contacto del material queratinoso con la composición descrita anteriormente.

Descripción detallada de la invención

[0009] Excepto en los ejemplos operativos, o a menos que se indique de otro modo, todos los números que expresan cantidades de ingredientes y/o condiciones de reacción, se deben entender como modificados en todos los casos mediante el término "aproximadamente".

[0010] El término "medio cosméticamente aceptable" se refiere a un medio que es compatible con los materiales queratinosos humanos.

Elastómero de silicona poliglicerolado:

[0011] El elastómero de silicona poliglicerolado presente en la composición según la invención es un organopolisiloxano elastomérico reticulado que se puede obtener por una reacción de adición por reticulación de diorganopolisiloxano que contiene al menos un átomo de hidrógeno enlazado a silicona y de compuestos poliglicerolados que contiene grupos etilénicamente insaturados, especialmente en presencia de un catalizador de platino.

[0012] Preferiblemente, el organopolisiloxano elastomérico reticulado se obtiene por una reacción de adición por reticulación (A) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos hidrógenos cada uno enlazado a una silicona, y (B) de compuestos glicerolados que contienen al menos dos grupos etilénicamente insaturados, especialmente en presencia (C) de un catalizador de platino.

[0013] En particular, el organopolisiloxano se puede obtener por reacción de un compuesto poliglicerolado que contiene grupos terminales dimetilvinilsiloxi y metilhidrogenopolisiloxano que contiene grupos terminales trimetilsiloxi, en presencia de un catalizador de platino.

[0014] El compuesto (A) es el reactivo de base para la formación de organopolisiloxano elastomérico y la reticulación se realiza por una reacción de adición del compuesto (A) con el compuesto (B) en presencia del catalizador (C).

[0015] El compuesto (A) es en particular un organopolisiloxano que contiene al menos 2 átomos de hidrógeno enlazados a diferentes átomos de silicona en cada molécula.

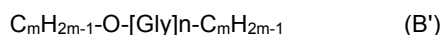
[0016] El compuesto (A) puede tener cualquier estructura molecular, en particular una cadena lineal o estructura de cadena ramificada o una estructura cíclica.

[0017] El compuesto (A) puede tener una viscosidad a 25°C que varía de 1 a 50.000 centistokes, especialmente para tener buena mezclabilidad con el compuesto (B).

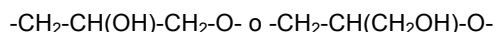
[0018] Los grupos orgánicos enlazados a átomos de silicona del compuesto (A) pueden ser grupos alquilo que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, tal como metil, etil, propil, butil, octil, decil, dodecil (o lauril), miristil, cetil o estearil; grupos alquilo sustituido tales como 2-feniletil, 2-fenilpropil o 3,3,3-trifluoropropil; grupos arilo tales como fenil, toli o xilil; grupos arilo sustituido tales como feniletil; y grupos hidrocarbonados monovalentes sustituidos tales como un grupo epoxi, un grupo éster de carboxilato o un grupo mercapto. Dicho grupo orgánico se elige preferiblemente de grupos metil, fenil y lauril.

[0019] El compuesto (A) se puede elegir entonces de metilhidrogenopolisiloxanos que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros cíclicos de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano, o copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano-laurilmetilsiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi.

[0020] El compuesto (B) puede ser un compuesto poliglicerolado que se corresponde con la fórmula (B') siguiente:



donde m es un número entero que varía de 2 a 6, n es un número entero que varía de 2 a 200, preferiblemente que varía de 2 a 100, preferiblemente que varía de 2 a 50, preferiblemente n varía de 2 a 20, preferiblemente varía de 2 a 10 y preferiblemente varía de 2 a 5, y en particular igual a 3; Gly denota:



[0021] Ventajosamente, la suma del número de grupos etilénicos por molécula de compuesto (B) y del número de átomos de hidrógeno enlazados a átomos de silicona por molécula de compuesto (A) es al menos 4.

[0022] Resulta ventajoso que el compuesto (A) se añada en una cantidad de modo que la proporción molar entre la cantidad total de átomos de hidrógeno enlazados a átomos de silicona en el compuesto (A) y la cantidad total de todos los grupos etilénicamente insaturados en el compuesto (B) esté dentro de la escala de 1/1 a 20/1.

[0023] El compuesto (C) es el catalizador de reacción por reticulación, y es especialmente ácido cloroplatínico, complejos de ácido cloroplatínico-olefina, complejos de ácido cloroplatínico-alquensiloxano, complejos de ácido cloroplatínico-dicetona, platino negro y platino en un soporte.

[0024] El catalizador (C) se añade preferiblemente de 0,1 a 1.000 partes en peso, mejor aún de 1 a 100 partes en peso, como metal de platino limpio por 1.000 partes en peso de la cantidad total de los compuestos (A) y (B).

[0025] El elastómero de silicona poliglicerolado se puede transportar en forma de gel en al menos un aceite hidrocarbonado y/o un aceite de silicona. En estos geles, el elastómero poliglicerolado está frecuentemente en forma de partículas no esféricas.

[0026] Los elastómeros de silicona poliglicerolada que se pueden utilizar incluyen los vendidos bajo los nombres "KSG-710", "KSG-810", "KSG-820", "KSG-830" y "KSG-840" por la empresa Shin-Etsu.

[0027] El elastómero de silicona poliglicerolado puede estar presente en la composición de la presente invención en una cantidad de 0,1 % a 50% en peso, preferiblemente de 0,1 % a 40% en peso, preferiblemente de 0,5% a 30% en peso, más preferiblemente de 0,5% a 20% en peso e incluso más preferiblemente de 1% a 10% en peso basado en el peso de la composición.

Elastómero de silicona emulsionante adicional:

[0028] La composición según la invención comprende un elastómero de silicona emulsionante adicional diferente del elastómero de silicona poliglicerolado anteriormente descrito.

[0029] El término "elastómero de silicona emulsionante" se refiere a un elastómero de silicona que comprende al menos una cadena hidrofílica además de una cadena poliglicerolada como se ha descrito anteriormente.

[0030] En particular, el elastómero de silicona emulsionante adicional se puede elegir de elastómeros de silicona polioxialquilenados.

[0031] El elastómero de silicona polioxialquilenado es un organopolisiloxano reticulado que se puede obtener por una reacción de adición por reticulación de diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno enlazado a silicona y de un polioxialquileno que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados.

[0032] Preferiblemente, el organopolisiloxano reticulado polioxialquilenado se obtiene por una reacción de adición por reticulación (A1) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos hidrógenos cada uno enlazado a una silicona, y (B1) de polioxialquileno que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados, especialmente en presencia (C1) de un catalizador de platino, como se describe, por ejemplo, en las patentes US 5.236.986 y US 5.412.004.

[0033] En particular, el organopolisiloxano se puede obtener por reacción de polioxialquileno (especialmente polioxietileno y/o polioxipropileno) conteniendo grupos terminales dimetilvinilsiloxi y metilhidrogenopolisiloxano conteniendo grupos terminales trimetilsiloxi, en presencia de un catalizador de platino.

[0034] Los grupos orgánicos enlazados a átomos de silicona del compuesto (A1) pueden ser grupos alquilo que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, tal como metil, etil, propil, butil, octil, decil, dodecil (o lauril), miristil, cetil o estearil; grupos alquilo sustituidos tales como 2-feniletil, 2-fenilpropil o 3,3,3-trifluoropropil; grupos arilo tales como fenil, toliil o xilil; grupos arilo sustituido tales como feniletil; y grupos hidrocarbonados monovalentes sustituidos tales como un grupo epoxi, un grupo éster de carboxilato o un grupo mercapto.

[0035] El compuesto (A) se puede elegir entonces de metilhidrogenopolisiloxanos que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros cíclicos de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano, o copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano-laurilmetilsiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi.

[0036] El compuesto (C) es el catalizador de reacción por reticulación, y es especialmente ácido cloroplatínico, complejos de ácido cloroplatínico-olefina, complejos de ácido cloroplatínico-alqueniilsiloxano, complejos de ácido cloroplatínico-dicetona, platino negro y platino en un soporte.

[0037] Ventajosamente, los elastómeros de silicona polioxialquilenados se pueden formar a partir de compuestos de divinilo, en particular polioxialquilenos que contienen al menos dos grupos vinilo, reaccionando con enlaces Si-H de un polisiloxano.

[0038] Los elastómeros de silicona polioxialquilenados se pueden transportar en forma de gel que consiste en un organopolisiloxano elastomérico incluido en al menos un aceite hidrocarbonado y/o un aceite de silicona. En estos geles, las partículas de organopolisiloxano son frecuentemente partículas no esféricas.

[0039] Elastómeros polioxialquilenados se describen especialmente en las patentes US 5.236.986, US 5.412.004, US 5.837.793 y US 5.811.487.

[0040] Los elastómeros de silicona polioxialquilenados que se pueden utilizar incluyen los vendidos bajo los nombres "KSG-21", "KSG-20", "KSG-30", "KSG-31", "KSG-32", "KSG-33", "KSG-210", "KSG-310", "KSG-320", "KSG-330", "KSG-340" y "X-226146" por la empresa Shin-Etsu, o "DC9010" y "DC9011" por la empresa Dow Corning.

[0041] El elastómero de silicona emulsionante adicional puede estar presente en la composición en una cantidad de 0,1 % a 50% en peso, preferiblemente de 0,1 % a 40% en peso, preferiblemente de 0,5% a 30% en peso, más preferiblemente de 0,5% a 20% en peso e incluso más preferiblemente de 1% a 10% en peso basado en el peso de la composición.

Elastómero de silicona esférico no emulsionante:

[0042] La composición según la invención puede comprender un elastómero de silicona esférico no emulsionante.

[0043] El término "no emulsionante" define elastómeros que no contienen una cadena hidrofílica, tales como polioxialquileo o unidades poligliceroladas.

[0044] El elastómero de silicona esférico no emulsionante es un organopolisiloxano reticulado elastomérico que se puede obtener por una reacción de adición por reticulación de diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno enlazado a silicona y de diorganopolisiloxano que contiene grupos etilénicamente insaturados enlazados a silicona, especialmente en presencia de un catalizador de platino; o por reacción de acoplamiento de reticulación de deshidrogenación entre un diorganopolisiloxano que contiene grupos terminales hidroxilo y un diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno enlazado a silicona, especialmente en presencia de un compuesto de organoestaño; o por una reacción de acoplamiento de reticulación de un diorganopolisiloxano que contiene grupos terminales hidroxilo y de un organopolisilano hidrolizable; o por reticulación térmica de organopolisiloxano, especialmente en presencia de un catalizador de organoperóxido; o por reticulación de organopolisiloxano vía radiación de alta energía tal como rayos gamma, rayos ultravioleta o un haz de electrones.

[0045] Preferiblemente, el organopolisiloxano reticulado elastomérico se obtiene por una reacción de adición por reticulación (A2) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos hidrógenos cada uno enlazado a una silicona, y (B2) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados enlazados a silicona, especialmente en presencia (C2) de un catalizador de platino, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente EP0295886A.

[0046] En particular, el organopolisiloxano se puede obtener por reacción de dimetilpolisiloxano que contiene grupos terminales dimetilvinilsiloxi y de metilhidrogenopolisiloxano que contiene grupos terminales trimetilsiloxi, en presencia de un catalizador de platino.

[0047] El compuesto (A2) es el reactivo de base para la formación de organopolisiloxano elastomérico, y la reticulación se realiza por una reacción de adición del compuesto (A2) con el compuesto (B2) en presencia de un catalizador (C2).

[0048] El compuesto (A2) es ventajosamente un diorganopolisiloxano que contiene al menos dos grupos alqueno inferiores (por ejemplo C2-C4); el grupo alqueno inferior se pueden elegir de grupos vinilo, alilo y propenilo. Estos grupos alqueno inferiores se pueden situar en cualquier posición de la molécula de organopolisiloxano, pero se localizan preferiblemente en las extremidades de la molécula de organopolisiloxano. El organopolisiloxano (A2) puede tener una estructura de cadena ramificada, cadena lineal, cíclica o de red, pero la estructura de cadena lineal se prefiere. El compuesto (A2) puede tener una viscosidad que varía del estado líquido al estado gomoso. Preferiblemente, el compuesto (A2) tiene una viscosidad de al menos 100 centistokes a 25°C.

[0049] Los organopolisiloxanos (A2) se pueden elegir de metilvinilsiloxanos, copolímeros de metilvinilsiloxano-dimetilsiloxano, dimetilpolisiloxanos que contienen grupos terminales dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilfenilsiloxano que contienen grupos terminales dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-difenilsiloxano-metilvinilsiloxano que contienen grupos terminales dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilvinilsiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilfenilsiloxano-metilvinilsiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, metil(3,3,3-trifluoropropil)polisiloxanos que contiene grupos terminales dimetilvinilsiloxi, y copolímeros dimetilsiloxano-metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano que contienen grupos terminales dimetilvinilsiloxi.

[0050] El compuesto (B2) es en particular un organopolisiloxano que contiene al menos 2 hidrógenos enlazados a silicona en cada molécula y de este modo es el agente reticulante para el compuesto (A2).

[0051] Ventajosamente, la suma del número de grupos etilénicos por molécula de compuesto (A2) y el número de átomos de hidrógeno enlazados a silicona por molécula de compuesto (B2) es al menos 4.

[0052] El compuesto (B2) puede tener cualquier estructura molecular, especialmente estructura de cadena lineal o de cadena ramificada, o estructura cíclica.

[0053] El compuesto (B2) puede tener una viscosidad a 25°C que varía de 1 a 50.000 centistokes, especialmente para tener buena mezclabilidad con el compuesto (A).

[0054] Resulta ventajoso que el compuesto (B2) se añada en una cantidad de manera que la proporción molar entre la cantidad total de átomos de hidrógeno enlazados a silicona en el compuesto (B2) y la cantidad total de todos los grupos etilénicamente insaturados en el compuesto (A2) esté dentro de la escala de 1/1 a 20/1.

[0055] El compuesto (B2) se puede elegir de metilhidrogenopolisiloxanos que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, y copolímeros cíclicos de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano.

[0056] El compuesto (C2) es el catalizador de reacción por reticulación, y es especialmente ácido cloroplatínico, complejos de ácido cloroplatínico-olefina, complejos de ácido cloroplatínico-alqueniilsiloxano, complejos de ácido cloroplatínico-dicetona, platino negro y platino en un soporte.

[0057] El catalizador (C2) se añade preferiblemente de 0,1 a 1.000 partes en peso, mejor aún de 1 a 100 partes en peso, como metal de platino limpio por 1.000 partes en peso de la cantidad total de compuestos (A2) y (B2).

[0058] Otros grupos orgánicos se pueden enlazar a la silicona en los organopolisiloxanos (A2) y (B2) anteriormente descritos, por ejemplo grupos alquilo tales como metil, etil, propil, butil u octil; grupos alquilo sustituido tales como 2-feniletíl, 2-fenilpropil o 3,3,3-trifluoropropil; grupos arilo tales como fenil, toli o xilil; grupos arilo sustituido tales como feniletilo; y grupos hidrocarbonados monovalentes sustituidos tales como un grupo epoxi, un grupo éster de carboxilato o un grupo mercapto.

[0059] Las partículas de organopolisiloxano reticulado elastomérico se pueden transportar en forma de gel consistente en un organopolisiloxano elastomérico incluido en al menos un aceite hidrocarbonado y/o un aceite de silicona. En estos geles, las partículas de organopolisiloxano son frecuentemente partículas no esféricas. Las partículas de organopolisiloxano reticulado elastomérico también pueden ser en polvo, especialmente en forma de polvo esférico.

[0060] Elastómeros de silicona esféricos no emulsionante son especialmente descritos en las solicitudes de patente JP61-194009 A, EP0242219 A, EP0285886 A y EP0765656 A.

[0061] Elastómeros de silicona esféricos no emulsionante que se pueden utilizar incluyen los vendidos bajo los nombres "DC 9040", "DC 9041", "DC 9509", "DC 9505" y "DC 9506" por la empresa Dow Corning.

[0062] El elastómero de silicona esférico no emulsionante puede también estar en forma de polvo de organopolisiloxano reticulado elastomérico recubierto con resina de silicona, especialmente con resina de silsesquioxano, como se describe, por ejemplo, en la patente US 5.538.793. Estos elastómeros se venden bajo los nombres "KSP-100", "KSP-101", "KSP-102", "KSP-103", "KSP-104" y "KSP-105" por la empresa Shin-Etsu.

[0063] Otros organopolisiloxanos reticulados elastoméricos en forma de polvos esféricos pueden ser polvos de silicona híbrida funcionalizados con grupos fluoroalquilo, vendidos especialmente bajo el nombre "KSP-200" por la empresa Shin-Etsu; polvos de silicona híbrida funcionalizados con grupos fenilo, vendidos especialmente bajo el nombre "KSP-300" por la empresa Shin-Etsu.

[0064] El elastómero de silicona esférico no emulsionante puede estar presente en la composición en una cantidad de 0,1 % a 95% en peso, preferiblemente de 0,5% a 75% en peso y preferiblemente de 1% a 50% en peso, más preferiblemente de 1 % a 40% en peso y más preferiblemente de 1% a 30% en peso, basado en el peso de la composición.

Hidratante:

[0065] La composición según la invención puede comprender un hidratante, en particular un hidratante que es miscible en agua a 25°C.

[0066] El hidratante puede especialmente ser un alcohol polihídrico elegido en particular de polioles especialmente conteniendo de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente conteniendo de 2 a 10 átomos de carbono y preferiblemente conteniendo de 2 a 6 átomos de carbono. El hidratante se puede elegir, por ejemplo, de glicerol, propilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol, hexilenglicol, dipropilenglicol, dietilenglicol, sorbitol, hidroxipropil sorbitol y 1,2,6-hexanotriol; éteres de glicol (especialmente conteniendo de 3 a 16 átomos de carbono) tal como mono-, di- o tripropilenglicol (C1-C4)alquil éteres y mono-, di- o trietilenglicol (C1-C4)alquil éteres; y sus mezclas derivadas.

[0067] El hidratante puede estar presente en la composición de la presente invención en una cantidad de 1% a 60% en peso, preferiblemente de 2% a 40% en peso y preferiblemente de 3% a 20% en peso, basado en el peso de la composición.

Polímeros filmógenos:

[0068] El término "polímero filmógeno", en general, se refiere a un polímero capaz de formar, por sí mismo o en presencia de un agente filmógeno auxiliar, una película continua que se adhiere a un soporte, especialmente a materiales queratínicos, y preferiblemente una película cohesiva, y mejor aún una película cuyas propiedades de cohesión y mecánicas don de manera que dicha película se puede aislar de dicho soporte.

[0069] En una forma de realización, el polímero orgánico filmógeno es al menos un polimérico elegido del grupo que comprende:

- polímeros filmógenos que son solubles en un medio líquido orgánico, en particular polímeros liposolubles, cuando el medio líquido orgánico comprende al menos un aceite;
- polímeros filmógenos que son dispersables en un medio solvente orgánico, en particular polímeros en forma de dispersiones no acuosas de partículas poliméricas, preferiblemente dispersiones en aceites de silicona o en aceites hidrocarbonados; en una forma de realización, las dispersiones poliméricas no acuosas comprenden partículas poliméricas estabilizadas en su superficie con al menos un estabilizador;
- polímeros filmógenos en forma de dispersiones acuosas de partículas poliméricas, frecuentemente conocidas como "celosías"; en este caso, la composición comprende una fase acuosa;
- polímeros filmógenos hidrosolubles; en este caso, la composición comprende una fase acuosa.

[0070] Entre los polímeros filmógenos que se pueden utilizar en la composición de la presente invención, cabe mencionar los polímeros sintéticos, de tipo radical libre o de tipo policondensado, los polímeros de origen natural y sus mezclas derivadas. Polímeros filmógenos que se pueden mencionar en particular incluyen polímeros acrílicos, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliureas, polímeros a base de celulosa, por ejemplo nitrocelulosa, polímeros de silicona, en particular resinas de silicona y polímeros acrílicos injertados de silicona.

[0071] Los polímeros filmógenos se describen especialmente en la solicitud de patente internacional solicitada bajo el número PCT / FR03/02849. Pueden ser polímeros orgánicos o inorgánico.

[0072] Polímeros orgánicos filmógenos adecuados se pueden elegir de:

- polímeros filmógenos que son solubles en el medio líquido orgánico, en particular polímeros liposolubles, cuando el medio líquido orgánico comprende al menos un aceite,
- polímeros filmógenos que son dispersables en el medio solvente líquido orgánico, en particular polímeros en forma de dispersiones no acuosas de partículas poliméricas, preferiblemente dispersiones en aceites de silicona o aceites hidrocarbonados; en una forma de realización, las dispersiones no acuosas poliméricas comprenden partículas poliméricas estabilizadas en su superficie con al menos un estabilizador, y se denominan frecuentemente "NADs" [dispersiones no acuosas],
- dispersiones acuosas de partículas de polímeros filmógenos, que se conocen frecuentemente como "celosías"; en este caso, la composición debería comprender una fase acuosa además del medio líquido orgánico,
- polímeros filmógenos hidrosolubles; en este caso, la composición debería comprender una fase acuosa además del medio líquido orgánico.

[0073] En una forma de realización, el filmógeno es un polímero orgánico filmógeno que es soluble en un medio líquido orgánico.

Polímeros que son solubles en un medio líquido orgánico:

[0074] Cuando el medio líquido orgánico de la composición comprende al menos un aceite, el filmógeno puede ser un polímero que es soluble en el dicho aceite. En este caso, se denomina polímero liposoluble. El polímero liposoluble puede ser de cualquier tipo químico y se puede seleccionar especialmente de: a) homopolímeros liposolubles amorfos y copolímeros de olefinas, de cicloolefinas, de butadieno, de isopreno, de estireno, de éteres de vinilo, ésteres o amidas, o de ésteres de ácidos (met)acrílicos o amidas que comprenden un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico C₄-C₅₀, que son preferiblemente amorfos. Los homopolímeros liposolubles preferidos y copolímeros se obtienen a partir de monómeros seleccionados del grupo que consiste en (met)acrilato de isooctil, (met)acrilato de isononil, (met)acrilato de 2-etilhexil, (met)acrilato de lauril, (met)acrilato de isopentil, (met)acrilato de n-butil, (met)acrilato de isobutil, (met)acrilato de metil, (met)acrilato de terc-butil, (met)acrilato de tridecil y (met)acrilato de estearil, o mezclas derivadas. Ejemplos que serán mencionados incluyen el copolímero de alquil acrilato/cicloalquil acrilato vendido por Phoenix Chem. bajo el nombre Giovarez AC-5099 ML, y se pueden usar los copolímeros de vinilpirrolidona, tales como los copolímeros de un alqueno C₂ a C₃₀, tal como un alqueno C₃ a C₂₂, y combinaciones de los mismos. Como ejemplos de copolímeros de VP que se pueden utilizar en la invención, cabe mencionar los copolímeros de VP/vinil laurato, VP/vinil estearato, polivinilpirrolidona butilada (PVP), VP/hexadeceno, VP/triaconteno o VP/ácido acrílico/lauril metacrilato. Copolímeros liposolubles particulares que se pueden mencionar incluyen:

i) polímeros de silicona-injerto acrílico que tienen una estructura de silicona e injertos acrílicos o que tienen una estructura acrílica e injertos de silicona, tal como el producto vendido bajo el nombre SA 70.5 por 3M y descrito en las patentes US 5.725.882, US 5.209.924, US 4.972.037, US 4.981.903, US 4.981.902 y US 5.468.477, y en las patentes US 5.219.560 y EP 0388582;

ii) polímeros liposolubles de una de las clases anteriormente descritas y grupos que portan fluoro, en particular los descritos en la patente US 5.948.393 y los copolímeros de alquil (met)acrilato/perfluoralquil (met)acrilato descritos en las patentes EP 0815836 y US 5.849.318;

iii) polímeros o copolímeros resultantes de la polimerización o copolimerización de un monómero etilénico que comprenden uno o más enlaces etilénicos, preferiblemente conjugados (o dienos). Como polímeros o copolímeros resultantes de la polimerización o copolimerización de un monómero etilénico, es posible usar copolímeros de vinilo, acrílicos o metacrílicos.

[0075] En una forma de realización, el filmógeno es un copolímero de bloque que comprende al menos un bloque compuesto por unidades de estireno o derivados de estireno (por ejemplo metilestireno, cloroestireno o clorometilestireno). El copolímero que comprende al menos un bloque de estireno puede ser un copolímero dibloque o tribloque, o aún un copolímero multibloque, en forma de estrella o radial. El copolímero que comprende al menos un bloque de estireno también puede comprender, por ejemplo, un bloque de alquilestireno (AS), un bloque de etileno/butileno (EB), un bloque de etileno/propileno (EP), un bloque de butadieno (B), un bloque de isopreno (I), un bloque de acrilato (A), un bloque de metacrilato (MA) o una combinación de estos bloques. El copolímero que comprende al menos un bloque compuesto por unidades de estireno o derivados de estireno puede ser un copolímero tribloque, y en particular del tipo poliestireno/poliisopreno o poliestireno/polibutadieno, tal como los vendidos o fabricados bajo el nombre "Luvitol HSB" por BASF, y los del tipo poliestireno/-copoli(etileno-propileno) o alternativamente del tipo poliestireno/copoli(etileno-butileno), tal como los vendidos o fabricados bajo la marca "Kraton" por Shell Chemical Co. o Gelled Permethyl 99A de Penreco se pueden usar. También pueden usarse copolímeros de estireno-metacrilato.

[0076] El copolímero que comprende al menos un bloque compuesto por estireno o unidades derivadas de estireno puede ser, por ejemplo, Kraton G1650 (SEBS), Kraton G1651 (SEBS), Kraton G1652 (SEBS), Kraton G1657X (SEBS), Kraton G1701X (SEP), Kraton G1702X (SEP), Kraton G1726X (SEB), Kraton D-1101 (SBS), Kraton D-1102 (SBS), Kraton D-1107 (SIS), Gelled Permethyl 99A-750, Gelled Permethyl 99A-753-58, (mezcla de polímero tribloque y de polímero de bloque con forma de estrella), Gelled Permethyl 99A-753-59 (mezcla de polímero tribloque y de polímero de bloque con forma de estrella), Versagel 5970 y Versagel 5960 de Penreco (mezcla de polímero tribloque y de polímero con forma de estrella en isododecano), y OS 129880, OS 129881 y OS 84383 de Lubrizol (copolímero de estireno-metacrilato).

[0077] En una forma de realización, el filmógeno se selecciona de copolímeros de un éster de vinilo (el grupo vinilo está directamente fijado al átomo de oxígeno del grupo éster y el éster de vinilo que tiene un radical hidrocarbonado saturado lineal o ramificado de 1 a 19 átomos de carbono, enlazado al carbonilo del grupo éster) y de al menos otro monómero, que puede ser un éster de vinilo (diferente del éster de vinilo ya presente), una α -olefina (que contiene de 8 a 28 átomos de carbono), un alquil vinil éter (el grupo alquilo del que contiene de 2 a 18 átomos de carbono) o un éster alílico o metalílico (que contiene un radical hidrocarbonado saturado, lineal o ramificado de 1 a 19 átomos de carbono, enlazado al carbonilo del grupo éster).

[0078] Estos copolímeros se pueden reticular parcialmente usando agentes de reticulación, que pueden ser bien del tipo vinilo o del tipo alílico o metalílico, tal como tetraaliloxietano, divinilbenceno, divinil octanodioato, divinil dodecanodioato, y divinil octadecanodioato.

[0079] Ejemplos de estos copolímeros que se pueden mencionar incluyen los copolímeros siguientes: vinil acetato/alil estearato, vinil acetato/vinil laurato, vinil acetato/vinil estearato, vinil acetato/octadeceno, vinil acetato/octadecil viniléter, vinil propionato/alilo laurato, vinil propionato/vinil laurato, vinil estearato/1-octadeceno, vinil acetato/1-dodeceno, vinil estearato/etil vinil éter, vinil propionato/cetil vinil éter, vinil estearato/alil acetato, vinil 2,2-dimetiloctanoato/vinil laurato, vinil 2,2-di-metilpentanoato/vinil laurato, vinil dimetil-propionato/vinil estearato, alil dimetilpropionato/vinil estearato, vinil propionato/vinil estearato, reticulado con 0,2% divinilbenceno, vinil dimetilpropionato/vinil laurato, reticulado con 0,2% divinilbenceno, vinil acetato/octadecil vinil éter, reticulado con 0,2% tetraaliloxietano, vinil acetato/alil estearato, reticulado con 0,2% divinil-benceno, vinil acetato/1-octadeceno, reticulado con 0,2% divinilbenceno, y alil propionato/alil estearato, reticulado con 0,2% divinilbenceno.

[0080] Polímeros filmógenos liposolubles que también se pueden mencionar incluyen copolímeros liposolubles, y en particular aquellos resultantes de la copolimerización de vinil ésteres que contienen de 9 a 22 átomos de carbono o de alquil acrilatos o metacrilatos, los radicales de alquilo que contienen de 10 a 20 átomos de carbono.

[0081] Tales copolímeros liposolubles se pueden seleccionar de copolímeros de polivinil estearato, polivinil estearato reticulado con divinilbenceno, con dialil éter o con dialil ftalato, poliestearil (met)acrilato, polivinil laurato y copolímeros de polilautil (met)acrilato, estos poli(met)acrilatos posiblemente son reticulados con etilenglicol dimetacrilato o tetraetilenglicol dimetacrilato.

[0082] Los copolímeros liposolubles definidos arriba se conocen y describen especialmente en la solicitud de patente FR-A-2232303; pueden tener un peso molecular medio en peso que varía de 2.000 a 500.000 y preferiblemente de 4.000 a 200.000.

[0083] Como ejemplos de polímeros liposolubles que se pueden utilizar en la invención, cabe mencionar los polialquilenos y copolímeros de alqueno C₂-C₂₀, en particular polibuteno.

b) policondensados amorfos y liposolubles, preferiblemente que no comprenden cualquiera de los grupos que donan interacciones de hidrógeno, en particular poliésteres alifáticos que tienen cadenas laterales de alquilo C₄₋₅₀ o demás poliésteres resultantes de la condensación de dímeros de ácido graso, o incluso poliésteres que comprenden un segmento basado en silicona en forma de un bloque, injerto o grupo terminal, que son sólidos a temperatura ambiente, tal y como se define en la solicitud de patente FR 0113920, todavía no publicada.

c) polisacáridos amorfos y liposolubles que comprenden cadenas laterales de alquilo (éter o éster), en particular alquilcelulosas que contienen un radical de alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado C₁ a C₈, tal como etilcelulosa y propilcelulosa.

[0084] El polímero filmógeno se puede seleccionar en particular de polímeros a base de celulosa tales como nitro-celulosa, acetato de celulosa, acetobutirato de celulosa, acetopropionato de celulosa o etilcelulosa, o demás de poliuretanos, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo, butirales de polivinilo, resinas alquídicas, resinas derivadas de productos de condensación de aldehído, tales como resinas de arilsulfonamida-formaldehído, por ejemplo resina de toluenosulfonamida-formaldehído, y resinas arilsulfonamida epoxi.

[0085] Polímeros filmógenos que se pueden usar especialmente incluyen nitrocelulosa RS 1/8 sec.; RS ¼ sec.; ½ sec.; RS 5 sec.; RS 15 sec.; RS 35 sec.; RS 75 sec.; RS 150 sec.; AS ½ sec.; AS ¼ sec.; SS ¼ sec.; SS ½ sec.; SS 5 sec., vendido especialmente por la empresa Hercules; las resinas de toluenosulfonamida-formaldehído "Ketjentflex MS80" de la empresa Akzo o "Santolite MHP" y "Santolite MS80" de la empresa Faconnier o "Resimpol 80" de la empresa Pan Americana, la resina alquídica "Beckosol Ode 230-70-E" de la empresa Dainippon, la resina acrílica "Acryloid B66" de la empresa Rohm & Haas, y la resina de poliuretano "Trixene PR 4127" de la empresa Baxenden.

d) resinas de silicona que son solubles o hinchables por aceites de silicona. Estas resinas son poliorganosiloxanos reticulados parcialmente que, dependiendo del grado de reticulación, serán solubles o hinchables por los aceites de silicona de la fase oleosa del medio líquido orgánico. Estas resinas de silicona se pueden seleccionar a partir de la siguiente lista no limitativa: resinas MQ o trimetilsiloxisilicatos, polisilsesquioxanos o polímeros de dimeticona/vinildimeticona reticulados.

Dispersiones no acuosas de partículas poliméricas:

[0086] La composición puede contener un filmógeno seleccionado de dispersiones no acuosas de partículas poliméricas. Las partículas son generalmente esféricas. Antes incorporarse en la composición de la invención, las partículas se dispersan generalmente en una fase grasa líquida fisiológicamente aceptable, tal como aceites hidrocarbonados o aceites de silicona. Según una forma de implementación, estas dispersiones se conocen generalmente como NADs (dispersiones no acuosas) de polímero, a diferencia de las redes, que son dispersiones acuosas de polímero. Estas dispersiones pueden estar especialmente en forma de nanopartículas de polímeros en dispersión estable en dicha fase grasa. En una forma de realización, las nanopartículas tienen un tamaño entre 5 nm y 600 nm. Sin embargo, es posible obtener partículas poliméricas que lleguen hasta 1 µm de tamaño.

[0087] Una de las ventajas de la dispersión polimérica de la composición de la invención es la posibilidad de variar la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero o del sistema polimérico (polímero más aditivo del tipo plastificante), y así ir de un polímero duro a un polímero más o menos blando, haciendo posible ajustar las propiedades mecánicas de la composición dependiendo de la aplicación deseada y en particular de la película depositada.

[0088] Los polímeros de la dispersión que se pueden usar en la composición de la invención preferiblemente tienen un peso molecular que varía de aproximadamente 2.000 a 10.000.000 y una T_g que varía de -100°C a 300°C y mejor aún de -50°C a 50°C y preferiblemente de -10°C a 100°C.

[0089] Es posible usar polímeros filmógenos, que preferiblemente tengan una T_g baja, inferior o igual a la temperatura de la piel y especialmente menor o igual a 40°C. De este modo se obtiene una dispersión que puede formar una película cuando se aplica a un soporte.

[0090] Entre los polímeros filmógenos que se pueden mencionar están los radicales libres, homopolímeros o copolímeros acrílicos o de vinilo, preferiblemente con una T_g inferior o igual a 40°C y especialmente que varía de -10°C a 30°C, usados solos o como una mezcla.

5 [0091] La expresión "polímero de radical libre" se refiere a un polímero obtenido por polimerización de monómeros que contienen insaturación, especialmente insaturación etilénica, cada monómero es capaz de homopolimerización (a diferencia de los policondensados). Los polímeros de radicales libres pueden ser especialmente polímeros o copolímeros de vinilo, especialmente polímeros acrílicos.

10 [0092] Los polímeros de vinilo pueden provocar la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo ácido y/o ésteres de estos monómeros ácidos y/o amidas de estos ácidos.

[0093] Como monómeros que portan un grupo ácido, es posible, utilizar ácidos carboxílicos insaturados α,β -etilénicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico o ácido itacónico. Preferiblemente se usan el ácido (met)acrílico y el ácido crotonico, más preferiblemente el y ácido (met)acrílico.

15 [0094] Los ésteres de monómeros ácidos son ventajosamente seleccionados a partir de los ésteres de ácido (met)acrílico (conocido también como (met)acrilatos), por ejemplo alquil (met)acrilatos, en particular de un C_1 - C_{20} y preferiblemente un alquilo C_1 - C_6 , aril (met)acrilatos, en particular de un arilo C_6 - C_{10} , e hidroxialquil (met)acrilatos, en particular de un hidroxialquilo C_2 - C_6 . Los alquil (met)acrilatos que se puede mencionar incluyen metil, etil, butil, isobutil, 2-etilhexil y lauril (met)acrilato. Los hidroxialquil (met)acrilatos que se puede mencionar incluyen hidroxietil (met)acrilato y 2-hidroxipropil (met)acrilato. Los aril (met)acrilatos que se puede mencionar incluyen bencil o fenil acrilato.

25 [0095] Los ésteres de ácidos (met)acrílicos que se prefieren particularmente son alquil (met)acrilatos.

[0096] Los polímeros de radicales libres que se usan preferiblemente son los copolímeros de ácido (met)acrílico y de un alquil (met)acrilato, especialmente de un alquilo C_1 - C_4 . Más preferiblemente, se pueden utilizar metil acrilatos, opcionalmente copolimerizados con ácido acrílico.

30 [0097] Las amidas de los monómeros ácidos que se pueden mencionar incluyen (met)acrilamidas, y especialmente N-alquil(met)acrilamidas, en particular de un alquilo C_2 - C_{12} , tal como N-etilacrilamida, N-t-butilacrilamida y N-octilacrilamida; N-di(C_1 - C_4)alquil(met)acril-amidas.

35 [0098] Los polímeros filmógenos de vinilo pueden originarse a partir de la polimerización de monómeros que contienen insaturación etilénica y que contienen al menos un grupo ácido y/o ésteres de estos monómeros ácidos y/o amidas de estos monómeros ácidos.

40 [0099] Monómeros que portan un grupo ácido que se pueden usar son ácidos carboxílicos insaturados α,β -etilénicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico o ácido itacónico. El ácido (met)acrílico y el ácido crotonico se usan preferiblemente, y el ácido (met)acrílico más preferiblemente.

45 [0100] Los ésteres de monómeros ácidos se seleccionan ventajosamente de ésteres de ácidos (met)acrílicos (conocidos también como (met)acrilatos), especialmente (met)acrilatos de un alquilo, en particular de un alquilo C_1 - C_{30} y preferiblemente un C_1 - C_{20} , (met)acrilatos de un arilo, en particular de un arilo C_6 - C_{10} , y (met)acrilatos de un hidroxialquilo, en particular de un hidroxialquilo C_2 - C_6 . Entre los alquil (met)acrilatos que se puede mencionar están metil metacrilato, etil metacrilato, butil metacrilato, isobutil metacrilato, 2-etilhexil metacrilato, lauril metacrilato y ciclohexil metacrilato.

50 [0101] Entre los hidroxialquil (met)acrilatos que se pueden mencionar están hidroxietil acrilato, 2-hidroxi-propil acrilato, hidroxietil metacrilato y 2-hidroxipropil metacrilato.

[0102] Entre los aril (met)acrilatos que se puede mencionar están bencil acrilato y fenil acrilato.

55 [0103] Los ésteres de ácidos (met)acrílicos que se prefieren particularmente son los alquil (met)acrilatos.

[0104] Según la presente invención, el grupo alquilo de los ésteres puede ser bien fluorado o perfluorinado, es decir algunos o todos los átomos de hidrógeno del grupo alquilo se sustituyen por átomos de flúor.

60 [0105] Ejemplos de amidas de los monómeros ácidos que se pueden mencionar son (met)acrilamidas, y especialmente N-alquil(met)acrilamidas, en particular de un alquilo C_2 - C_{12} . Entre las N-alquil(met)acrilamidas que se pueden mencionar están N-etilacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-t-octilacrilamida y N-undecilacrilamida.

65 [0106] Los polímeros filmógenos de vinilo también pueden derivar de la homopolimerización o copolimerización de monómeros seleccionados de ésteres de vinilo y monómeros estirénicos. En particular, estos monómeros se

pueden polimerizar con monómeros acídicos y/o ésteres de los mismos y/o amidas de los mismos, tal como los mencionados anteriormente.

5 [0107] Ejemplos de ésteres de vinilo que se pueden mencionar son acetato de vinilo, neodecanoato de vinilo, pivalato de vinilo, benzoato de vinilo y t-butilbenzoato de vinilo.

[0108] Monómeros estirénicos que se pueden mencionar son estireno y alfa-metilestireno.

10 [0109] Ejemplos de polímeros liposolubles adecuados o dispersables o copolímeros que se pueden emplear en la presente invención incluyen, pero de forma no limitativa, poliuretanos, poliuretano-acrílicos, poliureas, poliurea-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos, poliésteres, poliésteramidas, poliésteres de cadena grasa, alquidos; polímeros o copolímeros acrílicos y/o vinílicos; copolímeros de silicona acrílica; poliacrilamidas; polímeros de silicona, por ejemplo poliuretanos de silicona o acrílicos de silicona, y polímeros de fluoro, y sus mezclas derivadas.

15 [0110] El(los) polímero(s) de la dispersión oleaginosa pueden representar (como sólidos o sustancia activa) de 0,1 a 60%, preferiblemente de 2 a 40%, y más preferiblemente de 4 a 25% en peso de la composición. Para un estabilizador que es sólido a temperatura ambiente, la cantidad de sólidos de la dispersión representa la cantidad total de polímero y estabilizador.

20 [0111] Los polímeros liposolubles o dispersables se pueden usar en una cantidad que varía de 0,01% a 20% en peso, preferiblemente de 0,1% a 10% en peso, y más preferiblemente de 1 a 10% en peso, basado en el peso de la composición.

25 Dispersiones acuosas de partículas poliméricas:

[0112] Según otra forma de realización, el polímero filmógeno se puede seleccionar de dispersiones acuosas de partículas poliméricas, en el caso en el que la composición según la invención comprende una fase acuosa.

30 [0113] La dispersión acuosa que comprende uno o más polímeros filmógenos puede ser preparada por un experto en la técnica según su conocimiento general, especialmente por polimerización por emulsión o por dispersión del polímero preformado.

35 [0114] Entre los polímeros filmógenos que se pueden usar en la composición según la presente invención, cabe mencionar los polímeros sintéticos, de tipo policondensado o de tipo radicales libres, polímeros de origen natural, y sus mezclas derivadas.

40 [0115] Entre los policondensados, cabe mencionar los poliuretanos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfotéricos, poliuretano-acrílicos, poliuretano-polivinilpirrolidonas, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos, poliureas, poliurea-poliuretanos, y sus mezclas derivadas.

[0116] Los poliuretanos pueden ser, por ejemplo, un poliuretano alifático, cicloalifático o aromático, copolímero de poliurea/poliuretano o poliurea, que contiene, solo o como una mezcla,

- 45
- al menos un bloque de origen de poliéster alifático y/o cicloalifático y/o aromático, lineal o ramificado y/o
 - al menos un bloque de origen de poliéter alifático y/o cicloalifático y/o aromático, y/o
 - al menos un bloque de silicona sustituido o no sustituido, ramificado o no ramificado, por ejemplo polidimetilsiloxano o polimetilfenilsiloxano, y/o
 - al menos un bloque que comprende grupos fluoro.
- 50

[0117] Los poliuretanos tal y como se definen en la invención también se pueden obtener a partir de poliésteres ramificados o no ramificados o de alquidos que contiene hidrógenos móviles, que se modifican mediante una poliadición con un diisocianato y un compuesto co-reactivo orgánico difuncional (por ejemplo, dihidro, diamino o hidroxiamino), también conteniendo bien un ácido carboxílico o grupo carboxilato, o un ácido sulfónico o grupo sulfonato, o alternativamente un grupo amina terciaria neutralizable o un grupo amonio cuaternario.

55

[0118] Cabe mencionar también los poliésteres, poliésteramidas, poliésteres de cadena grasa, poliamidas y resinas de ésteres epoxídicos.

60 [0119] Los poliésteres se pueden obtener, de una manera conocida, por policondensación de diácidos alifáticos o aromáticos con dioles alifáticos o aromáticos o con polioles. Ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico o ácido sebácico se pueden utilizar como diácidos alifáticos. Ácido tereftálico o ácido isoftálico, o alternativamente un derivado tal como anhídrido ftálico, se pueden utilizar como diácidos aromáticos. Etilenglicol, propilenglicol, dietilenoglicol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol y 4,4-N-(1-metilpropilideno)bisfenol se pueden utilizar como dioles alifáticos. Glicerol, pentaeritritol, sorbitol y trimetilolpropano se pueden utilizar como polioles.

65

[0120] Las poliesteramidas se pueden obtener de una manera similar a los poliésteres, por policondensación de diácidos con diaminas o amino alcoholes. Etilenodiamina, hexametilenodiamina o meta- o para-fenilenodiamina se pueden utilizar como diamina. Monoetanolamina se puede utilizar como amino alcohol.

[0121] Como monómero que porta un grupo aniónico que se puede usar durante la policondensación, cabe mencionar, por ejemplo, el ácido dimetilolpropiónico, ácido trimelítico o un derivado tal como anhídrido trimelítico, la sal de sodio de ácido pentanediol-3-sulfónico y la sal de sodio de ácido 5-sulfo-1,3-benzenodicarboxílico. Los poliésteres de cadena grasa se pueden obtener utilizando dioles de cadena grasa durante la policondensación. Las resinas de ésteres epoxi se pueden obtener por policondensación de ácidos grasos con un condensado que tiene extremos α, ω -diepoxi.

[0122] Los polímeros de radicales libres pueden ser, en particular, polímeros o copolímeros acrílicos y/o de vinilo. Los polímeros de radicales aniónicos se prefieren. Como un monómero que porta un grupo aniónico que se puede usar durante la polimerización de radicales libres, cabe mencionar el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, anhídrido maléico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

[0123] Los polímeros acrílicos pueden originarse de la copolimerización de monómeros seleccionados de los ésteres y/o las amidas de ácido acrílico o de ácido metacrílico. Como ejemplos de monómeros de tipo éster, cabe mencionar el metil metacrilato, etil metacrilato, butil metacrilato, isobutil metacrilato, 2-etilhexil metacrilato y lauril metacrilato. Como ejemplos de monómeros de tipo amida, cabe mencionar N-t-butilacrilamida y N-t-octilacrilamida.

[0124] Polímeros acrílicos obtenidos por la copolimerización de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos hidrofílicos, preferiblemente de naturaleza no iónica, tales como hidroxietil acrilato, 2-hidroxipropil acrilato, hidroxietil metacrilato y 2-hidroxipropil metacrilato, se usan preferiblemente.

[0125] Los polímeros de vinilo pueden causar la homopolimerización o copolimerización de monómeros seleccionados a partir de ésteres de vinilo, estireno o butadieno. Como ejemplos de ésteres de vinilo, cabe mencionar el vinil acetato, vinil neodecanoato, vinil pivalato, vinil benzoato y vinil t-butilbenzoato.

[0126] Copolímeros acrílicos/de silicona o incluso copolímeros de nitrocelulosa/acrílicos también se pueden usar.

[0127] Los polímeros de origen natural, que están modificados opcionalmente, se pueden seleccionar de goma laca, goma sandarac, resinas dammar, gomas elemi, resinas de copal, derivados de celulosa, y sus mezclas derivadas.

[0128] Cabe mencionar los polímeros resultantes de la polimerización de radicales libres de uno o más monómeros de radicales libres dentro y/o parcialmente en la superficie de las partículas preexistentes de al menos un polímero seleccionado del grupo que consiste en poliuretanos, poliureas, poliésteres, poliesteramidas y/o alquidos. Estos polímeros se denominan generalmente "polímeros híbridos".

[0129] Cuando se usa una dispersión acuosa de partículas poliméricas, el contenido de sólidos de dicha dispersión acuosa puede ser de aproximadamente 5% a 60% y preferiblemente de 30% a 50% en peso.

[0130] El tamaño de las partículas poliméricas de la dispersión acuosa puede estar entre 10 y 500 nm y preferiblemente entre 20 y 150 nm, permitiendo la producción de una película de brillo sobresaliente. Sin embargo, se pueden usar tamaños de partícula que varían hasta 1 micra.

[0131] Dispersiones acuosas de polímeros filmógenos que se pueden utilizar incluyen las dispersiones acrílicas vendidas bajo los nombres Neocryl XK-90®, Neocryl A-1070®, Neocryl A-1090®, Neocryl BT-62®, Neocryl A-1079® y Neocryl A-523® por la empresa Avecia-Neoresins, Dow Latex 432® por la empresa Dow Chemical, Daitosol 5000 AD® o Daitosol 5000 SJ por la empresa Daito Kasey Kogyo; Syntran 5760 por la empresa Interpolymer o las dispersiones acuosas de poliuretano vendidas bajo los nombres Neorez R-981® y Neorez R-974® por la empresa Avecia-Neoresins, Avalure UR-405®, Avalure UR-410®, Avalure UR-425®, Avalure UR-450®, Sancure 875®, Sancure 861®, Sancure 878® y Sancure 2060® por la empresa Goodrich, Impranil 85® por la empresa Bayer y Aquamere H-1511® por la empresa Hydromer; los sulfopoliésteres vendidos bajo la marca comercial Eastman AQ® por la empresa Eastman Chemical Products, y las dispersiones de vinilo, por ejemplo Mexomere PAM.

Polímeros hidrosolubles:

[0132] En el caso en el que la composición comprende una fase acuosa, el polímero filmógeno puede ser un polímero hidrosoluble. El polímero hidrosoluble se disuelve así en la fase acuosa de la composición.

[0133] Entre los polímeros filmógenos hidrosolubles que se pueden mencionar están los siguientes polímeros catiónicos:

(1) polímeros o copolímeros acrílicos, tales como poliacrilatos o polimetacrilatos; los copolímeros de la familia (1) también pueden contener una o más unidades derivadas de comonómeros que se pueden seleccionar de la familia de las acrilamidas, metacrilamidas, diacetonaacrilamidas, acrilamidas y metacrilamidas sustituidas en el nitrógeno por alquilo inferiores, ácidos acrílicos o metacrílicos o ésteres de los mismos, vinilactamos tales como vinilpirrolidona o vinilcaprolactamo, o ésteres de vinilo.

Así, entre estos copolímeros de la familia (1), cabe mencionar:

- copolímeros de acrilamida y de dimetilaminoetil metacrilato, cuaternizados con dimetil sulfato o con un dimetil haluro, tal como el producto vendido bajo el nombre Hercofloc por la empresa Hercules,
- el copolímero de acrilamida y de cloruro de metacrililoioxietiltrimetilamonio descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente EP080976A y vendido bajo el nombre Bina Quat P 100 por la empresa Ciba Geigy,
- el copolímero de acrilamida y de metosulfato de metacrililoioxietiltrimetilamonio vendido bajo el nombre Reten por la empresa Hercules,
- copolímeros cuaternizados o no cuaternizados de acrilato o metacrilato de vinilpirrolidona/dialquilaminoalquilo, tales como los productos vendidos bajo el nombre "Gafquat" por la empresa ISP, por ejemplo "Gafquat 734" o "Gafquat 755", o alternativamente los productos denominados "Copolímero 845, 958 y 937". Estos polímeros son descritos en detalle en las patentes francesas 2077143 y 2393573,
- terpolímeros de dimetilaminoetil metacrilato/vinilcaprolactamo/vinilpirrolidona, tal como el producto vendido bajo el nombre Gaffix VC 713 por la empresa ISP; y
- el copolímero cuaternizado de vinilpirrolidona/dimetilaminopropilmetacrilamida, tal como el producto vendido bajo el nombre "Gafquat HS 100" por la empresa ISP;

(2) los polisacáridos cuaternizados descritos más particularmente en las patentes US 3.589.578 y US 4.031.307, tales como las gomas guar que contienen grupos catiónicos de trialkilamonio. Tales productos se venden en particular bajo los nombres comerciales Jaguar C13 S, Jaguar C 15 y Jaguar C 17 por la empresa Meyhall;

(3) copolímeros cuaternarios de vinilpirrolidona y de vinilimidazol;

(4) quitosanos o sales derivadas;

(5) derivados de celulosa catiónica tales como copolímeros de celulosa o de derivados de celulosa injertados con un monómero hidrosoluble que comprende un amonio cuaternario, y descritos en particular en la patente US 4.131.576, tales como hidroxialquilcelulosas, por ejemplo hidroximetil-, hidroxietil o hidroxipropilcelulosas injertadas en particular con una sal de metacrililoioxietiltrimetilamonio, metacrilamido-propiltrimetilamonio o dimetildialilamonio. Los productos vendidos según esta definición son, más particularmente, los productos vendidos bajo el nombre "Celquat L 200" y "Celquat H 100" por la National Starch Company.

[0134] Entre los polímeros hidrosolubles filmógenos que se pueden mencionar están los siguientes polímeros anfotérico:

(1) polímeros resultantes de la copolimerización de un monómero derivado de un compuesto de vinilo que porta un grupo carboxílico tal como, más particularmente, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido α -cloroacrílico, y un monómero básico derivado de un compuesto de vinilo sustituido que contiene al menos un átomo básico, tal como, más particularmente, dialquil-aminoalquil metacrilato y acrilato, dialquilamino-alquilmetacrilamida y -acrilamida. Tales compuestos se describen en la patente US 3.836.537;

(2) polímeros que comprenden unidades derivadas de:

a) al menos un monómero seleccionado de acrilamidas y metacrilamidas sustituido en el nitrógeno con un radical alquilo,

b) al menos un comonómero ácido que contiene uno o más grupos carboxílicos reactivos, y

c) al menos un comonómero básico tal como ésteres que contienen sustituyentes de amina primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria de ácidos acrílicos y metacrílicos, y el producto de cuaternización de dimetilaminoetil metacrilato con dimetil o dietil sulfato;

(3) alquilpoliaminoamidas reticuladas derivadas totalmente o parcialmente de poliaminoamidas;

(4) polímeros que comprenden unidades zwitteriónicas;

(5) polímero derivado de quitosano;

(6) polímeros derivados desde el N-carboxi-alquilación de quitosano, tal como N-carboximetilquitosano o N-carboxibutylquitosano vendido bajo el nombre "Evalsan" por la empresa Jan Dekker;

(7) copolímeros de (C₁-C₅)alquil vinil éter/anhídrido maleico, modificado parcialmente por una semi-amidación con un N,N-dialquilaminoalquilamina, tal como N,N-dimetil-aminopropilamina, o por una semi-

esterificación con un N,N-dialcanolamina. Estos copolímeros también pueden comprender otros comonómeros de vinilo, tales como vinilcaprolactamo.

[0135] Los polímeros filmógenos hidrosolubles se seleccionan preferiblemente de:

- proteínas, por ejemplo proteínas de origen vegetal, tales como proteínas de trigo y proteínas de soja; proteínas de origen de animal, tales como queratina, por ejemplo hidrolisatos de queratina y queratinas sulfónicas;
- quitina aniónica, catiónica, anfotérica, o no iónica o polímeros de quitosano;
- polímeros celulósicos, tales como hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa y carboximetilcelulosa, y derivados de celulosa cuaternizada;
- polímeros o copolímeros acrílicos, tales como poliacrilatos o polimetacrilatos;
- polímeros de vinilo, por ejemplo polivinilpirrolidonas, copolímeros de metil vinil éter y de anhídrido maleico, el copolímero de vinil acetato y de ácido crotonico, copolímeros de vinilpirrolidona y de vinil acetato;
- copolímeros de vinilpirrolidona y de caprolactamo; alcoholes de polivinilo;
- polímeros de origen natural, que son modificados opcionalmente, tales como:
 - goma arábica, goma guar, derivados de xantano, goma karaia;
 - alginatos y carragenanos;
 - glicosaminoglicanos, ácido hialurónico y derivados de los mismos;
 - goma laca, goma sandarac, resinas damar, gomas de elemi y resinas de copal;
 - ácido desoxirribonucleico;
 - mucopolisacáridos tales como ácido hialurónico y sulfato de condroitina, y sus mezclas derivadas.

[0136] Estos polímeros se usarán en particular si una eliminación por agua más o menos apreciable de la película se desea.

Otros tipos de polímeros filmógenos:

[0137] Para mejorar la naturaleza filmógena de un polímero oleaginoso o acuoso, es posible añadir al sistema polimérico un coalescente, que se seleccionará de los coalescentes conocidos.

[0138] Según una forma de realización de la invención, el polímero filmógeno se puede seleccionar de polímeros que contienen una estructura orgánica sin silicona injertados con monómeros que contienen un polisiloxano. Estos polímeros pueden ser liposolubles, lipodispersibles, hidrosolubles o dispersables en el medio acuoso, según sea apropiado.

[0139] Los polímeros que contienen una estructura orgánica sin silicona injertados con monómeros que contienen un polisiloxano consisten en una cadena principal orgánica formada a partir de monómeros orgánicos que no comprenden silicona, en la que está injertado, en dicha cadena y también opcionalmente en al menos uno de sus extremos, al menos un macrómero de polisiloxano.

[0140] En el siguiente texto, conforme a lo aceptado generalmente, la expresión "macrómero de polisiloxano" se entiende que se refiere a cualquier monómero que contiene una cadena polimérica de tipo polisiloxano en su estructura.

[0141] Los monómeros orgánicos sin silicona que constituyen la cadena principal del polímero de silicona injertado se pueden seleccionar de monómeros polimerizables radicalmente libres que contienen insaturación etilénica, monómeros polimerizables por policondensación, tales como los que forman poliamidas, poliésteres o poliuretanos, y monómeros de apertura de anillo, tales como los de tipo oxazolina o caprolactona.

[0142] Los polímeros que contienen una estructura orgánica sin silicona injertados con monómeros que contienen un polisiloxano, conforme a la presente invención, se pueden obtener según cualquiera de los medios conocidos por los expertos en la técnica, en particular por reacción entre (i) un macrómero de polisiloxano iniciador que está funcionalizado correctamente en la cadena de polisiloxano y (ii) uno o más compuestos orgánicos sin silicona, ellos mismos correctamente funcionalizados con una función que es capaz de reaccionar con el(los) grupo(s) funcionales portados por dicha silicona, formando un enlace covalente; un ejemplo clásico de tal reacción es la reacción de radicales libres entre un grupo vinilo portado en uno de los extremos de la silicona con un enlace doble de un monómero que contiene insaturación etilénica en la cadena principal.

[0143] Los polímeros que contienen una estructura orgánica sin silicona injertados con monómeros que contienen un polisiloxano, según la invención, se seleccionan más preferiblemente de los descritos en las patentes US 4.693.935, US 4.728.571 y US 4.972.037 y las solicitudes de patente EP0412704A, EP0412707A,

EP0640105A y WO95/00578. Estos son copolímeros obtenidos por polimerización de radicales libres a partir de monómeros que contienen insaturación etilénica y monómeros que tienen un grupo vinilo terminal, o alternativamente copolímeros obtenidos por reacción de una poliolefina que comprende grupos funcionales y un macrómero de polisiloxano que tiene una función terminal que es reactivo con dichos grupos funcionales.

[0144] Una familia particular de polímeros de silicona injertada que es adecuada para llevar a cabo la presente invención consiste en polímeros de silicona injertados que comprenden:

- a) de 0% a 98% en peso de al menos un monómero lipofílico polimerizable radicalmente libre (A) de polaridad baja que contiene insaturación etilénica;
- b) de 0% a 98% en peso de al menos un monómero hidrofílico polar (B) que contiene insaturación etilénica, que es copolimerizable con el(los) monómero(s) del tipo (A);
- c) de 0,01% a 50% en peso de al menos un macrómero de polisiloxano (C) de la fórmula general:



donde:

X denota un grupo vinilo que es copolimerizable con los monómeros (A) y (B);

Y denota un grupo enlace bivalente;

R denota hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi, o arilo C₆-C₁₂;

Z denota una unidad de polisiloxano monovalente con un peso molecular medio numérico de al menos 500; N es 0 o 1 y m es un número entero que varía de 1 a 3; los porcentajes se calculan con respecto al peso total de los monómeros (A), (B) y (C).

[0145] Estos polímeros tienen un peso molecular medio numérico que varía de 10.000 a 2.000.000 y preferiblemente una temperatura de transición vítrea T_g o una temperatura de fusión cristalina T_m de al menos -20°C.

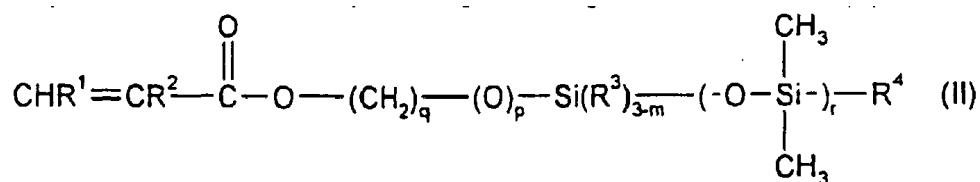
[0146] Como ejemplos de monómeros lipofílicos (A), cabe mencionar los ésteres de ácidos acrílicos o metacrílicos de alcoholes C₁-C₁₈; ésteres de ácidos metacrílicos de alcoholes C₁₂-C₃₀, estireno; macrómeros de poliestireno; vinil acetato; vinil propionato; alfa-metilestireno; tert-butilestireno; butadieno; ciclohexadieno; etileno; propileno; viniltolueno; ésteres de ácidos acrílicos o metacrílicos de 1,1-dihidroperfluoroalcanoles o de homólogos de los mismos; ésteres de ácidos acrílicos o metacrílicos de omega-hidrofluoroalcanoles; ésteres de ácidos acrílicos o metacrílicos de fluoroalquilsulfonamido alcoholes; ésteres de ácidos acrílicos o metacrílicos de fluoroéter alcoholes; o mezclas derivadas.

Los monómeros preferidos (A) se seleccionan del grupo que consiste en n-butil metacrilato, isobutil metacrilato, terc-butil acrilato, terc-butil metacrilato, 2-etilhexil metacrilato, metil metacrilato, 2-(N-metilperfluorooctanosulfonamido)etil acrilato y 2-(N-butilperfluorooctano sulfonamido)etil acrilato, y sus mezclas derivadas.

[0147] Como ejemplos de monómeros polares (B), cabe mencionar el ácido acrílico, ácido metacrílico, N,N-dimetilacrilamida, dimetilaminoetil metacrilato, dimetilaminoetil metacrilato cuaternizado, (met)acrilamida, N-t-butilacrilamida, ácido maleico, anhídrido maléico y hemiésteres de los mismos, hidroxialquil (met)acrilatos, dialildimetilamonio cloruro, vinilpirrolidona, vinil éteres, maleimidas, vinilpiridina, vinilimidazol, compuestos polares de vinilo heterocíclico, estireno sulfonato, alil alcohol, vinil alcohol y vinilcaprolactamo, o mezclas derivadas. Los monómeros preferidos (B) se seleccionan del grupo que consiste en ácido acrílico, N,N-dimetilacrilamida, dimetilaminoetil metacrilato, dimetilaminoetil metacrilato cuaternizado y vinilpirrolidona, y sus mezclas derivadas.

[0148] Cabe mencionar especialmente el producto KP 561 o KP 562 vendido por Shin Etsu de manera que el monómero (A) se selecciona de ésteres de un alcohol C₁₈-C₂₂ y de ácido metacrílico.

[0149] Los macrómeros de polisiloxano (C) de la fórmula (I) se seleccionan preferiblemente de los correspondientes a la fórmula general (II) siguiente:

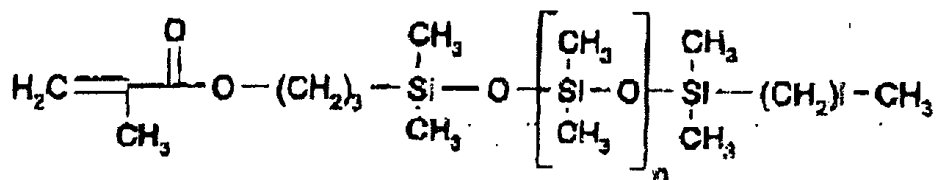


donde:

R¹ es hidrógeno o -COOH (preferiblemente hidrógeno);

R^2 es hidrógeno, metilo o $-\text{CH}_2\text{COOH}$ (preferiblemente metilo);
 R^3 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, alcoxi o alquilamino, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ o hidroxilo (preferiblemente metilo);
 R^4 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, alcoxi o alquilamino, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ o hidroxilo (preferiblemente metilo);
 q es un número entero de 2 a 6 (preferiblemente 3);
 p es 0 o 1;
 r es un número entero de 5 a 700;
 m es un número entero de 1 a 3 (preferiblemente 1).

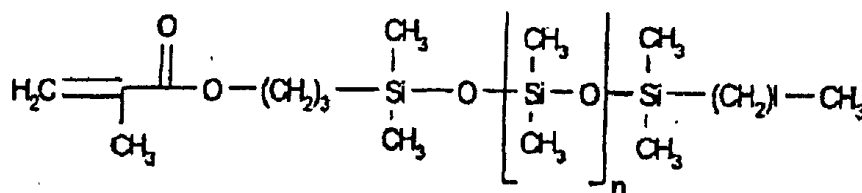
[0150] Se prefiere utilizar los macrómeros de polisiloxano de la fórmula:



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

[0151] Una forma de realización de la invención consiste en usar un copolímero que se puede obtener por polimerización de radicales libres a partir de la mezcla de monómeros que consiste en:

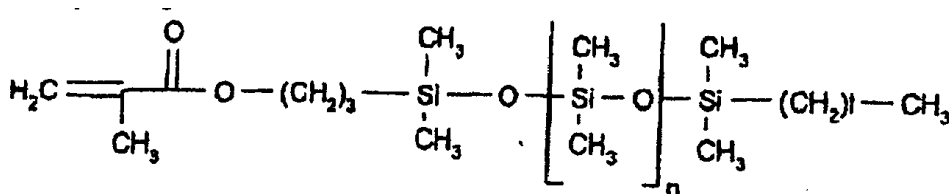
- a) 60% en peso de terc-butil acrilato;
- b) 20% en peso de ácido acrílico;
- c) 20% en peso de macrómero de silicona de la fórmula:



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

[0152] Otra forma de realización particular de la invención consiste en usar un copolímero que se puede obtener por polimerización de radicales libres a partir de la mezcla de monómeros que consiste en:

- a) 80% en peso de terc-butil acrilato;
- b) 20% en peso de macrómero de silicona de la fórmula:

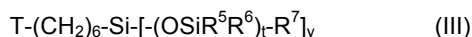


con n siendo un número que varía de 5 a 700 e l siendo un número entero entre 0 y 3, los porcentajes en peso se calculan con respecto al peso total de los monómeros.

[0153] Otra familia particular de polímeros de silicona injertados que contienen una estructura orgánica sin silicona que se adecuada para la realización de la presente invención consiste en copolímeros de silicona injertados que se pueden obtener por moldeo por extrusión reactivo de un macrómero de polisiloxano con una función terminal reactiva en un polímero de tipo poliolefina que comprende grupos reactivos capaces de reaccionar con la función terminal del macrómero de polisiloxano para formar un enlace covalente para el injerto de la silicona sobre la cadena principal de la poliolefina. Estos polímeros se describen, junto con un proceso para su preparación, en la solicitud de patente WO95/00578.

[0154] Las poliolefinas reactivas se seleccionan preferiblemente de polietilenos y polímeros de monómeros derivados de etileno tales como propileno, estireno, alquil-estireno, butileno, butadieno, (met)acrilatos, ésteres de vinilo o equivalentes, que comprenden funciones reactivas capaces de reaccionar con la función terminal del macrómero de polisiloxano. Se seleccionan más particularmente de copolímeros de etileno o de derivados de etileno y de monómeros seleccionados de los que comprenden una función carboxílica tal como ácido (met)acrílico; los que incluyen una función de anhídrido de ácido tal como anhídrido maléico; los que incluyen una función de cloruro de ácido tal como (met)acrilol cloruro; los que incluyen una función de éster tales como ésteres de ácidos (met)acrílicos; los que incluyen una función de isocianato.

[0155] Los macrómeros de silicona se seleccionan preferiblemente de polisiloxanos que comprenden un grupo funcional, en el extremo de la cadena de polisiloxano o cerca del extremo de dicha cadena, seleccionados del grupo que consiste en alcoholes, tioles, grupos epoxi y aminas primarias y secundarias, y más particularmente de los que se corresponden con la fórmula general:



donde T se selecciona del grupo que consiste en NH_2 , $NHRN$ y un epoxi, OH , o función SH ; R^5 , R^6 , R^7 y RN indica independientemente un alquilo C_1-C_6 , fenilo, bencilo, o alquilfenilo C_6-C_{12} o hidrógeno; s es un número de 2 a 100; t es un número de 0 a 1.000 e y es un número de 1 a 3. Tienen un peso molecular medio numérico preferiblemente que varía de 5.000 a 300.000, más preferiblemente de 8.000 a 200.000 y más particularmente de 9.000 a 40.000.

[0156] Según una forma de realización preferida, el polímero filmógeno se puede comprar de Minnesota Mining and Manufacturing Company bajo los nombres comerciales de polímeros "Silicone Plus". Por ejemplo, poli(isobutil metacrilato-co-metil FOSEA)-g-poli(dimetilsiloxano) se vende bajo el nombre comercial SA 70-5 IBMF.

[0157] Según otra forma preferida de la invención, el polímero filmógeno se selecciona de polímeros de silicona injertados con monómeros orgánicos sin silicona. Estos polímeros, pueden ser liposolubles, dispersable en grasas, hidrosoluble o dispersable en el medio acuoso, según proceda.

[0158] Dicho(s) polímero(s) de silicona injertados que contienen una estructura de polisiloxano injertada con monómeros orgánicos sin silicona comprenden una cadena principal de silicona (o polisiloxano $(SiO)_n$) sobre la que está injertado, en dicha cadena y también opcionalmente en al menos uno de sus extremos, al menos un grupo orgánico que no comprende silicona.

[0159] Los polímeros que contienen una estructura de polisiloxano injertada con monómeros orgánicos sin silicona, según la invención, puede ser productos comerciales existentes o alternatively se pueden obtener según cualquiera de los medios conocidos por los expertos en la técnica, en particular por reacción entre (i) una silicona de inicio que es funcionalizada correctamente en uno o más de estos átomos de silicona, y (ii) un compuesto orgánico sin silicona que es él mismo correctamente funcionalizado con una función que es capaz de reaccionar con el/los grupo(s) funcional(es) portado(s) por dicha silicona, formando un enlace covalente; un ejemplo clásico de tal reacción es la reacción de hidrosililación entre grupos $/Si-H$ y grupos vinilo $CH_2=CH-$, o alternatively la reacción entre grupos funcionales tio- SH con estos mismos grupos vinilo.

[0160] Ejemplos de polímeros que contienen una estructura de polisiloxano injertada con monómeros orgánicos sin silicona que son adecuados para la realización de la presente invención, y también su modo específico de preparación, se describen en particular en las solicitudes de patente EP0582152A, WO93/23009 y WO95/03776.

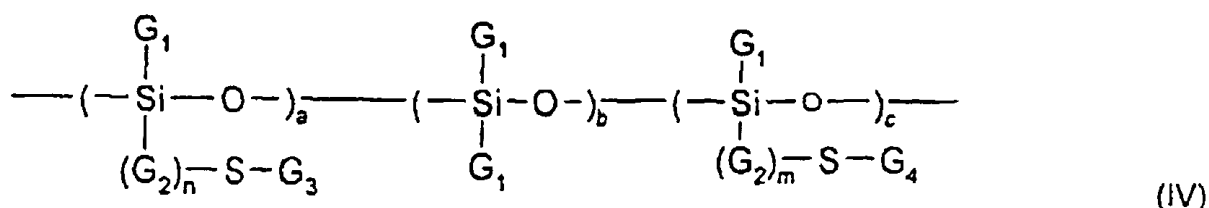
[0161] Según una forma de realización particularmente preferida de la presente invención, el polímero de silicona que contiene una estructura de polisiloxano injertada con monómeros orgánicos sin silicona que se usa comprende el resultado de una copolimerización de radicales libres entre, por una parte, al menos un monómero orgánico aniónico sin silicona que contiene insaturación etilénica y/o un monómero orgánico hidrofóbico sin silicona que contiene insaturación etilénica, y, por otra parte, una silicona que contiene en su cadena al menos uno, y preferiblemente diferentes, grupo(s) funcional(es) capaces de reaccionar con las insaturaciones etilénicas de dichos monómeros sin silicona, formando un enlace covalente, en particular grupos funcionales tio.

[0162] Según la presente invención, dichos monómeros aniónicos que contienen insaturación etilénica se seleccionan, preferiblemente solos o como mezclas, a partir de ácidos carboxílicos lineales o ramificados insaturados, opcionalmente parcialmente o totalmente neutralizados en forma de una sal, siendo posible que este o estos ácido(s) carboxílico(s) insaturado(s) sean, más particularmente, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico y ácido crotónico. Las sales adecuadas son, en particular, sales de metal alcalino, sales de metal alcalinotérreo y sales amónicas. Igualmente se observará que, en el polímero de silicona injertado final, el grupo orgánico de naturaleza aniónica que comprende el resultado de la (homo)polimerización de los radicales libres de al menos un monómero aniónico de tipo ácido carboxílico

insaturado puede, después de la reacción, ser post-neutralizado con una base (hidróxido sódico, amoníaco acuoso, etc.) para convertirlo en una sal.

[0163] Según la presente invención, los monómeros hidrofóbicos que contienen insaturación etilénica se seleccionan, preferiblemente solos o como mezclas, a partir de ésteres de ácido acrílico de alcoholes y/o ésteres de ácidos metacrílicos de alcoholes. Los alcoholes son preferiblemente C_1 - C_{30} y más particularmente C_1 - C_{22} . Los monómeros preferidos se seleccionan del grupo que consiste en isooctil (met)acrilato, isononil (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato, lauril (met)acrilato, isopentil (met)acrilato, n-butil (met)acrilato, isobutil (met)acrilato, metil (met)acrilato, terc-butil (met)acrilato, tridecil (met)acrilato y estearil (met)acrilato, o mezclas derivadas.

[0164] Una familia de polímeros de silicona que contienen una estructura de polisiloxano injertada con monómeros orgánicos sin silicona que es especialmente adecuada para la realización de la presente invención consiste en polímeros de silicona que comprenden en su estructura la unidad de la fórmula IV siguiente:



donde los radicales G_1 , que son idénticos o diferentes, representan hidrógeno, un radical de alquilo C_1 - C_{10} o un radical de fenilo; los radicales G_2 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquileo C_1 - C_{10} ; G_3 representa un residuo polimérico resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero aniónico que contiene insaturación etilénica; G_4 representa un residuo polimérico resultante de la (homo)-polimerización de al menos un monómero hidrofóbico que contiene insaturación etilénica; m y n son iguales a 0 o 1; a es un número entero que varía de 0 a 50; b es un número entero que puede estar entre 10 y 350, c es un número entero que varía de 0 a 50; con la condición de que uno de los parámetros a y c sea diferente de 0.

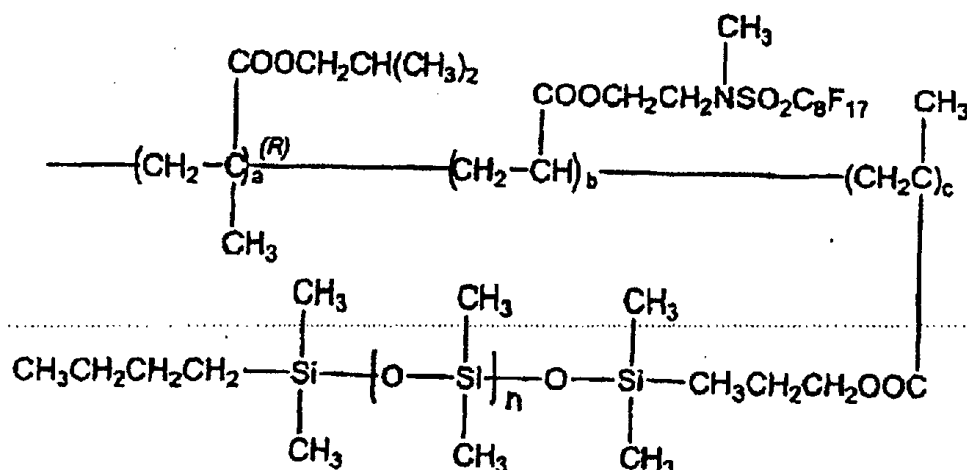
[0165] Preferiblemente, la unidad de la fórmula (IV) del texto anterior tiene al menos una, e incluso más preferiblemente todas, de las siguientes características:

- los radicales G_1 denotan un radical de alquilo, preferiblemente un radical de metilo;
- n no es cero, y los radicales G_2 representan un radical bivalente C_1 - C_3 , preferiblemente un radical de propileno;
- G_3 representa un radical polimérico resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero del tipo ácido carboxílico que contiene insaturación etilénica, preferiblemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico;
- G_4 representa un radical polimérico resultante de la homo polimerización de al menos un monómero del tipo alquil (met)acrilato C_1 - C_{10} , preferiblemente isobutil o metil (met)acrilato.

[0166] Ejemplos de polímeros de silicona correspondientes a la fórmula (IV) son, en particular, polidimetilsiloxanos (PDMSs) sobre los que están injertados, vía una cadena de conexión de tipo tiopropileno, unidades poliméricas mezcladas del tipo ácido poli(met)acrílico y del tipo polialquil (met)acrilato.

[0167] Otros ejemplos de polímeros de silicona correspondientes a la fórmula (IV) son, en particular, polidimetilsiloxanos (PDMSs) sobre los que están injertados, vía una cadena de conexión tipo tiopropileno, unidades poliméricas del tipo poliisobutil (met)acrilato.

[0168] Tales polímeros incluyen polímeros que comprenden al menos un grupo la fórmula:

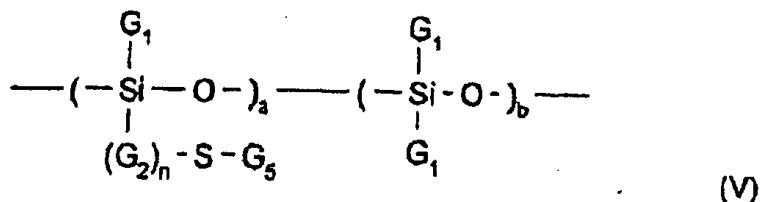


donde

5 a, b y c, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno un número que varía de 1 a 100.000; y los grupos terminales, que pueden ser idénticos o diferentes, se seleccionan seleccionados de los grupos lineales de alquilo C₁-C₂₀, grupos alquilo C₃-C₂₀ de cadena ramificada, grupos arilo C₃-C₂₀, grupos alcoxi C₁-C₂₀ lineales y grupos alcoxi C₃-C₂₀ ramificados.

10 [0169] Tales polímeros se describe en las patentes US 4.972.037, US 5.061.481, US 5.209.924, US 5.849.275, US 6.033.650 y las solicitudes de patente WO93/23446 y WO95/06078.

[0170] Otra familia de polímeros de silicona que tiene una estructura de polisiloxano injertada con monómeros orgánicos sin silicona, que es especialmente adecuada para realizar la presente invención, consiste en polímeros de silicona que comprenden en su estructura la unidad de la fórmula (V) siguiente:



20 donde los radicales G₁ y G₂ tienen el mismo significado que anteriormente; G₅ representa un residuo polimérico resultante de la (homo)-polimerización de al menos un monómero hidrofóbico etilénicamente insaturado o de la copolimerización de al menos un monómero aniónico etilénicamente insaturado y de al menos un monómero hidrofóbico etilénicamente insaturado; n es igual a 0 o 1; a es un número entero que varía de 0 a 50; b es un número entero que pueden ser entre 10 y 350; con la condición que a sea diferente de 0.

25 [0171] La unidad de la fórmula (V) del texto anterior preferiblemente tiene al menos uno, e incluso más preferiblemente todas, de las siguientes características:

- los radicales G₁ denotan un radical de alquilo, preferiblemente un radical de metilo;
- n no es cero, y los radicales G₂ representan un radical C₁-C₃ bivalente, preferiblemente un radical de propileno.

[0172] La masa molecular de promedio numérico de los polímeros de silicona con una estructura de polisiloxano injertada con monómeros orgánicos sin silicona de la invención preferiblemente varía de aproximadamente 10.000 a 1.000.000 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 10.000 a 100.000.

35 [0173] Aún otros componentes filmógenos pueden ser en forma de una dimeticona ciclizada. El término "dimeticona ciclizada" se refiere a un organosiloxano compuesto por unidades de repetición --[Si-O₂2]--, o "D", que forman una o más partes ciclizadas en el polímero final. Las partes ciclizadas, o anillos, se forman por reticulación de ciertas partes a lo largo de la cadena de organosiloxano para formar anillos que se pueden alinear estructuralmente a lo largo de la cadena polimérica de la manera representada por debajo:



Preferiblemente, los anillos del polímero tienen un peso molecular que varía de aproximadamente 40.000 a 50.000, más preferiblemente aproximadamente 45.000, con el polímero final con un peso molecular que varía de aproximadamente 1,6 a 2,6, preferiblemente aproximadamente 2,0 millones. La dimeticona ciclizada se puede comprar de Jeen International bajo el nombre comercial JEESILC IDD que es una mezcla de dimeticona ciclizada (que tiene el nombre INCI, dimethicone crosspolymer-3) e isododecano; o JEECHEM HPIB que es una mezcla de dimeticona ciclizada (dimethicone crosspolymer-3) y poliisobuteno hidrogenado y ciclometicona.

Polímeros de bloque adecuados como polímeros filmógenos:

El término "polímero etilénico" se refiere a un polímero obtenido por polimerización de monómeros que incluye una insaturación etilénica

[0174] El término "polímero de bloque" se refiere a un polímero que comprende al menos dos bloques diferentes y preferiblemente al menos tres bloques diferentes.

[0175] El polímero filmógeno también puede ser un polímero de bloque etilénico lineal filmógeno, que está ventajosamente libre de estireno. Más preferiblemente, el polímero de bloque comprende al menos dos bloques que son incompatibles mutuamente y tienen temperaturas de transición vítrea diferentes (T_g), los dos bloques están enlazados juntos vía un bloque intermedio que comprende al menos un monómero constituyente del primer bloque y al menos un monómero constituyente del segundo bloque.

[0176] El índice de polidispersidad I del polímero es igual a la proporción de la masa media en peso M_p a la masa de media en número M_n . La masa molar media en peso (M_p) y la masa molar media en número (M_n) se determinan por cromatografía en fase líquida de permeación en gel (solvente THF, curva de calibración establecida con estándares de poliestireno lineal, detector refractométrico).

[0177] La masa media en peso (M_p) del polímero usado en la composición según la invención es preferiblemente menor o igual a 300.000; varía, por ejemplo, de 35.000 a 200.000 y mejor todavía de 45.000 a 150.000.

[0178] La masa media en número (M_n) del polímero usado en la composición según la invención es preferiblemente menor o igual a 70.000; varía, por ejemplo, de 10.000 a 60.000 y mejor todavía de 12.000 a 50.000.

[0179] El índice de polidispersidad del polímero de bloque de la presente invención es mayor de 2, por ejemplo mayor de 2 y menor o igual a 9, preferiblemente mayor o igual a 2,5, por ejemplo varía de 2,5 a 8, y mejor todavía mayor o igual a 2,8, especialmente de 2,8 a 6.

[0180] Ejemplos de polímeros de bloque adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, los descritos en la aplicación de patente francesa solicitada bajo el número 0311 337.

[0181] El término "mutuamente incompatible" significa que la mezcla formada por la mezcla de al menos dos bloques no es miscible en el líquido orgánico que es la mayor cantidad en peso del medio líquido orgánico de la composición, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (10^5 Pa), para un contenido de mezcla polimérica mayor o igual al 5% en peso, con respecto al peso total de la mezcla (polímeros y solvente), se entiende que:

i) dichos polímeros están presentes en la mezcla en un contenido de manera que la proporción en peso respectivo varíe de 10/90 a 90/10, y

ii) cada uno de los polímeros correspondientes al primer y segundo bloque tiene una masa molecular media (media en peso o media en número) igual a las del polímero de bloque $\pm 15\%$.

[0182] En el caso en el que el medio líquido orgánico comprende una mezcla de líquidos orgánicos, y deberían dos o más líquidos orgánicos estar presentes en las proporciones de masa idénticas, dicha mezcla polimérica es inmisible en al menos uno de éstos.

[0183] Huelga decir, que en el caso en el que el medio líquido orgánico comprende solo un líquido orgánico, este líquido es el líquido orgánico mayoritario.

[0184] Ventajosamente, el líquido orgánico mayoritario de la composición es el solvente orgánico para polimerización del polímero de bloque o el solvente orgánico mayoritario de la mezcla de solventes orgánicos para la polimerización del polímero de bloque.

[0185] El bloque intermedio es un bloque que comprende al menos un monómero constituyente de los al menos dos (co)polímeros de bloque que permite que éste "compatibilice" los al menos dos bloques incompatibles mutuamente.

[0186] Preferiblemente, el polímero usado en la composición según la invención no comprende ningún átomo de silicona en su estructura. El término "estructura" se refiere a la cadena principal del polímero, a diferencia de las cadenas laterales colgantes.

[0187] Preferiblemente, el polímero usado en la composición según la invención no es hidrosoluble, es decir, el polímero no es soluble en agua o en una mezcla de agua y de monoalcoholes inferiores lineales o ramificados que contienen de 2 a 5 átomos de carbono, por ejemplo etanol, isopropanol o n-propanol, sin modificación de pH, en un contenido de material activo de al menos 1% en peso, a temperatura ambiente (25°C).

[0188] Ventajosamente, el polímero de bloque usado según la invención está presente en el medio líquido orgánico de la composición.

[0189] Preferiblemente, el polímero usado en la composición según la invención no es elastomérico.

[0190] El término "no elastomérico" significa que cuando el polímero se somete a una fuerza destinada a estirarlo (por ejemplo en un 30% con respecto a su longitud inicial), no vuelve a una longitud sustancialmente idéntica a su longitud inicial cuando la fuerza cesa.

[0191] Más específicamente, el término "no elastomérico" denota un polímero con una recuperación instantánea $R_i < 50\%$ y una recuperación retardada $R_{2h} < 70\%$ después de haber sido sometido a un 30% de alargamiento. Preferiblemente, R_i es $< 30\%$ y $R_{2h} < 50\%$.

[0192] Más específicamente, la naturaleza no elastomérica del polímero se determina según el protocolo siguiente:

Una película polimérica se prepara por el vertido de una solución del polímero en un molde recubierto por Teflón, seguido de secado durante 7 días en un entorno acondicionado a $23 \pm 5^\circ\text{C}$ y $50 \pm 10\%$ de humedad relativa.

[0193] Una película de aproximadamente 100 μm de espesor se obtiene así, de la que se cortan muestras rectangulares (por ejemplo usando un punzón) de 15 mm de ancho y 80 mm de largo.

[0194] Esta muestra se somete a una tensión de tracción utilizando una máquina vendida bajo la referencia Zwick, a la misma temperatura y condiciones de humedad que para el secado.

[0195] Las muestras se estiran a una velocidad de 50 mm/min y la distancia entre las mordazas es de 50 mm, lo que corresponde a la longitud inicial (l_0) de la muestra.

[0196] La recuperación instantánea R_i se determina de la manera siguiente:

- la muestra se estira un 30% ($\epsilon_{\max}$), es decir, aproximadamente 0,3 veces su longitud inicial (l_0)
- la fuerza se libera aplicando una velocidad de retorno igual a la velocidad de tensión, es decir 50 mm/min, y el alargamiento residual de la muestra se mide como un porcentaje, después del retorno a fuerza cero (ϵ_i).

[0197] La recuperación instantánea en porcentaje (R_i) se da mediante la fórmula siguiente:

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

[0198] Para determinar la recuperación retardada, se mide el alargamiento residual en porcentaje de la muestra (ϵ_{2h}).

[0199] La recuperación retardada en porcentaje (R_{2h}) se da en la fórmula siguiente:

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

[0200] Puramente como guía, un polímero según una forma de realización de la invención tiene una recuperación instantánea R_i de 10% y una recuperación retardada R_{2h} de 30%.

[0201] Cada bloque del polímero usado en la composición según la invención se deriva de un tipo de monómero o de diferentes tipos de monómero.

5 [0202] Esto significa que cada bloque puede consistir en un homopolímero o un copolímero; este copolímero que constituye el bloque puede ser a su vez aleatorio o alternante.

[0203] Ventajosamente, el bloque intermedio que comprende al menos un constituyente de los al menos dos (co)polímeros de bloque es un polímero aleatorio.

10 [0204] Preferiblemente, el bloque intermedio se deriva esencialmente de monómeros constituyentes de los al menos dos (co)polímeros de bloque.

[0205] El término "esencialmente" significa al menos 85%, preferiblemente al menos 90%, mejor aún 95% e incluso mejor aún 100%.

15 [0206] Ventajosamente, el bloque intermedio tiene una temperatura de transición vítrea T_g que está entre las temperaturas de transición vítrea de los al menos dos bloques.

20 [0207] Las temperaturas de transición vítrea indicadas para el primer y segundo bloque pueden ser valores de T_g teóricos determinados a partir de los valores teóricos de T_g de los monómeros constituyentes de cada uno de los bloques, que se pueden encontrar en un manual de referencia tal como el Polymer Handbook, 3rd Edition, 1989, John Wiley, según la relación siguiente, conocida como ley de Fox:

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

25 ω_i es la fracción de masa del monómero i en el bloque en consideración y T_{gi} es la temperatura de transición vítrea del homopolímero del monómero i .

[0208] A menos que se indique lo contrario, los valores de T_g indicados para al menos dos bloques en la presente solicitud de patente son valores de T_g teóricos.

30 [0209] Ventajosamente, al menos dos bloques del polímero son de manera que la diferencia entre las temperaturas de transición vítrea de los primeros y los segundos bloques es generalmente mayor de 10°C, preferiblemente mayor de 20°C y mejor aún mayor de 30°C.

35 [0210] En particular, un bloque se puede elegir de:

- a) un bloque con una T_g mayor o igual a 40°C,
- b) un bloque con una T_g inferior o igual a 20°C,
- c) un bloque con una T_g entre 20 y 40°C,

40 y el otro bloque se puede elegir de una categoría a), b) o c) diferente del primer bloque.

[0211] En la presente invención, la expresión:

45 "entre... y..." es para indicar una escala de valores para los que los límites mencionados están excluidos, y "desde... hasta..." y "que varía de... a..." es para indicar un intervalo de valores para el que los límites están incluidos.

a) Bloque con una T_g mayor o igual a 40°C

50 [0212] El bloque con una T_g mayor o igual a 40°C tiene, por ejemplo, una T_g que varía de 40 a 150°C, preferiblemente mayor o igual a 50°C, por ejemplo que varía de 50°C a 120°C y mejor todavía mayor o igual a 60°C, por ejemplo que varía de 60°C a 120°C.

55 [0213] El bloque con una T_g mayor o igual a 40°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

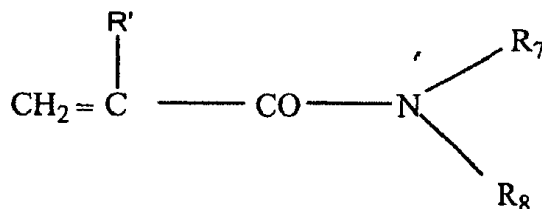
[0214] En el caso en el que este bloque es un homopolímero, se deriva de un monómero cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 40°C.

60 [0215] En el caso en el que el primer bloque es un copolímero, se puede derivar total o parcialmente de uno o más monómeros, cuya naturaleza y concentración se selecciona de manera que la T_g del copolímero resultante es mayor o igual a 40°C. El copolímero puede comprender, por ejemplo:

- monómeros cuyo homopolímero tiene un valor de T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo una T_g que varía de 40 a 150°C, preferiblemente mayor o igual a 50°C, por ejemplo que varía de 50°C a 120°C y mejor todavía mayor o igual a 60°C, por ejemplo que varía de 60°C a 120°C, y
- monómeros cuyo homopolímero tiene un valor de T_g inferior a 40°C, elegidos de monómeros cuyo homopolímero tiene una T_g entre 20 y 40°C y/o monómeros cuyo homopolímero tiene una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo una T_g que varía de -100 a 20°C, preferiblemente menor de 15°C, especialmente que varía de -80°C a 15°C y mejor aún menor de 10°C, por ejemplo que varía de -50°C a 0°C, como se describe más adelante.

[0216] Los monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 40°C se eligen, preferiblemente, de los monómeros siguientes, conocidos también como los monómeros principales:

- metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, donde R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado no sustituido que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo o R_1 representa un C_4 a C_{12} grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} ,
- acrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$, donde R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} tal como un grupo isobornilo o un grupo terc-butilo,
- (met)acrilamidas de la fórmula:



donde R_7 y R_8 , que pueden ser idénticos o diferentes, cada uno representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado C_1 a C_{12} tal como un grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, isooctilo o isononilo; o R_7 representa H y R_8 representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutil, y R' denota H o metilo. Ejemplos de monómeros que se pueden mencionar incluyen N-butilacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N,N-dibutilacrilamida,

- y sus mezclas derivadas.

[0217] Los monómeros principales que se prefieren particularmente son metacrilato de metilo, isobutil (met)acrilato e isobornil (met)acrilato, y sus mezclas derivadas.

b) Bloque con una T_g inferior o igual a 20°C

[0218] El bloque con una T_g inferior o igual a 20°C tiene, por ejemplo, una T_g que varía de -100 a 20°C, preferiblemente menor o igual a 15°C, especialmente que varía de -80°C a 15°C y mejor todavía menor o igual a 10°C, por ejemplo que varía de -50°C a 0°C.

[0219] El bloque con una T_g inferior o igual a 20°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

[0220] En el caso en el que este bloque es un homopolímero, se deriva de monómeros que son de manera que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen temperaturas de transición vítrea inferiores o iguales a 20°C. Este segundo bloque puede ser un homopolímero que consiste en solo un tipo de monómero (para el que la T_g del homopolímero correspondiente es inferior o igual a 20°C).

[0221] En el caso en el que el bloque con una T_g inferior o igual a 20°C es un copolímero, se puede derivar total o parcialmente de uno o más monómeros, cuya naturaleza y concentración se elige de manera que la T_g del copolímero resultante es inferior o igual a 20°C.

[0222] Puede comprender, por ejemplo:

- uno o más monómeros cuyos homopolímeros correspondientes tienen una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo una T_g que varía de -100°C a 20°C, preferiblemente menor de 15°C, especialmente que varía de -80°C a 15°C y mejor todavía menor de 10°C, por ejemplo que varía de -50°C a 0°C, y
- uno o más monómeros cuyos homopolímeros correspondientes tienen una T_g mayor de 20°C, tales como monómeros con una T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo una T_g que varía de 40 a 150°C, preferiblemente mayor o igual a 50°C, por ejemplo que varía de 50°C a 120°C y mejor todavía mayor o igual a 60°C, por ejemplo que varía de 60°C a 120°C y/o monómeros con una T_g entre 20 y 40°C, como se ha descrito anteriormente.

[0223] Preferiblemente, el bloque con una T_g inferior o igual a 20°C es un homopolímero.

[0224] Los monómeros cuyo homopolímero tiene una T_g inferior o igual a 20°C se eligen preferiblemente de los monómeros siguientes, o monómero principal:

- acrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,
- R_3 representa un grupo alquilo no sustituido lineal o ramificado C_1 a C_{12} , con la excepción del grupo terc-butilo, donde uno o más hetero átomos elegidos de O, N y S se intercala(n) opcionalmente,
- metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,
- R_4 representa un grupo alquilo lineal o ramificado C_6 a C_{12} no sustituido, donde uno o más hetero átomos elegidos de O, N y S se intercala(n) opcionalmente;
- ésteres de vinilo de la fórmula $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$
- donde R_5 representa un grupo alquilo lineal o ramificado C_4 a C_{12} ,
- viniléteres de alquilo C_4 a C_{12} , tales como viniléter de metilo y viniléter etilo,
- N-(C_4 a C_{12})alquil acrilamidas, tal como N-octilacrilamida,
- y sus mezclas derivadas.

[0225] Los monómeros principales que son particularmente preferidos para el bloque con una T_g inferior o igual a 20°C son alquil acrilatos cuya cadena de alquilo contiene de 1 a 10 átomos de carbono, con la excepción del grupo terc-butilo, tal como metil acrilato, isobutil acrilato y 2-etilhexil acrilato, y sus mezclas derivadas.

c) Bloque con una T_g entre 20 y 40°C

[0226] El bloque con una T_g entre 20 y 40°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

[0227] En el caso en el que este bloque es un homopolímero, se deriva a partir de un monómero (o monómero principal) cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea entre 20 y 40°C.

[0228] Los monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea entre 20 y 40°C se eligen preferiblemente de n-butil metacrilato, ciclodecil acrilato, neopentil acrilato e isodecilacrilamida, y sus mezclas derivadas.

[0229] En el caso en el que el bloque con una T_g entre 20 y 40°C sea un copolímero, se deriva total o parcialmente de uno o más monómeros (o monómero principal) cuya naturaleza y concentración se eligen de manera que la T_g del copolímero resultante sea entre 20 y 40°C.

[0230] Ventajosamente, el bloque con una T_g entre 20 y 40°C es un copolímero totalmente o parcialmente derivado de:

- monómeros principales cuyos homopolímeros correspondientes tienen una T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo una T_g que varía de 40°C a 150°C, preferiblemente mayor o igual a 50°C, por ejemplo que varía de 50 a 120°C y mejor todavía mayor o igual a 60°C, por ejemplo que varía de 60°C a 120°C, como se ha descrito anteriormente, y
- monómeros principales cuyos homopolímeros correspondientes tienen una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo una T_g que varía de -100 a 20°C, preferiblemente inferior o igual a 15°C, especialmente que varía de -80°C a 15°C y mejor todavía inferior o igual a 10°C, por ejemplo que varía de -50°C a 0°C, como se ha descrito anteriormente,

dichos monómeros se eligen de manera que la T_g del copolímero que forma el primer bloque es entre 20 y 40°C.

[0231] Tales monómeros principales se eligen, por ejemplo, de metil metacrilato, isobornil acrilato y metacrilato, butil acrilato y 2-etilhexil acrilato, y sus mezclas derivadas.

[0232] Preferiblemente, la proporción del segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C varía de 10% a 85% en peso, mejor todavía de 20% a 70% e incluso mejor todavía de 20% a 50% en peso del polímero.

[0233] Según una forma de realización, el polímero de bloque usado en la composición según la invención está libre de estireno. El término "polímero libre de estireno" se refiere a un polímero que comprende menos del 10%, preferiblemente menos del 5%, preferiblemente menos del 2% y más preferiblemente menos del 1% en peso, o está libre completamente, de monómeros de estireno tales como estireno o derivados de estireno, por ejemplo metilestireno, cloroestireno o clorometilestireno.

[0234] Según una forma de realización, el polímero de bloque de la composición según la invención se deriva de monómeros etilénicos alifáticos. El término "monómero alifático" se refiere a un monómero que no comprende ningún grupo aromático.

[0235] Sin embargo, cada uno de los bloques puede contener en pequeñas proporciones al menos un monómero constituyente del otro bloque.

5 [0236] Así, el primer bloque puede contener al menos un monómero constituyente del segundo bloque, y viceversa.

10 [0237] Cada uno del primer y/o segundo bloque puede comprender, además de los monómeros indicados anteriormente, uno o más monómeros conocidos como monómeros adicionales, que son diferentes de los monómeros principales mencionados anteriormente.

[0238] La naturaleza y cantidad de este o estos monómeros adicionales se eligen de manera que el bloque en el que están presentes tenga la temperatura de transición vítrea deseada.

15 [0239] Este monómero adicional se elige, por ejemplo, de:

a) monómeros hidrofílicos tales como:

- 20 – monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos una función de ácido carboxílico o sulfónico, por ejemplo:
- ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, anhídrido maléico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrilamidopropanesulfónico, ácido vinilbenzoico, ácido vinilfosfórico, y sales derivadas,
- 25 – monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos una función de amina terciaria, por ejemplo 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, dimetilaminoetil metacrilato, dietilaminoetil metacrilato y dimetilaminopropilmetacrilamida, y sales derivadas,
- metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$
- donde R_6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, dicho grupo alquilo es sustituido con uno o más
- 30 – sustituyentes elegidos de los grupos hidroxilo (por ejemplo 2-hidroxipropil metacrilato y 2-hidroxietil metacrilato) y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F), tal como trifluoroetil metacrilato,
- metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,
- R_9 representa un grupo alquilo lineal o ramificado C_6 a C_{12} donde uno o más hetero átomos elegidos de O, N y S se intercala(n) opcionalmente, dicho grupo alquilo es sustituido con uno o
- 35 – más sustituyentes elegidos de grupos hidroxilo y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F);
- acrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$,
- R_{10} representa un grupo alquilo lineal o ramificado C_1 a C_{12} sustituido con uno o más sustituyentes elegidos de grupos hidroxilo y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F), tal como 2-hidroxipropil acrilato y
- 40 – 2-hidroxietil acrilato, o R_{10} representa un alquil-O-POE (polioxietileno) C_1 a C_{12} con repetición de la unidad de oxietileno de 5 a 30 veces, por ejemplo metoxi-POE, o
- R_{10} representa un grupo polioxietileno que comprende de 5 a 30 unidades de óxido de etileno

45 b) monómeros etilénicamente insaturados que comprenden uno o más átomos de silicona, tal como metacriloxipropiltrimetoxisilano y metacriloxipropiltris(trimetilsilo)silano,

- y sus mezclas derivadas.

50 [0240] Monómeros adicionales que se prefieren particularmente son ácido acrílico, ácido metacrílico y trifluoroetil metacrilato, y sus mezclas derivadas.

[0241] Este o estos monómeros adicionales generalmente representan una cantidad inferior o igual a 30% en peso, por ejemplo de 1% a 30% en peso, preferiblemente de 5% a 20% en peso y más preferiblemente de 7% a 15% en peso, con respecto al peso total del primer y/o segundo bloque.

55 [0242] Según una forma de realización preferida, el polímero de bloque usado en la composición según la invención es un polímero sin silicona, es decir un polímero libre de átomos de silicona.

60 [0243] Preferiblemente, cada uno de los al menos dos bloques comprende al menos un monómero elegido de ésteres de ácidos (met)acrílicos tal como se ha definido anteriormente y opcionalmente un monómero elegido de ácido (met)acrílico, y sus mezclas derivadas.

[0244] Ventajosamente, cada uno de los al menos dos bloques se deriva exclusivamente de al menos un monómero elegido de ésteres de ácidos (met)acrílicos tal como se ha definido anteriormente y opcionalmente un monómero elegido de ácido (met)acrílico, y sus mezclas derivadas.

65

[0245] El polímero usado en la composición según la invención se puede obtener por polimerización de solución de radicales libres según el siguiente proceso de preparación:

- una porción del solvente de polimerización se introduce en un reactor adecuado y se calienta hasta que se alcanza la temperatura adecuada para la polimerización (típicamente entre 60 y 120°C),
- una vez que se alcanza esta temperatura, los monómeros constituyentes del primer bloque se introducen en presencia de alguno de los iniciadores de polimerización,
- después de un tiempo T que corresponde a un grado máximo de conversión de 90%, los monómeros constituyentes del segundo bloque y el resto del iniciador se introducen,
- la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo T (que varía de 3 a 6 horas), después del cual la mezcla se enfría a temperatura ambiente,
- se obtiene el polímero disuelto en el solvente de polimerización.

[0246] El término "solvente de polimerización" se refiere a un solvente o una mezcla de solventes. El solvente de polimerización se puede elegir especialmente de acetato de etilo, acetato de butilo, alcoholes tales como isopropanol o etanol, y alcanos alifáticos tales como isododecano, y sus mezclas derivadas. Preferiblemente, el solvente de polimerización es una mezcla de acetato de butilo e isopropanol o isododecano.

[0247] Según una primera forma de realización, el polímero de bloque usado en la composición según la invención comprende al menos un (especialmente un) primer bloque con una T_g mayor o igual a 40°C, como se ha descrito anteriormente en a) y al menos un (especialmente un) segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C, como se ha descrito anteriormente en b).

[0248] Preferiblemente, el primer bloque con una T_g mayor o igual a 40°C es un copolímero derivado de monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 40°C, tal como los monómeros anteriormente descritos.

[0249] Ventajosamente, el segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C es un homopolímero especialmente derivado de monómeros como se ha descrito anteriormente.

[0250] Preferiblemente, la proporción del bloque con una T_g mayor o igual a 40°C varía de 20% a 90%, mejor todavía de 30% a 80% e incluso mejor todavía de 50% a 70% en peso del polímero.

[0251] Preferiblemente, la proporción del bloque con una T_g inferior o igual a 20°C varía de 5% a 75%, preferiblemente de 15% a 50% y mejor todavía de 25% a 45% en peso del polímero.

[0252] Así, según una primera variante, el polímero usado en la composición según la invención puede comprender:

- un primer bloque con una T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo con una T_g que varía de 70 a 110°C, que es un copolímero de metil metacrilato/ácido acrílico,
- un segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo que varía de 0 a 20°C, que es un homopolímero de metil acrilato, y
- un bloque intermedio que es un copolímero de metil metacrilato/ácido acrílico/metil acrilato.

[0253] Según una segunda variante, el polímero usado en la composición según la invención puede comprender:

- un primer bloque con una T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo que varía de 70 a 100°C, que es un copolímero de metil metacrilato/ácido acrílico/trifluoroetil metacrilato,
- un segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo que varía de 0 a 20°C, que es un homopolímero de metil acrilato, y
- un bloque intermedio que es un copolímero aleatorio de metil metacrilato/ácido acrílico/trifluoroetil metacrilato.

[0254] Según una tercera variante, el polímero usado en la composición según la invención puede comprender:

- un primer bloque con una T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo que varía de 85 a 115°C, que es un copolímero de isobornil acrilato/isobutil metacrilato,
- un segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo que varía de -85 a -55°C, que es un homopolímero de 2-etilhexil acrilato, y
- un bloque intermedio, que es un copolímero aleatorio de isobornil acrilato/isobutil metacrilato/2-etilhexil acrilato.

[0255] Según una cuarta variante, el polímero usado en la composición según la invención puede comprender:

- un primer bloque con una T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo que varía de 85 a 115°C, que es un copolímero de isobornil acrilato/metil metacrilato,
- un segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo que varía de -85 a -55°C, que es un homopolímero de 2-etilhexil acrilato, y
- un bloque intermedio que es un copolímero aleatorio de isobornil acrilato/metil metacrilato/2-etilhexil acrilato.

[0256] Según una quinta variante, el polímero usado en la composición según la invención puede comprender:

- un primer bloque con una T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo que varía de 95 a 125°C, que es un copolímero de isobornil acrilato/isobornil metacrilato,
- un segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo que varía de -85 a -55°C, que es un homopolímero de 2-etilhexil acrilato, y
- un bloque intermedio que es un copolímero aleatorio de isobornil acrilato/isobornil metacrilato/2-etilhexil acrilato.

[0257] Según una sexta variante, el polímero usado en la composición según la invención puede comprender:

- un primer bloque con una T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo que varía de 85 a 115°C, que es un copolímero de isobornil metacrilato/isobutil metacrilato,
- un segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo que varía de -35 a -5°C, que es un homopolímero de isobutil acrilato, y
- un bloque intermedio que es un copolímero aleatorio de isobornil metacrilato/isobutil acrilato.

[0258] Según una séptima variante, el polímero usado en la composición según la invención puede comprender:

- un primer bloque con una T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo que varía de 95 a 125°C, que es un copolímero de isobornil acrilato/isobornil metacrilato,
- un segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo que varía de -35 a -5°C, que es un homopolímero de isobutil acrilato, y
- un bloque intermedio que es un copolímero aleatorio de isobornil acrilato/isobornil metacrilato/isobutil acrilato.

[0259] Según una octava variante, el polímero usado en la composición según la invención puede comprender:

- un primer bloque con una T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo que varía de 60 a 90°C, que es un copolímero de isobornil acrilato/isobutil metacrilato,
- un segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo que varía de -35 a -5°C, que es un homopolímero de isobutil acrilato, y
- un bloque intermedio que es un copolímero aleatorio de isobornil acrilato/isobutil metacrilato/isobutil acrilato.

[0260] Según una segunda forma de realización, el polímero usado en la composición según la invención comprende al menos un (especialmente un) primer bloque con una temperatura de transición vítrea (T_g) entre 20 y 40°C, conforme a los bloques descritos en c) y al menos un (especialmente un) segundo bloque con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C, como se ha descrito anteriormente en b) o una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 40°C, como se describe en a) por encima.

[0261] Preferiblemente, la proporción del primer bloque con una T_g entre 20 y 40°C varía de 10% a 85%, mejor todavía de 30% a 80% e incluso mejor todavía de 50% a 70% en peso del polímero.

[0262] Cuando el segundo bloque es un bloque con una T_g mayor o igual a 40°C, está preferiblemente presente en una proporción que varía de 10% a 85% en peso, mejor todavía de 20% a 70% e incluso mejor todavía de 30% a 70% en peso del polímero.

[0263] Cuando el segundo bloque es un bloque con una T_g inferior o igual a 20°C, está preferiblemente presente en una proporción que varía de 10% a 85% en peso, mejor todavía de 20% a 70% e incluso mejor todavía de 20% a 50% en peso del polímero.

[0264] Preferiblemente, el primer bloque con una T_g entre 20 y 40°C es un copolímero derivado de monómeros que son de manera que el homopolímero correspondiente tiene una T_g mayor o igual a 40°C, y de monómeros que son de manera que el homopolímero correspondiente tiene una T_g inferior o igual a 20°C.

[0265] Ventajosamente, el segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C o con una T_g mayor o igual a 40°C es un homopolímero.

[0266] Así, según una primera variante de esta segunda forma de realización, el polímero usado en la composición según la invención puede comprender:

- un primer bloque con una T_g entre 20 y 40°C, por ejemplo con una T_g de 25 a 39°C, que es un copolímero que comprende al menos un monómero de metil acrilato, al menos un monómero de metil metacrilato y al menos un monómero de ácido acrílico,
- un segundo bloque con una T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo que varía de 85 a 125°C, que es un homopolímero compuesto por monómeros de metil metacrilato, y
- un bloque intermedio que comprende al menos un monómero de metil acrilato o metil metacrilato, y
- un bloque intermedio que comprende metil metacrilato, al menos un monómero de ácido acrílico y al menos un monómero de metil acrilato.

[0267] Según una segunda variante de esta segunda forma de realización, el polímero usado en la composición según la invención puede comprender:

- un primer bloque con una T_g entre 20 y 40°C, por ejemplo con una T_g de 21 a 39°C, que es un copolímero que comprende isobornil acrilato/isobutil metacrilato/2-etilhexil acrilato,
- un segundo bloque con una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo que varía de -65 a -35°C, que es un homopolímero de metil metacrilato, y
- un bloque intermedio que es un copolímero aleatorio de isobornil acrilato/isobutil metacrilato/2-etilhexil acrilato.

[0268] Según una tercera variante de esta segunda forma de realización, el polímero usado en la composición según la invención puede comprender:

- un primer bloque con una T_g entre 20 y 40°C, por ejemplo con una T_g de 21 a 39°C, que es un copolímero de isobornil acrilato/metil acrilato/ácido acrílico,
- un segundo bloque con una T_g mayor o igual a 40°C, por ejemplo que varía de 85 a 115°C, que es un homopolímero de isobornil acrilato, y
- un bloque intermedio que es un copolímero aleatorio de isobornil acrilato/metil acrilato/ácido acrílico.

Polímeros etilénicos injertados adecuados para su uso como polímeros filmógenos:

El polímero filmógeno puede también ser en forma de una dispersión de partículas, preferiblemente partículas sólidas, de un polímero etilénico injertado en una fase grasa líquida. Tal dispersión se describe especialmente en la solicitud de patente internacional solicitada bajo el número de depósito PCT/FR03/03709. El término polímero "etilénico" se refiere a un polímero obtenido por polimerización de monómeros etilénicamente insaturados.

[0269] La dispersión del polímero etilénico injertado está libre especialmente de polímero estabilizante diferente de dicho polímero injertado, tal como los descritos en la EP0749747 y el descrito a continuación, y las partículas de polímero etilénico injertado no se estabilizan por lo tanto por superficie con tales polímeros estabilizantes adicionales. El polímero injertado se dispersa por lo tanto en la fase grasa líquida en ausencia de estabilizador de superficie adicional para las partículas.

[0270] El término polímero "injertado" se refiere a un polímero que tiene una estructura que comprende al menos una cadena lateral que es colgante o está localizada en el extremo de una cadena, y preferiblemente colgante.

[0271] Ventajosamente, el polímero etilénico injertado comprende una estructura etilénica que es insoluble en dicha fase grasa líquida, y las cadenas laterales enlazadas de manera covalente a dicha estructura, que son solubles en la fase grasa líquida.

[0272] El polímero etilénico injertado es especialmente un polímero no reticulado. En particular, el polímero se obtiene por polimerización de monómeros que comprenden solo un grupo polimerizable.

[0273] El polímero etilénico injertado es preferiblemente un polímero filmógeno.

[0274] El término polímero "filmógeno" se refiere a un polímero capaz, por sí mismo o en presencia de un agente filmógeno auxiliar, de formar una película continua que se adhiere a un soporte, especialmente a materiales queratínicos, preferiblemente una película cohesiva y mejor todavía una película cuyas propiedades de cohesión y mecánicas son de manera que dicha película se pueden aislar de dicho soporte.

[0275] Según una forma de realización de la invención, el polímero etilénico injertado es un polímero acrílico injertado.

[0276] El polímero etilénico injertado se puede obtener especialmente por polimerización de radicales libres en un medio de polimerización orgánico:

- de al menos un monómero etilénico, en particular de al menos un monómero acrílico y opcionalmente de al menos un monómero de vinilo no acrílico adicional, para formar dicha estructura insoluble; y
- de al menos un macromonómero que comprende un grupo extremo polimerizable para formar las cadenas laterales, dicho macromonómero tiene una masa molecular media en peso mayor o igual a 200 y el contenido de macromonómero polimerizado representa de 0,05% a 20% en peso del polímero.

[0277] La fase grasa líquida puede contener el medio de polimerización orgánico para el polímero etilénico injertado.

[0278] El medio de dispersión líquido orgánico, correspondiente al medio en el que se suministra el polímero injertado, puede ser idéntico al medio de polimerización.

[0279] Sin embargo, el medio de polimerización se puede sustituir total o parcialmente por otro medio líquido orgánico. Este otro medio líquido orgánico se puede añadir, después de la polimerización, al medio de polimerización. Dicho medio de polimerización se evapora luego total o parcialmente.

[0280] La fase grasa líquida puede contener compuestos orgánicos líquidos diferentes de los presentes en el medio de dispersión. Estos otros compuestos se eligen de manera que el polímero injertado permanece en forma dispersa en la fase grasa líquida.

[0281] El medio de dispersión líquido orgánico está presente en la fase grasa líquida de la composición según la invención debido a la introducción en la composición de la dispersión de polímero injertado obtenido.

a) Fase grasa líquida:

[0282] La fase grasa líquida comprende, preferiblemente de forma predominante, uno o más compuestos orgánicos líquidos (o aceites) tal y como se define a continuación.

[0283] En particular, la fase grasa líquida es una fase orgánica líquida no acuosa que es inmiscible con agua a temperatura ambiente (25°C).

[0284] El término "compuesto orgánico líquido" se refiere a un compuesto no acuoso que está en forma líquida a temperatura ambiente (25°C) y por lo tanto fluye bajo su propio peso.

[0285] El término "compuesto de silicona" se refiere a un compuesto que contiene al menos un átomo de silicona.

[0286] La composición según la invención contiene ventajosamente un aceite volátil como se describe abajo.

[0287] El término "aceite volátil" se refiere a un aceite capaz de evaporarse de la piel, los labios o fibras de queratina en menos de una hora, especialmente con una presión de vapor, a temperatura ambiente y presión atmosférica, que varía de 10^{-3} a 300 mmHg (0,13 Pa a 40.000 Pa).

[0288] El aceite volátil puede ser basado en silicona o no basado en silicona. Se puede elegir especialmente de octametiltetrasiloxano, decametiltetrasiloxano, dodecametiltetrasiloxano, heptametiltetrasiloxano, heptametiltetrasiloxano, octametiltetrasiloxano, decametiltetrasiloxano, isododecano, isodecano e isohexadecano, y sus mezclas derivadas.

[0289] El aceite volátil está ventajosamente presente en una cantidad que varía de 1% a 70% en peso, preferiblemente de 5% a 50% en peso y preferiblemente de 10% a 35% en peso, basado en el peso de la composición.

[0290] La fase grasa líquida puede contener un aceite no volátil como se describe abajo.

[0291] El aceite no volátil está ventajosamente presente en una cantidad que varía de 1% a 80% en peso, preferiblemente de 5% a 60% en peso y preferiblemente de 10% a 50% en peso, basado en el peso de la composición.

[0292] Entre los compuestos orgánicos líquidos o aceites que pueden estar presentes en el medio de dispersión orgánico líquido, cabe mencionar:

- compuestos orgánicos líquidos, especialmente basados en silicona o no basados en silicona, con un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ y preferiblemente menor o igual a $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$,
- monoalcoholes que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$, y
- mezclas derivadas.

[0293] El parámetro de solubilidad global δ según el espacio de solubilidad de Hansen se define en el artículo "Solubility parameter values" de Eric A. Grulke en el libro "Polymer Handbook", 3ª edición, capítulo VII, p. 519-559, por la relación:

$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}$$

donde

- d_D caracteriza las fuerzas de dispersión de Londres que surgen de la formación de dipolos inducidos durante los impactos moleculares,
- d_P caracteriza las fuerzas de interacción de Debye entre los dipolos permanentes, y
- d_H caracteriza las fuerzas de interacciones específicas (tales como unión de hidrógeno, ácido/base, donante/aceptor, etc.).

[0294] La definición de solventes en el espacio de solubilidad según Hansen se describe en el artículo de C. M. Hansen: "The three-dimensional solubility parameters", J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

[0295] Entre los compuestos orgánicos líquidos, especialmente basados en silicona o no basados en silicona, que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, cabe mencionar las sustancias grasas líquidas, especialmente aceites, que se pueden elegir de aceites de fluoro y silicona, naturales o sintéticos, basados en carbono, basados en hidrocarburo, que opcionalmente son ramificados, solos o como una mezcla.

[0296] Entre estos aceites, cabe mencionar los aceites vegetales formados a partir de ésteres de ácido graso y de polioles, en particular triglicéridos, tales como aceite de girasol, aceite de sésamo o aceite de semilla de colza, o ésteres derivados de ácidos o alcoholes que contienen una cadena larga (es decir una cadena que contiene de 6 a 20 átomos de carbono), en particular los ésteres de la fórmula TCOOT' donde T representa un residuo de ácido graso más alto que contiene de 7 a 19 átomos de carbono y T' representa una cadena hidrocarbonada que contiene de 3 a 20 átomos de carbono, tales como palmitatos, adipatos y benzoatos, en particular diisopropil adipato. También cabe mencionar los alcanos lineales, ramificados y/o cíclicos que pueden ser volátiles, y en particular la parafina líquida, jalea de petróleo líquida o poliisobutileno hidrogenado, isododecano o "Isopares", isoparafinas volátiles. También cabe mencionar los ésteres, éteres y cetonas.

[0297] Cabe mencionar los aceites de silicona tales como polidimetilsiloxanos y polimetilfenilsiloxanos, opcionalmente sustituidos con grupos alifáticos y/o aromáticos, que son opcionalmente fluorados, o con grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, tiol y/o amina, y aceites de silicona volátiles, que son especialmente cíclicos.

[0298] En particular, cabe mencionar los aceites volátiles y/o no volátiles, de silicona ramificados opcionalmente.

[0299] El término "aceite volátil" se refiere a un aceite capaz de evaporarse de la piel o los labios en menos de una hora, y especialmente que tiene una presión de vapor, a temperatura ambiente y presión atmosférica, que varía de 10-3 a 300 mmHg (0,13 Pa a 40.000 Pa).

[0300] Como aceites de silicona volátiles que se pueden utilizar en la invención, cabe mencionar las siliconas lineales o cíclicas que contienen de 2 a 7 átomos de silicona, estas siliconas opcionalmente comprenden grupos alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 10 átomos de carbono. Cabe mencionar en particular el octametilsiloxano, decametilsiloxano, dodecametilsiloxano, heptametilsiloxano y decametilsiloxano, y sus mezclas derivadas.

[0301] Entre los aceites de silicona no volátiles que se pueden mencionar están los polidialquilsiloxanos no volátiles, tales como los polidimetilsiloxanos no volátiles (PDMS); polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo, alcoxi o fenilo, que son colgantes o están al final de una cadena de silicona, estos grupos contienen de 2 a 24 átomos de carbono; las fenil siliconas, por ejemplo fenil trimeticonas, fenil dimeticonas, fenil trimetilsiloxi difenilsiloxanos, difenil dimeticonas, difenil metildifeniltrisiloxanos y polimetil-fenilsiloxanos; polisiloxanos modificados con ácidos grasos (especialmente de C_8 - C_{20}), alcoholes grasos (especialmente de C_8 - C_{20}) o polioxiálquilenos (especialmente polioxiétileno y/o polioxiipropileno); amino polisiloxanos; polisiloxanos que

contienen grupos hidroxilo; polisiloxanos de fluoro que comprenden un grupo fluorado que es colgante o está al final de una cadena de silicona, que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, todos o algunos de los átomos de hidrógeno son sustituidos con átomos de flúor; y sus mezclas derivadas.

5 [0302] Como compuestos orgánicos líquidos no basados en silicona con un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, cabe mencionar en particular:

- ésteres lineales ramificados o cíclicos que contienen al menos 6 átomos de carbono, especialmente de 6 a 30 átomos de carbono;
- 10 – éteres que contienen al menos 6 átomos de carbono, especialmente de 6 a 30 átomos de carbono; y
- cetonas que contienen al menos 6 átomos de carbono, especialmente de 6 a 30 átomos de carbono.

15 [0303] La expresión "monoalcoholes líquidos que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$ " se refiere a monoalcoholes líquidos grasos alifáticos que contienen de 6 a 30 átomos de carbono, la cadena hidrocarbonada no comprende un grupo sustitución. Los monoalcoholes según la invención que se pueden mencionar incluyen oleil alcohol, decanol, octildodecanol y linoleil alcohol.

Medio sin silicona

20 [0304] Según una primera forma de realización de la invención, la fase grasa líquida puede ser una fase grasa líquida sin silicona.

25 [0305] El término "fase grasa líquida sin silicona" se refiere a una fase grasa que comprende uno o más compuestos o aceites orgánicos líquidos sin silicona, tales como los mencionados anteriormente, dichos compuestos sin silicona que están predominantemente presentes en la fase grasa líquida, es decir en al menos 50% en peso, especialmente de 50% a 100% en peso, preferiblemente de 60% a 100% en peso (por ejemplo de 60% a 99% en peso), o alternativamente de 65% a 100% en peso (por ejemplo de 65% a 95% en peso), con respecto al peso total de la fase grasa líquida.

30 [0306] Los compuestos orgánicos líquidos sin silicona se pueden seleccionar especialmente de:

- compuestos orgánicos líquidos sin silicona con un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$,
- 35 – Monoalcoholes con un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; y
- mezclas derivadas.

40 [0307] La fase grasa líquida sin silicona puede así opcionalmente comprender compuestos orgánicos líquidos de silicona o aceites, tales como los mencionados previamente, que puede estar presentes en una cantidad inferior al 50% en peso, especialmente que varía de 0,1 % a 40% en peso, o incluso que varía de 1% a 35% en peso, o alternativamente que varía de 5% a 30% en peso, con respecto al peso total de la fase grasa líquida.

45 [0308] Según una forma de realización particular de la invención, la fase grasa líquida sin silicona no contiene ningún compuesto orgánico líquido de silicona o aceites.

[0309] Cuando la fase grasa líquida es una fase grasa líquida sin silicona, los macromonómeros presentes en el polímero injertado son macromonómeros basados en carbono ventajosamente como se describe a continuación.

50 [0310] En particular, cuando la fase grasa líquida es una fase grasa líquida sin silicona, el polímero injertado presente en la composición es ventajosamente un polímero injertado sin silicona.

55 [0311] El término "polímero injertado sin silicona" se refiere a un polímero injertado que predominantemente contiene un macromonómero basado en carbono y opcionalmente que contiene no más de 7% en peso y preferiblemente no más de 5% en peso de macromonómeros de silicona, o incluso está libre de macromonómeros de silicona.

Medio basado en silicona:

60 [0312] Según una segunda forma de realización de la invención, la fase grasa líquida puede ser una fase grasa líquida basada en silicona.

65 [0313] El término "fase grasa líquida basada en silicona" se refiere a una fase grasa que comprende uno o más compuestos orgánicos líquidos basados en silicona o aceites de silicona tales como los descritos previamente, dichos compuestos de silicona que están predominantemente presentes en la fase grasa líquida, es decir en al

menos 50% en peso, especialmente de 50% a 100% en peso, preferiblemente de 60% a 100% en peso (por ejemplo de 60% a 99% en peso), o incluso de 65% a 100% en peso (por ejemplo de 65% a 95% en peso), con respecto al peso total de la fase grasa líquida.

5 [0314] Los compuestos orgánicos líquidos basados en silicona se pueden seleccionar especialmente de:

- compuestos orgánicos líquidos, que son especialmente no basados en silicona o basados en silicona, con un parámetro general de solubilidad según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$.

10 [0315] La fase grasa líquida basada en silicona puede así opcionalmente comprender compuestos orgánicos líquidos no basados en silicona o aceites, como se ha descrito previamente, que pueden estar presentes en una cantidad inferior a 50% en peso, especialmente que varía de 0,1 % a 40% en peso, o incluso que varía de 1% a 35% en peso, o incluso que varía de 5% a 30% en peso, con respecto al peso total de la fase grasa líquida.

15 [0316] Según una forma de realización particular de la invención, la fase grasa líquida basada en silicona no contiene ningún compuesto orgánico líquido no basados en silicona.

20 [0317] Cuando la fase grasa líquida es una fase grasa líquida basada en silicona, los macromonómeros presentes en el polímero injertado son macromonómeros basados en silicona ventajosamente como se describe a continuación.

25 [0318] En particular, cuando la fase grasa líquida es una fase grasa líquida basada en silicona, el polímero injertado presente en la composición es ventajosamente un polímero injertado basado en silicona.

30 [0319] El término "polímero injertado basado en silicona" se refiere a un polímero injertado que contiene predominantemente un macromonómero basado en silicona y opcionalmente que contiene hasta 7% en peso y preferiblemente hasta 5% en peso de macromonómero basado en carbono, o incluso que está libre de macromonómero basado en carbono.

B) Polímero etilénico injertado

35 [0320] Para obtener una dispersión de partículas de polímero etilénico injertado y, específicamente, una dispersión estable del mismo, las personas expertas en la materia deben tener en cuenta numerosas variables y su interacción con el medio de dispersión orgánico líquido. Las variables incluyen, pero de forma no limitativa, la elección de monómeros y macromonómeros que constituyen la estructura del polímero etilénico injertado, el peso molecular del polímero etilénico injertado y la proporción de monómeros y macromonómeros usados para hacer el polímero etilénico injertado.

40 [0321] El término "dispersión estable" se refiere a una dispersión que no es responsable de formar un depósito sólido o de sufrir separación de fase líquida/sólida, especialmente después de la centrifugación, por ejemplo a 4.000 r.p.m. durante 15 minutos.

45 [0322] El polímero etilénico injertado que forma las partículas en dispersión comprende así una estructura que es insoluble en dicho medio de dispersión y una porción que es soluble en dicho medio de dispersión.

[0323] El polímero etilénico injertado puede ser un polímero aleatorio.

50 [0324] Según la invención, el término "polímero etilénico injertado" se refiere a un polímero que se puede obtener por polimerización de radicales libres:

- de uno o más monómero(s) etilénico(s);
- con uno o más macromonómeros, en un medio de polimerización orgánico.

55 [0325] Según la invención, el término "polímero acrílico injertado" se refiere a un polímero que se puede obtener por polimerización de radicales libres:

- de uno o más monómeros acrílicos, y opcionalmente de uno o más monómeros de vinilo no acrílicos adicionales;
- con uno o más macromonómeros, en un medio de polimerización orgánico.

60 [0326] Ventajosamente, los monómeros acrílicos representan de 50% a 100% en peso, preferiblemente de 55% a 100% en peso (especialmente de 55% a 95% en peso) y preferiblemente de 60% a 100% en peso (especialmente de 60% a 90% en peso) de la mezcla de monómeros acrílicos + monómeros de vinilo no acrílicos opcionales.

[0327] Preferiblemente, los monómeros acrílicos se seleccionan de monómeros cuyo homopolímero es insoluble en el medio de dispersión en cuestión, es decir, el homopolímero es en forma sólida (o no disuelto) en una concentración mayor o igual a 5% en peso a temperatura ambiente (20°C) en dicho medio de dispersión.

a) Macromonómeros:

[0328] Según la invención, la expresión "macromonómero que contiene un grupo final polimerizable" se refiere a cualquier polímero que comprende en solo uno de sus extremos un grupo terminal polimerizable capaz de reaccionar durante la reacción de polimerización con monómeros acrílicos y opcionalmente los monómeros de vinilo no acrílicos adicionales que constituyen la estructura. El macromonómero hace posible formar las cadenas laterales del polímero acrílico injertado. El grupo polimerizable del macromonómero puede ser ventajosamente un grupo etilénicamente insaturado capaz de realizar la polimerización de radicales libres con los monómeros que constituyen la estructura.

[0329] El término "macromonómero basado en carbono" se refiere a un macromonómero no basado en silicona y especialmente un macromonómero oligomérico obtenido por polimerización de monómeros no basados en silicona etilénicamente insaturados, y principalmente por polimerización de monómeros de vinilo acrílicos y/o no acrílicos.

[0330] El término "macromonómero basado en silicona" se refiere a un macromonómero de organopolisiloxano y en particular un macromonómero de polidimetilsiloxano.

[0331] Preferiblemente, el macromonómero se selecciona de macromonómeros cuyo homopolímero es soluble en el medio de dispersión en cuestión, es decir, se disuelve completamente en una concentración mayor o igual al 5% en peso y a temperatura ambiente en dicho medio de dispersión.

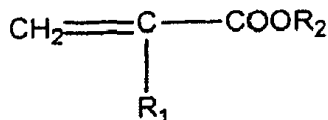
[0332] Así, el polímero acrílico injertado comprende una estructura (o cadena principal) que consiste en una secuencia de unidades acrílicas resultantes de la polimerización especialmente de uno o más monómeros acrílicos y de cadenas laterales (o injertos) derivadas de la reacción de los macromonómeros, dichas cadenas laterales están enlazadas de manera covalente a dicha cadena principal.

[0333] La estructura (o cadena principal) es insoluble en el medio de dispersión en cuestión, mientras que las cadenas laterales (o injertos) son solubles en dicho medio de dispersión.

b) Monómeros:

[0334] En la presente solicitud de patente, el término "monómeros acrílicos" se refiere a monómeros seleccionados de ácido (met)-acrílico, ésteres de ácidos (met)acrílicos (conocidos también como (met)acrilatos), y amidas de ácidos (met)acrílicos (conocidos también como (met)acrilamidas).

[0335] Como monómeros acrílicos que se pueden utilizar para formar la estructura insoluble del polímero, cabe mencionar, solos o como una mezcla, los siguientes monómeros, y también sus sales: -(i) los (met)acrilatos de la fórmula:

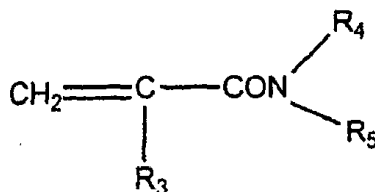


donde:

- R₁ denota un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
- R₂ representa un grupo elegido de:
 - un grupo lineal o ramificado alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, dicho grupo posiblemente comprende en su cadena uno o más hetero átomos elegidos de O, N y S; y/o posiblemente comprende uno o más sustituyentes elegidos de, -OH, átomos de halógeno (F, Cl, Br o I) y -NT₁T₂ con T₁ y T₂, que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de alquilos C₁-C₄ lineales o ramificados; y/o posiblemente siendo sustituidos con al menos un grupo polioxialquileno, en particular con alquileno C₂-C₄, especialmente polioxietileno y/o polioxipropileno, dicho grupo polioxialquileno consiste en una repetición de 5 a 30 unidades de oxialquileno;
 - un grupo alquilo cíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, dicho grupo posiblemente comprende en su cadena uno o más hetero átomos elegidos de O, N y S, y/o posiblemente comprende uno o más sustituyentes elegidos de OH y átomos de halógeno (F, Cl, Br o I).

[0336] Ejemplos de R_2 que se pueden mencionar incluyen el grupo metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, metoxietilo, etoxietilo, metoxipolioxietileno (350 OE), trifluoroetilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo o dimetilaminopropilo;

- 5 – (ii) las (met)acrilamidas de la fórmula:



donde:

- 10 – R_3 denota un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
 – R_4 y R_5 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo lineal o ramificado alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, que puede comprender uno o más sustituyentes elegidos de, -OH, átomos de halógeno (F, Cl, Br o I) y -NR'R'' con R' y R'', que puede ser
 15 idéntico o diferente, elegido de alquilos C_1 - C_4 lineales o ramificados; o
 – R_4 representa un átomo de hidrógeno y R_5 representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutil.

[0337] Como ejemplos de grupos alquilo que pueden constituir R_4 y R_5 , cabe mencionar n-butilo, t-butilo, n-propilo, dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo y dimetilaminopropilo;

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

[0338] Entre estos monómeros acrílicos, aquellos que se puede mencionar más particularmente son metil, etil, propil, butil e isobutil (met)acrilatos; metoxietil o etoxietil (met)acrilatos; trifluoroetil metacrilato; dimetilaminoetil metacrilato, dietilaminoetil metacrilato, 2-hidroxipropil metacrilato, 2-hidroxietil metacrilato, 2-hidroxipropil acrilato, 2-hidroxietil acrilato; dimetilaminopropilmetacrilamida; y sus sales; y sus mezclas derivadas.

[0339] Preferiblemente, los monómeros acrílicos se seleccionan de metil acrilato, metoxietil acrilato, metil metacrilato, 2-hidroxietil metacrilato, ácido acrílico y dimetilaminoetil metacrilato, y sus mezclas derivadas.

[0340] Entre los monómeros de vinilo no acrílicos adicionales que se pueden mencionar están:

- 35 – ésteres de vinilo de la fórmula: $R_6\text{-COO-CH=CH}_2$
 – donde R_6 representa un grupo lineal o ramificado alquilo que contiene de 1 a 6 átomos, o un grupo alquilo cíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono y/o un grupo aromático, por ejemplo de benceno, antraceno o tipo naftaleno;
 40 – monómeros de vinilo no acrílicos que comprenden al menos una función de ácido carboxílico, ácido fosfórico o ácido sulfónico, tal como ácido crotonico, anhídrido maléico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido estirenosulfónico, ácido vinilbenzoico o ácido vinilfosfórico, y sus sales;
 – monómeros de vinilo no acrílicos que comprenden al menos una función de amina terciaria, tal como 2-vinilpiridina o 4-vinilpiridina;
 45 – y sus mezclas derivadas.

[0341] Ventajosamente, los monómeros acrílicos presentes en el polímero injertado comprenden al menos ácido (met)acrílico y al menos un monómero elegido de (met)acrilatos y (met)acrilamidas descrito previamente en los puntos (i) y (ii). Preferiblemente, los monómeros acrílicos comprenden al menos ácido (met)acrílico y al menos un monómero elegido de alquil (met)acrilatos C_1 - C_3 . El ácido (met)acrílico puede estar presente en una cantidad
 50 de al menos 5% en peso, especialmente de 5% a 80% en peso, preferiblemente de al menos 10% en peso, especialmente de 10% a 70% en peso, y preferiblemente de al menos 15% en peso, especialmente de 15% a 60% en peso, con respecto al peso total del polímero.

[0342] Entre las sales que se pueden mencionar están las obtenidas por neutralización de grupos ácidos con bases minerales tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico o hidróxido amónico, o bases orgánicas tales como alcanolaminas, por ejemplo monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina o 2-metil-2-amino-1-propanol.

[0343] Cabe mencionar también las sales formadas por neutralización de unidades de amina terciaria, por ejemplo usando un mineral o ácido orgánico. Entre los ácidos minerales que se pueden mencionar están ácido

sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido yodhídrico, ácido fosfórico y ácido bórico. Entre los ácidos orgánicos que se pueden mencionar están ácidos que comprenden uno o más grupos carboxílicos, sulfónicos o fosfónicos. Pueden ser ácidos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, o ácidos aromáticos alternativamente. Estos ácidos también pueden comprender uno o más hetero átomos elegidos de O y N, por ejemplo en forma de grupos hidroxilo. Ácido acético o ácido propiónico, ácido tereftálico, y ácido cítrico y ácido tartárico se pueden mencionar especialmente.

[0344] Según una forma de realización de la invención, el polímero etilénico injertado no contiene ningún monómero de vinilo no acrílico adicional como se ha descrito anteriormente. En esta forma de realización, la estructura insoluble del polímero etilénico injertado se forma solamente a partir de monómeros acrílicos como se describe previamente.

[0345] Se entiende que estos monómeros acrílicos no polimerizados pueden ser solubles en el medio de dispersión en cuestión, pero el polímero formado con estos monómeros es insoluble en el medio de dispersión.

[0346] Según una forma de realización particular de la invención, el polímero etilénico injertado se puede obtener por polimerización de radicales libres en un medio de polimerización orgánico:

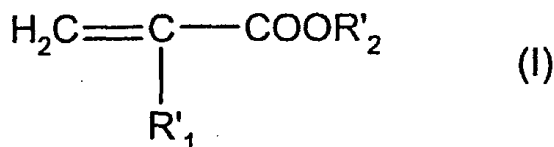
- de un monómero acrílico principal elegido de alquil (met)acrilatos C₁-C₃, solos o como una mezcla, y opcionalmente de uno o más monómeros acrílicos adicionales elegidos de ácido (met)acrílico, ácido metacrílico y alquil(met)acrilatos de la fórmula (I) definida a continuación, y sales derivadas, para formar dicha estructura insoluble; y
- de al menos un macromonómero basado en silicona que comprende un grupo terminal polimerizable, tal y como se ha definido previamente.

[0347] Monómeros acrílicos principales que se pueden utilizar incluyen metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, etil metacrilato, n-propil acrilato, n-propil metacrilato, isopropil acrilato e isopropil metacrilato, y sus mezclas derivadas.

[0348] Metil acrilato, metil metacrilato y etil metacrilato se prefieren más particularmente.

[0349] Los monómeros acrílicos adicionales se pueden seleccionar de:

- ácido (met)acrílico y sus sales,
- los (met)acrilatos de la fórmula (I), y sales derivadas:



donde:

- R'₁ denota un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
- R'₂ representa
- un grupo lineal o ramificado alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, dicho grupo comprende en su cadena uno o más átomos de oxígeno y/o comprende uno o más sustituyentes seleccionados de
- OH, átomos de halógeno (F, Cl, Br o I) y -NR'R'', con R' y R'', que pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de alquilos lineales o ramificados C₁-C₃;
- un grupo alquilo cíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, dicho grupo posiblemente comprende en su cadena uno o más átomos de oxígeno y/o posiblemente comprende uno o más sustituyentes elegidos de OH y átomos de halógeno (F, Cl, Br o I);
- y sus mezclas derivadas.

[0350] Ejemplos de R'₂ que se pueden mencionar incluyen los grupos metoxietilo, etoxietilo, trifluoroetilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo y dimetilaminopropilo.

[0351] Entre estos monómeros acrílicos adicionales, cabe mencionar más particularmente el ácido (met)-acrílico, metoxietil o etoxietil (met)acrilatos; trifluoroetil metacrilato; dimetilaminoetil metacrilato, dietilaminoetil metacrilato, 2-hidroxi-propil metacrilato, 2-hidroxietil metacrilato, 2-hidroxipropil acrilato y 2-hidroxi-etil acrilato, sus sales, y sus mezclas derivadas.

[0352] Ácido acrílico y ácido metacrílico se prefieren más particularmente.

[0353] Los macromonómeros comprenden en uno de los extremos de la cadena un grupo terminal polimerizable capaz de reaccionar durante la polimerización con los monómeros acrílicos y opcionalmente los monómeros de vinilo adicionales, para formar las cadenas laterales del polímero etilénico injertado. Dicho grupo terminal polimerizable puede ser, en particular, un grupo vinilo o (met)acrilato (o (met)-acriloxi), y preferiblemente un grupo (met)acrilato.

[0354] Los macromonómeros se seleccionan preferiblemente de macromonómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) inferior o igual a 25°C, especialmente que varía de -100°C a 25°C y preferiblemente que varía de -80°C a 0°C.

[0355] Los macromonómeros tienen una masa molecular media en peso mayor o igual a 200, preferiblemente mayor o igual a 300, preferiblemente mayor o igual a 500 y más preferiblemente mayor de 600.

[0356] Preferiblemente, los macromonómeros tienen una masa molecular media en peso (M_p) que varía de 200 a 100.000, preferiblemente que varía de 500 a 50.000, preferiblemente que varía de 800 a 20.000, más preferiblemente que varía de 800 a 10.000 e incluso más preferiblemente que varía de 800 a 6.000.

[0357] En la presente solicitud de patente, las masas molares media en peso (M_p) y media numérica (M_n) se determinan por cromatografía de permeación en gel líquida (solvente THF, curva de calibración establecida con estándares de poliestireno lineal, detector refractométrico).

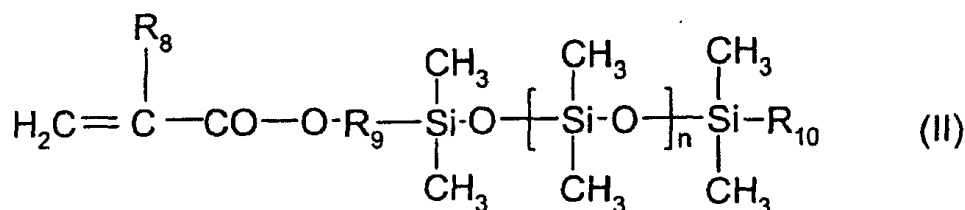
[0358] Los macromonómeros basados en carbono que se pueden mencionar en particular incluyen:

- (i) homopolímeros y copolímeros de alquil acrilato o metacrilato lineal o ramificado C_8 - C_{22} , con un grupo terminal polimerizable elegido de grupos vinilo o (met)acrilato, entre los que cabe mencionar en particular: macromonómeros de poli(2-etilhexil acrilato) con un grupo terminal mono(met)acrilato; macromonómeros de poli(dodecil acrilato) o poli(dodecil metacrilato) con un grupo terminal mono(met)acrilato; macromonómeros de poli(estearil acrilato) o poli(estearil metacrilato) con un grupo terminal mono(met)acrilato. Tales macromonómeros se describen en particular en las patentes EP 895467 y EP 96459, y en el artículo de Gillman K.F., Polymer Letters, Vol 5, página 477-481 (1967). Cabe mencionar en particular los macromonómeros basados en poli(2-etilhexil acrilato) o poli(dodecil acrilato) con un grupo terminal mono(met)acrilato;
- (ii) poliolefinas que contienen un grupo terminal etilénicamente insaturado, en particular que contienen un grupo terminal de (met)acrilato. Ejemplos de tales poliolefinas que se pueden mencionar en particular incluyen los macromonómeros siguientes, entendiéndose que tienen un grupo terminal de (met)acrilato: macromonómeros de polietileno, macromonómeros de polipropileno, macromonómeros de copolímero de polietileno/polipropileno, macromonómeros de copolímero de polietileno/polibutileno, macromonómeros de poliisobutileno; macromonómeros de polibutadieno; macromonómeros de poliisopreno; macromonómeros de polibutadieno; macromonómeros de poli(etileno/butileno)-poliisopreno.

[0359] Tales macromonómeros se describen en particular en la US 5.625.005, que menciona macromonómeros de etileno/butileno y etileno/propileno con un grupo terminal reactivo de (met)acrilato.

[0360] Cabe también mencionar en particular el metacrilato de poli(etileno/butileno) tal como el vendido bajo el nombre Kraton Liquid L-1253 de Kraton Polymers.

[0361] Macromonómeros basados en silicona que se pueden mencionar en particular incluyen polidimetilsiloxanos que contienen grupos terminales mono(met)acrilato, y especialmente los de la fórmula (II) siguiente:



donde R_8 denota un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; R_9 denota un grupo hidrocarbonado bivalente que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y contiene opcionalmente un o dos enlaces de éter -O-; R_{10} denota un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y especialmente de 2 a 8 átomos de carbono; n denota un número entero que varía de 1 a 300, preferiblemente que varía de 3 a 200 y preferiblemente que varía de 5 a 100.

[0362] Macromonómeros basados en silicona que se pueden utilizar incluyen monometacriloxipropil polidimetilsiloxanos tales como los vendidos bajo el nombre PS560-K6 por la empresa United Chemical Technologies Inc. (UCT) o bajo el nombre MCR-M17 por la empresa Gelest Inc.

5 [0363] Preferiblemente, el macromonómero polimerizado (que constituye las cadenas laterales del polímero injertado) representa de 0,1 % a 15% en peso, preferiblemente de 0,2% a 10% en peso y más preferiblemente de 0,3% a 8% en peso, con respecto al peso total del polímero.

10 [0364] Como polímero etilénico injertado preferido particularmente dispersado en una fase grasa líquida sin silicona, es posible usar los obtenidos por polimerización:

- de metil acrilato y de un macromonómero de polietileno/polibutileno que contiene un grupo terminal de metacrilato (especialmente Kraton L-1253), en particular en un solvente elegido de isododecano, isononil isononanoato, octildodecanol, diisostearyl malato o un benzoato de alquilo C₁₂-C₁₅ (tal como Finsolv TN);
- de metoxietil acrilato y de un macromonómero de polietileno/polibutileno que contiene un grupo terminal de metacrilato (especialmente Kraton L-1253), en particular en el isododecano;
- de monómeros de acrilato/metil metacrilato y de un macromonómero de polietileno/polibutileno con un grupo terminal de metacrilato (especialmente Kraton L-1253), en particular en el isododecano;
- de monómeros de metil acrilato/ acídicos acrílicos y de un macromonómero de polietileno/polibutileno con un grupo terminal de metacrilato (especialmente Kraton L-1253), en particular en el isododecano;
- de monómeros de metil acrilato/dimetilaminoetil metacrilato y de un macromonómero de polietileno/polibutileno con un grupo terminal de metacrilato (especialmente Kraton L-1253), en particular en el isododecano;
- de monómeros de metil acrilato/2-hidroxietilo metacrilato y de un macromonómero de polietileno/polibutileno con un grupo terminal de metacrilato (especialmente Kraton L-1253), en particular en el isododecano.

30 [0365] Como polímero acrílico injertado particularmente preferido dispersado en una fase grasa líquida basada en silicona, es posible usar los obtenidos por polimerización:

- de metil acrilato y del macromonómero de monometacrililoiloxipropil polidimetilsiloxano con un peso molecular medio en peso que varía de 800 a 6.000, en particular en decametilciclopentasiloxano o fenil trimeticona;
- de metil acrilato, ácido acrílico y el macromonómero de monometacriloxipropil polidimetilsiloxano con un peso molecular medio en peso que varía de 800 a 6.000, en particular en decametilciclopentasiloxano o fenil trimeticona.

40 [0366] La masa molecular media en peso (Mp) del polímero injertado está preferiblemente entre 10.000 y 300.000, especialmente entre 20.000 y 200.000 y mejor todavía entre 25.000 y 150.000.

45 [0367] En virtud de las características anteriormente mencionadas, en un medio de dispersión orgánica dado, los polímeros tienen la capacidad de plegado sobre sí mismos, formando así partículas en forma sustancialmente esférica, la periferia de estas partículas tiene las cadenas laterales desplegadas, lo que asegura la estabilidad de estas partículas. Tales partículas resultantes de las características del polímero injertado tienen la característica particular de no agregación en dicho medio y de este modo ser autoestabilizadas y de formar una dispersión de partícula polimérica estable particularmente.

50 [0368] En particular, los polímeros etilénicos injertados de la dispersión son capaces de formar partículas de tamaño nanométrico, con un tamaño medio que varía de 10 a 400 nm y preferiblemente de 20 a 200 nm.

[0369] Como resultado de este tamaño tan pequeño, las partículas de polímero injertado en la dispersión son estables particularmente y por lo tanto tienen pequeña susceptibilidad para formar agregados.

55 [0370] La dispersión de polímero injertado puede ser así una dispersión que es estable y no forma sedimentos cuando se coloca a temperatura ambiente durante un periodo largo (por ejemplo 24 horas).

60 [0371] Preferiblemente, la dispersión de partículas de polímero injertado tiene un contenido de sólidos (o extracto seco) de polímero de 40% a 70% en peso de sólidos y especialmente de 45% a 65% en peso.

65 [0372] La dispersión de partículas de polímero injertado se pueden preparar vía un proceso que comprende un paso de copolimerización de radicales libres, en un medio de polimerización orgánico, de uno o más monómeros acrílicos tal y como se ha definido anteriormente con uno o más macromonómeros tal y como se ha definido anteriormente.

[0373] Tal y como se ha mencionado previamente, el medio de dispersión orgánico líquido puede ser idéntico o diferente del medio de polimerización.

[0374] La copolimerización se puede realizar de forma convencional en presencia de un iniciador de polimerización. Los iniciadores de polimerización pueden ser iniciadores de radicales libres. En general, tal iniciador de polimerización se puede seleccionar de compuestos de peróxido orgánicos tales como dilauroil peróxido, dibenzoil peróxido o terc-butil peroxi-2-etilhexanoato; compuestos diazoicos tales como azobisisobutironitrilo o azobisdimetilvaleronitrilo.

[0375] La reacción también se puede iniciar utilizando fotoiniciadores o con radiación tal como UV o neutrones, o con plasma.

[0376] En general, para realizar este proceso, al menos una porción del medio de polimerización orgánico, una porción de los monómeros acrílicos y/o de vinilo adicionales, que constituirán la estructura insoluble después de la polimerización, todos los macromonómeros (que constituirán las cadenas laterales del polímero) y una porción del iniciador de polimerización se introducen en un reactor cuyo tamaño es adecuado para la cantidad de polímero que se va a preparar. En esta fase de introducción, el medio de reacción forma un medio relativamente homogéneo.

[0377] El medio de reacción se agita luego y se calienta hasta una temperatura para obtener la polimerización de los monómeros y macromonómeros. Después de un tiempo determinado, el medio homogéneo y claro inicialmente lleva a una dispersión de apariencia láctea. Una mezcla que consiste en la porción restante de monómeros y de iniciador de polimerización se añade luego. Después de un tiempo adecuado durante el que la mezcla se calienta con agitación, el medio se estabiliza en forma de una dispersión láctea, la dispersión comprende partículas poliméricas estabilizadas en el medio en el que éstas han sido creadas, dicha estabilización se debe a la presencia, en el polímero, de cadenas laterales que son solubles en dicho medio de dispersión.

Agentes estructurantes:

[0378] El término "agentes estructurantes" se refiere a un compuesto capaz de aumentar la viscosidad de la composición. El agente estructurante hace posible especialmente obtener una composición que puede tener una textura que varía de textura fluida a sólida.

[0379] Ejemplos de agentes estructurantes adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, espesantes (espesantes de medio acuoso; espesantes de medio oleaginoso), agentes organogelificantes, ceras, compuestos pastosos y gomas.

[0380] Espesantes del medio acuoso adecuados incluyen, pero de forma no limitativa:

- arcillas hidrofilicas,
- sílice pirógena hidrofílica,
- espesantes a base de celulosa hidrosolubles,
- goma de algarrobo, goma de escleroglucano, goma gellan, o goma rhamosan,
- maltodextrinas, almidón y sus derivados,
- polímeros de poligliceril (met)acrilato vendidos bajo los nombres "Hispagel" o "Lubragel" por las empresas Hispano Química o Guardian,
- polímeros y copolímeros de acrilamida reticulada, tal como los vendido bajo los nombres "PAS 5161" o "Bozepol C" por la empresa Hoechst, "Sepigel 305" por la empresa SEPPIC,
- homopolímeros de metacrilato de etiltrimetilamonio cloruro reticulados vendidos bajo el nombre "Salcare SC95" por la empresa Allied Colloid,
- polímeros asociativos y especialmente poliuretanos asociativos. Tales espesantes se describen especialmente en la solicitud de patente EP1400234 A.

[0381] Espesantes del medio oleaginoso adecuados incluyen, pero de forma no limitativa:

- arcillas organofílicas;
- sílices pirógenas hidrofóbicas;
- gomas guar de alquilo (con un grupo alquilo C₁-C₆), tales como las descritas en la EP0708114 A,
- polímeros que tienen una masa molecular media en peso inferior a 100.000, que comprenden: a) una estructura polimérica que contiene unidades de repetición hidrocarbonadas que contienen al menos un heteroátomo y, opcionalmente, b) al menos una cadena grasa colgante y/o al menos una cadena grasa terminal, que son funcionalizadas opcionalmente, que contienen de 6 a 120 átomos de carbono y que están enlazados a estas unidades hidrocarbonadas, como se describe en las solicitudes de patente WO02/056847 y WO02/47619 en particular, resinas de poliamida (que comprenden especialmente

grupos alquilo que contienen de 12 a 22 átomos de carbono) tales como los descritos en la US 5.783.657;

- las resinas de poliamida basadas en silicona como se describe en la solicitud de patente EP1266647 A y en la solicitud de patente francesa solicitada bajo el número 021 6039. Tales espesantes se describen especialmente en la solicitud de patente EP1400234 A, cuyo contenido íntegro se incorpora en la presente por referencia.

[0382] Los agentes organogelificantes se pueden seleccionar de los descritos en solicitud de patente WO03/105788.

[0383] Los agentes organogelificantes que se pueden utilizar en la composición descrita aquí se pueden seleccionar, por ejemplo, de los descritos en el documento "Specialist Surfactants" editado por D. Robb, 1997, págs. 209-263, capítulo 8 por P. Terech, solicitudes de patente europea EP-A-1 068 854 y EP-A-1 086 945, o alternativamente en la solicitud de patente WO-A-02/47031.

[0384] Cabe mencionar, por ejemplo, entre estos agentes organogelificantes, las amidas de ácidos carboxílicos, tales como ácidos tricarboxílicos, por ejemplo ciclohexanetricarboxamidas (véase la solicitud de patente europea EP-A-1 068 854), diamidas con cadenas hidrocarbonadas que comprenden cada una de 1 a 22 átomos de carbono, por ejemplo de 6 a 18 átomos de carbono, donde las cadenas hidrocarbonadas pueden ser no sustituidas o sustituidas con al menos un sustituyente seleccionado de grupos éster, urea y fluoro (véase solicitud de patente EP-A-1 086 945) y, por ejemplo, diamidas resultantes de la reacción de diaminociclohexano, tal como diaminociclohexano en forma de trans, y de un cloruro de ácido, por ejemplo amidas de N,N'-bis(dodecanoil)-1,-2-diaminociclohexano, ácido N-acilamino, por ejemplo las diamidas resultantes de la acción de un ácido N-acilamino con aminas que comprenden de 1 a 22 átomos de carbono, por ejemplo las descritas en el documento WO-93/23008 y tales como las amidas de ácidos N-acilglutámicos donde el grupo acilo es una cadena de alquilo C₈ a C₂₂, tal como ácido N-lauroil-L-glutámico dibutilamida, fabricado o vendido por la empresa Ajinomoto bajo el nombre GP-1, y sus mezclas derivadas.

[0385] Los agentes estructurantes también pueden incluir ceras. El término "cera" se refiere a un compuesto lipofílico, que es sólido a temperatura ambiente (25°C), con un cambio de estado sólido/líquido reversible, con un punto de fusión mayor o igual a 30°C, que puede ser de hasta 120°C. Al llevar la cera al estado líquido (fusión), es posible hacer que sea miscible con cualquier aceite presente y que forme una mezcla microscópicamente homogénea, pero al retornar la temperatura de la mezcla a temperatura ambiente, se obtiene una recristalización de la cera en los aceites de la mezcla. El punto de fusión de la cera se puede medir utilizando un calorímetro de barrido diferencial (DSC), por ejemplo el calorímetro vendido bajo el nombre DSC 30 por la empresa Mettler.

[0386] La cera también puede tener una dureza que varía de 0,05 MPa a 15 MPa y preferiblemente que varía de 6 MPa a 15 MPa. La dureza se determina midiendo la fuerza comprimible, medida a 20°C utilizando un texturómetro vendido con el nombre TA-TX2i por la empresa Rheo, equipado con un cilindro de acero inoxidable de 2 mm de diámetro, que va a una velocidad de medición de 0,1 mm/s, y penetra en la cera a una profundidad de penetración de 0,3 mm.

[0387] Ejemplos de ceras adecuadas incluyen, pero de forma no limitativa, ceras hidrocarbonadas, ceras de fluoro y/o ceras de silicona y pueden ser de origen vegetal, mineral, animal y/o sintético. En particular, las ceras tienen un punto de fusión mayor de 30°C y mejor todavía mayor de 45°C. Como ceras que se pueden utilizar en la composición de la invención, cabe mencionar la cera de abejas, cera carnauba o cera de candelilla, parafina, ceras microcristalinas, ceresina u ozoquerita; ceras sintéticas, por ejemplo cera de polietileno o cera de Fischer-Tropsch, ceras de silicona, por ejemplo alquil o alcoxi dimeticona que contiene de 16 a 45 átomos de carbono.

[0388] También se pueden usar gomas como agentes viscosificantes. Estas gomas pueden ser polidimetilsiloxanos de alto peso molecular (PDMS) o gomas de celulosa o polisacáridos, y las sustancias pastosas son compuestos generalmente hidrocarbonados, por ejemplo lanolinas y derivados de las mismas, o PDMSs.

[0389] Los agentes viscosificantes puede estar presentes en la composición de la presente invención en una cantidad de 0,1 % a 60% en peso, preferiblemente de 0,1 % a 50% en peso, preferiblemente de 0,5% a 40% en peso, preferiblemente de 0,5% a 30% en peso, más preferiblemente de 0,5% a 20% en peso, y de la forma más preferible de 0,5% a 10% en peso, basados en el peso de la composición

Protectores solares:

[0390] La composición según la invención puede comprender un sistema fotoprotector capaz de filtrar la radiación UV.

[0391] Según la invención, el sistema fotoprotector puede consistir en uno o más filtros orgánicos y/o uno o más (nano)pigmentos minerales.

[0392] Los filtros orgánicos se seleccionan especialmente de antranilatos; derivados cinámicos; derivados de dibenzoilmetano; derivados salicílicos; derivados de alcanfor; derivados de triazina tales como los descritos en la patente US 4.367.390, y las solicitudes de patente EP0863145 A, EP0517104 A, EP0570838 A, EP0796851 A, EP0775698 A, EP0878469 A, EP0933376 A, EP0507691 A, EP0507692 A, EP0790243 A, EP0944624 A; derivados de benzofenono; derivados de β,β -difenilacrilato; derivados de benzotriazol; derivados de benzalmalonato; derivados de bencimidazol; imidazolinas; derivados de bis-benzazolilo como los descritos en las patentes EP0669323 A y US 2.463.264; derivados de ácido p-aminobenzoico (PABA); derivados de metilenebis(hidroxifenilbenzotriazol) como se describe en las patentes o solicitudes de patente US 5.237.071, US 5.166.355, GB 2.303.549, DE 197 26 184 y EP 0893119 A; polímeros de filtro y siliconas de filtro tales como los descritos especialmente en la solicitud de patente WO93/04665; dímeros derivados de α -alquilestireno, tales como los descritos en la solicitud de patente DE 198 55 649; 4,4-diarilbutadienos tales como los descritos en las solicitudes de patente EP 0967200 A, DE 197 46 654, DE 197 55 649, EP 1008586 A, EP 1133980 A y E P1133981 A, y sus mezclas derivadas.

[0393] Como ejemplos de filtros orgánicos UV-A-activos y/o UV-B-activos, cabe mencionar los denominados a continuación bajo su nombre INCI:

Derivados de ácido para-aminobenzoico:

[0394]

PABA,
Etil PABA,
Etil dihidroxipropilo PABA,
Etilhexil dimetil PABA vendido en particular bajo el nombre "Escalol 507" por ISP,
Gliceril PABA,
PEG-25 PABA vendido bajo el nombre "Uvinul P25" por BASF.

Derivados salicílicos:

[0395]

Homosalato vendido bajo el nombre "Eusolex HMS" por Rona/EM Industries, Etilhexil salicilato vendido bajo el nombre "Neo Heliopan OS" por Haarmann and Reimer,
Dipropilenglicol salicilato vendido bajo el nombre "Dipsal" por Scher,
TEA salicilato vendido bajo el nombre "Neo Heliopan TS" por Haarmann and Reimer.

Derivados de dibenzoilmetano:

[0396]

Butil betoxidibenzoilmetano vendido en particular bajo el nombre comercial "Parsol 1789" por Hoffmann LaRoche, Isopropildibenzoilmetano.

Derivados cinámicos:

[0397]

Etilhexil metoxicinamato vendido en particular bajo el nombre comercial "Parsol MCX" por Hoffmann LaRoche,
Isopropil metoxicinamato,
Isoamil metoxicinamato vendido bajo el nombre comercial "Neo Heliopan E 1000" por Haarmann and Reimer,
Cinoxato,
DEA metoxicinamato,
Diisopropil metilcinamato,
Gliceril etilhexanoato dimetoxicinamato.

Derivados de β,β -difenilacrilato:

[0398]

Octocrileno vendido en particular bajo el nombre comercial "Uvinul N539" por BASF,
Etocrileno vendido en particular bajo el nombre comercial "Uvinul N35" por BASF.

Derivados de benzofenona:

[0399]

- 5 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,
Benzofenona-4 vendida bajo el nombre comercial "Uvinul MS40" por BASF,
Benzofenona-5,
10 Benzofenona-6 vendida bajo el nombre comercial "Helisorb 11" por Norquay,
Benzofenona-8 vendida bajo el nombre comercial "Spectra-Sorb UV-24" por American Cyanamid,
Benzofenona-9 vendida bajo el nombre comercial "Uvinul DS-49" por BASF, Benzofenona-12,
N-hexil 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato.

15 Derivados de bencilidenocamfor:

[0400]

- 20 3-Bencilidenoalcanfor fabricado bajo el nombre "Mexoryl SD" por Chimex,
4-Metilbencilidenoalcanfor vendido bajo el nombre "Eusolex 6300" por Merck,
Ácido bencilidenocamforsulfónico fabricado bajo el nombre "Mexoryl SL" por Chimex,
Camfor benzalconio metosulfato fabricado bajo el nombre "Mexoryl SO" por Chimex,
Ácido tereftalilidenodiamforsulfónico fabricado bajo el nombre "Mexoryl SX" por Chimex,
25 Poliacrilamidometilbencilidenocamfor fabricado bajo el nombre "Mexoryl SW" por Chimex.

Derivados de bencimidazol:

[0401]

- 30 Ácido fenilbencimidazolesulfónico vendido en particular bajo el nombre comercial "Eusolex 232" por Merck,
Disodio fenil dibencimidazol tetrasulfonato vendido bajo el nombre comercial "Neo Heliopan AP" por
Haarmann and Reimer.

Derivados de triazina:

35

[0402]

- 40 Anisotriazina vendida bajo el nombre comercial "Tinosorb S" por Ciba Specialty Chemicals,
Etilhexiltriazona vendida en particular bajo el nombre comercial "Uvinul T150" por BASF,
Dietilhexilbutamidotriazona vendida bajo el nombre comercial "Uvasorb HEB" por Sigma 3V.
2,4,6-Tris(diisobutil 4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina.

Derivados de benzotriazol:

45 [0403]

- Drometrizol trisiloxano vendido bajo el nombre "Silatrizole" por Rhodia Chimie,
Metilenebis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol vendido en forma sólida bajo el nombre comercial "Mixxim
BB/100" por Fairmount Chemical, o en forma micronizada como una dispersión acuosa bajo el nombre
50 comercial "Tinosorb M" por Ciba Specialty Chemicals.

Derivados antranílicos:

- 55 [0404] Metil antranilato vendido bajo el nombre comercial "Neo Heliopan MA" por Haarmann and Reimer.

Derivados de imidazolina:

[0405] Etilhexildimetoxibencilidenodioimidazolina propionato.

60 Derivados de benzalmalonato:

[0406] Poliorganosiloxano que contiene funciones de benzalmalonato vendido bajo el nombre comercial "Parsol
SLX" por Hoffmann LaRoche

65 Derivados de 4,4-diarilbutadieno:

1,1-Dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenilbutadieno y sus mezclas derivadas.

[0407] Los filtros orgánicos que se prefieren más particularmente se seleccionan de los compuestos siguientes:

- 5 Etilhexil salicilato,
Etilhexil metoxicinamato,
Octocrileno,
Ácido fenilbenzimidazolesulfónico,
Benzofenona-3,
- 10 Benzofenona-4,
Benzofenona-5,
N-hexil 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil)benzoato,
4-Metilbenzilidenocamfor,
Ácido tereftalilidenodicamforsulfónico,
- 15 Disodio fenildibenzimidazoltetrasulfonato,
2,4,6-Tris(diisobutil 4'-aminobenzalmalonato)-s-triazina, Anisotriazina,
Etilhexiltriazona,
Dietilhexilbutamidotriazona,
Metilenebis(benzotriazolil)tetrametilbutilfenol,
- 20 Drometrizol trisiloxano,
1,1-Dicarboxi(2,2'-dimetilpropil)-4,4-difenilbutadieno, y sus mezclas derivadas.

[0408] Los filtros minerales se seleccionan de pigmentos o incluso nanopigmentos (tamaño medio de las partículas primarias: generalmente entre 5 nm y 100 nm y preferiblemente entre 10 nm y 50 nm) de óxidos metálicos recubiertos o no recubiertos tales como, por ejemplo, nanopigmentos de óxido de titanio (amorfo o cristalizado en forma de rutilo y/o anatasa), de óxido de hierro, de óxido de zinc, de óxido de zirconio o de óxido de cerio, que son todos agentes fotoprotectores de UV que son conocidos de por sí. Agentes de recubrimiento estándar son, además, alúmina y/o estearato de aluminio. Tales nanopigmentos de óxido metálico recubierto o no recubierto se describen en particular en las solicitudes de patente EP0518772 A y EP0518773 A.

[0409] El sistema fotoprotector puede estar presente en la composición en una cantidad de 0,1 % a 30% en peso, preferiblemente de 0,5% a 20% en peso y preferiblemente de 0,5% a 15% en peso, basado en el peso total de la composición.

35 Fibras:

[0410] La composición también puede contener fibras.

[0411] El término "fibra" debería entenderse que se refiere a un objeto de longitud L y de diámetro D de manera que L es mayor que D y preferiblemente mucho mayor que D, D es el diámetro del círculo dentro del que la sección transversal de la fibra está inscrita. En particular, la proporción UD (o factor de forma) se selecciona en el rango de 3,5 a 2.500, preferiblemente de 5 a 500 y mejor todavía de 5 a 150.

[0412] Ejemplos de fibras que se pueden utilizar en la composición de la invención incluyen, pero de forma no limitativa, las de origen sintético, natural, mineral u orgánico. Pueden ser cortas o largas, individuales u organizadas, por ejemplo, trenzadas, huecas o sólidas. Pueden tener cualquier forma y pueden tener especialmente una sección transversal circular o poligonal (cuadrada, hexagonal u octogonal) dependiendo de la aplicación específica para la que se destinen. En particular, sus extremos son romos y/o pulidos para evitar daños.

[0413] En particular, se usan las fibras que tienen una longitud que varía de 1 µm a 10 mm, preferiblemente de 0,1 mm a 5 mm y mejor todavía de 0,3 mm a 3 mm. Su sección transversal puede estar dentro de un círculo de diámetro que varía de 2 nm a 500 µm, preferiblemente que varía de 100 nm a 100 µm y mejor todavía de 1 a 50 µm. El peso o recuento de hilos de las fibras se da frecuentemente en denier o decitex y representa el peso en gramos por 9 km de hilos. Las fibras según la invención preferiblemente tienen un recuento de hilos seleccionado en el rango de 0,01 a 10 denier, preferiblemente de 0,1 a 2 denier, y más preferiblemente de 0,3 a 0,7 denier.

[0414] Ejemplos de fibras adecuadas incluyen, pero de forma no limitativa, las descritas en la solicitud de patente francesa solicitada bajo el número 0450074 y las solicitudes de patente FR2844710 A y EP1201221 A.

[0415] Las fibras puede estar presentes en la composición en una cantidad de 0,1 % a 30% en peso, preferiblemente de 0,1 % a 20% en peso y más preferiblemente de 0,1 % a 10% en peso, basado en el peso de la composición.

65 Aceites:

[0416] La composición según la invención también puede comprender al menos un aceite.

[0417] El aceite se puede elegir de aceites hidrocarbonados, aceites de silicona y aceites de fluoro.

5 [0418] El aceite se puede elegir de aceites volátiles y aceites no volátiles, y sus mezclas derivadas.

[0419] El término "aceite hidrocarbonado" se refiere a un aceite formado esencialmente por, o incluso que consiste en, átomos de carbono e hidrógeno, y posiblemente átomos de oxígeno o nitrógeno, y que no contiene átomos de silicona o flúor; puede contener grupos éster, éter, amina o amida.

10 [0420] El término "aceite de silicona" se refiere a un aceite que contiene al menos un átomo de silicona y especialmente que contiene grupos Si-O.

[0421] El término "aceite fluoro" se refiere a un aceite que contiene al menos un átomo de flúor.

15 [0422] La composición según la invención puede comprender al menos un aceite volátil.

[0423] El término "aceite volátil" se refiere a un aceite (o un medio no acuoso) que se puede evaporar en contacto con la piel en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica. El aceite volátil es un aceite cosmético volátil, que es líquido a temperatura ambiente, especialmente que tiene una presión al vapor que no es cero, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en particular que tiene una presión al vapor que varía de 0,13 Pa a 40,000 Pa (10^{-3} a 300 mmHg), preferiblemente que varía de 1,3 Pa a 13,000 Pa (0,01 a 100 mmHg) y preferiblemente que varía de 1,3 Pa a 1,300 Pa (0,01 a 10 mmHg).

25 [0424] Además, el aceite volátil generalmente tiene un punto de ebullición, medido a presión atmosférica, que varía de 150°C a 260°C y preferiblemente que varía de 170°C a 250°C.

[0425] La composición según la invención puede comprender un aceite volátil hidrocarbonado seleccionado especialmente de aceites hidrocarbonados con un punto de inflamabilidad que varía de 40°C a 102°C, preferiblemente que varía de 40°C a 55°C y preferiblemente que varía de 40°C a 50°C.

[0426] Aceites volátiles hidrocarbonados que se pueden mencionar incluyen aceites volátiles hidrocarbonados que contienen de 8 a 16 átomos de carbono y sus mezclas derivadas, y alcanos ramificados C_8-C_{16} especialmente, por ejemplo isoalcanos C_8-C_{16} (conocido también como isoparafinas), isododecano, isodecano, isohexadecano y, por ejemplo, los aceites vendidos bajo los nombres comerciales Isopar o Permethyl, ésteres ramificados C_8-C_{16} , por ejemplo isohexilo neopentanoato, y sus mezclas derivadas. Preferiblemente, el aceite volátil hidrocarbonado se selecciona de aceites volátiles hidrocarbonados que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, y sus mezclas derivadas, en particular de isododecano, isodecano e isohexadecano, y especialmente isododecano.

40 [0427] Aceites de silicona volátil que se pueden mencionar incluyen siliconas lineales o cíclicas que contienen de 2 a 7 átomos de silicona, estas siliconas opcionalmente comprenden grupos alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 10 átomos de carbono. Como aceites de silicona volátiles que se pueden utilizar en la invención, cabe mencionar especialmente el octametildiclotetrasiloxano, decametildiclopentasiloxano, dodecametildiclohexasiloxano, heptametilhexitrisiloxano, heptametiloctiltrisiloxano, octametiltrisiloxano y decametiltetrasiloxano, y sus mezclas derivadas.

[0428] La composición según la invención puede comprender al menos un aceite no volátil. Aceites hidrocarbonados no volátiles que se pueden utilizar incluyen, pero de forma no limitativa, parafina líquida (o jalea de petróleo), esqualano, poliisobutileno hidrogenado (aceite de parleam), perhidroscualeno, aceite de visón, aceite de tortuga, aceite de soja, aceite de almendras dulces, aceite de guanandí, aceite de palma, aceite de pepitas de uva, aceite de semilla de sésamo, aceite de maíz, aceite de arara, aceite de semilla de colza, aceite de girasol, aceite de semilla de algodón, aceite de albaricoque, aceite de ricino, aceite de aguacate, aceite de jojoba, aceite de oliva o aceite de germen de cereal; ésteres de ácido lanólico, de ácido oleico, de ácido láurico o de ácido esteárico; ésteres grasos, especialmente de $C_{12}-C_{36}$, tales como isopropil miristato, isopropil palmitato, butil estearato, hexil laurato, diisopropil adipato, isononil isononanoato, 2-etilhexil palmitato, 2-hexildecil laurato, 2-octildecil palmitato, 2-octildecil miristato o lactato, bis(2-etilhexil) succinato, diisostearyl malato, y gliceril o digliceril trisostearato; ácido behénico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico o ácido isoesteárico; alcoholes grasos más altos, especialmente de $C_{16}-C_{22}$, tales como cetanol, oleil alcohol, linoleil alcohol, linolenil alcohol, isoestearyl alcohol u octildecanol; y sus mezclas derivadas.

[0429] Aceites de silicona no volátiles adecuados que se pueden usar incluyen, pero de forma no limitativa, polidimetilsiloxanos (PDMSs), que son opcionalmente fenilados, tales como feniltrimeticonas, feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, difenilmetildimetiltrisiloxanos, difenildimeticonas, fenildimeticonas y polimetilfenilsiloxanos, opcionalmente sustituidos con grupos alifáticos y/o aromáticos, o fluorados

opcionalmente; polisiloxanos modificados con ácidos grasos, alcoholes grasos o polioxilquilenos, fluorosiliconas y aceites de perfluorosilicona, y sus mezclas derivadas.

[0430] Aceites no volátiles de silicona adicionales pueden incluir, pero de forma no limitativa, siloxanos funcionales de hidrocarbilo. Siloxanos funcionales de hidrocarbilo comprenden una unidad de siloxi de la fórmula $R^*R^i_{a1}SiO_{(3-a1)/2}$ donde

[0431] R^i es cualquier grupo hidrocarburo monovalente, pero típicamente es un grupo alquilo, cicloalquilo, alqueno, aralquilo, o arilo que contiene 1-20 átomos de carbono,

[0432] R^* es un grupo hidrocarburo que tiene la fórmula $-R^{**}OCH_2CH_2OH$;

[0433] R^{**} es un grupo hidrocarburo bivalente que contiene de 2 a 6 átomos de carbono, a_1 es cero a 2.

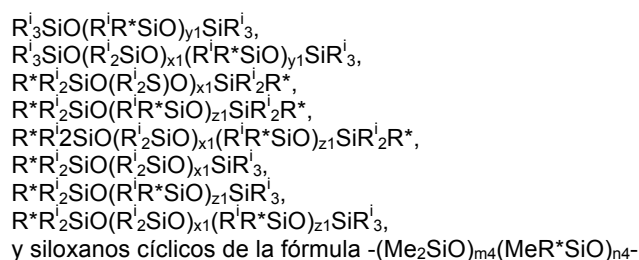
[0434] Los organopolisiloxanos se conocen bien en la técnica y se denominan frecuentemente como comprendiendo cualquier número de unidades M ($R^i_3SiO_{0.5}$), unidades D (R^i_2SiO), unidades T ($R^iSiO_{1.5}$), o unidades Q (SiO_2) donde R^i es independientemente cualquier grupo hidrocarburo monovalente. En la presente invención, el organopolisiloxano tiene al menos un sustituyente de hidrocarbilo de la fórmula $-R^{**}OCH_2CH_2OH$, designado como R^* . El grupo R^{**} en el sustituyente de hidrocarbilo es un grupo hidrocarburo bivalente que contiene de 2 a 6 átomos de carbono. El hidrocarburo bivalente R^{**} es representado por un etileno, propileno, butileno, pentileno o hexileno. Típicamente, el hidrocarburo bivalente es un grupo propileno, $-CH_2CH_2CH_2-$.

[0435] El sustituyente de hidrocarbilo está enlazado al organopolisiloxano vía un enlace Si-C. El sustituyente de hidrocarbilo puede estar presente en el organopolisiloxano vía el enlace a cualquier unidad organosiloxi, esto es, puede estar presente en cualquier unidad M, D, o T siloxi. En otras palabras, la unidad siloxi de hidrocarbilo funcional puede ser una unidad M ($R^*R^i_2SiO_{0.5}$), una unidad D (R^*R^iSiO), una unidad T ($R^*SiO_{1.5}$), o una mezcla de cualquiera de estas. El organopolisiloxano funcional de hidrocarbilo puede también contener cualquier número de adicional de unidades siloxi M, D, T o Q de la fórmula general ($R^i_3SiO_{0.5}$), (R^i_2SiO), ($R^iSiO_{1.5}$), o (SiO_2), siempre que el organopolisiloxano tenga al menos una unidad siloxi con el R^i presente.

[0436] El peso molecular medio en peso (Mp) o peso molecular medio en número (Mn) del organopolisiloxano funcional de hidrocarbilo puede variar, y no es limitante. El organopolisiloxano funcional de hidrocarbilo puede ser bien en forma líquida o sólida, pero son generalmente líquidos.

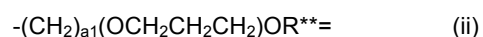
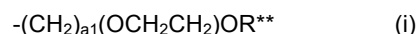
[0437] La cantidad de los grupos funcionales de hidrocarbilo presentes en los organopolisiloxanos de la presente invención puede variar, pero típicamente varía de 1 a 40 en porcentaje de masa, alternativamente de 5 a 30 en porcentaje de masa, o alternativamente de 10 a 20 en porcentaje de masa de la masa total del organopolisiloxano.

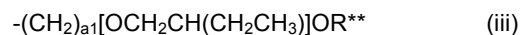
[0438] En una forma de realización, el organopolisiloxano funcional de hidrocarbilo tiene una fórmula seleccionada del siguiente grupo:



[0439] En estas fórmulas, R^i es un grupo alquilo, cicloalquilo, alqueno, aralquilo, o arilo que contiene 1-20 átomos de carbono; R^* es el grupo hidrocarbilo tal y como se ha definido anteriormente, x_1 es 1-500, y_1 es 1-40, z_1 es 1-40, m_4 es 1-6, n_4 es 1-6, y la suma de m_4+n_4 es 3-12.

[0440] En la forma de realización alternativa, el organopolisiloxano funcional de hidrocarbilo es una resina que tiene la fórmula; $(SiO_2)_{c1}(R^i_3SiO_{3/2})_{d1}(R^i_2SiO)_{e1}(R^i_3SiO_{1/2})_{f1}\{O_{1/2}SiR^i_3R^i_4\}_{g1}$ donde R^i_3 es un grupo alquilo con 1-20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 3-20 átomos de carbono, un grupo alqueno con 2-20 átomos de carbono, un grupo aralquilo, o un grupo arilo; R^i_4 es lo mismo que R^i_3 anteriormente, es decir, una de las fórmulas (i) a (iv):





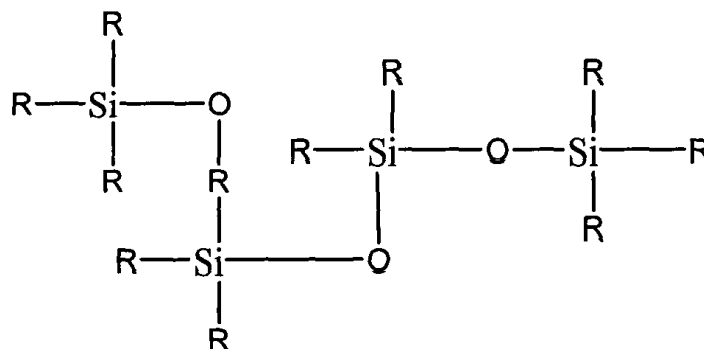
y g_1 es 1-15.000. En tales resinas, c_1 , d_1 , e_1 , y f_1 representan porcentajes molares, de manera que $c_1 < 100$, $c_1 + d_1 > 0$, y $c_1 + d_1 + e_1 + f_1$ es 100. Resinas de organosiloxano de este tipo típicamente contienen aproximadamente 0,01-15 por ciento en peso de silanol.

[0441] En una forma de realización preferida, el organopolisiloxano funcional de hidrocarbilo tiene la fórmula $\text{R}^*\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{x1}\text{SiMe}_2\text{R}^*$ donde R^* es $-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ y x_1 es 1 a 100, alternativamente 5 a 50, o alternativamente 10 a 20.

[0442] Los organopolisiloxanos funcionales de hidrocarbilo de la presente invención pueden realizarse por procesos estándar tales como la hidrosililación de organohidrogenosiloxanos y polioxialquilenos sustituidos olefinicamente. La reacción de hidrosililación se realiza típicamente en un solvente de hidrocarburo volátil de bajo peso molecular tal como benceno, tolueno, xileno, o isopropanol para ayudar a manipular los reactivos, para moderar una reacción exotérmica o para promover la solubilidad de los reactivos. Tales procesos se describen, por ejemplo, en la patente US 2.283.218.

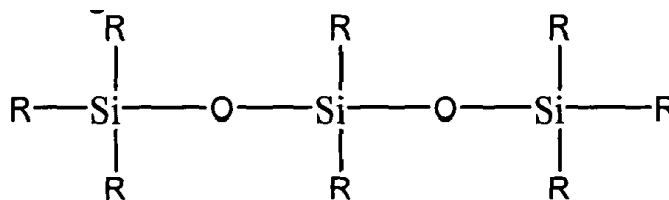
[0443] Otros aceites de silicona no volátiles pueden incluir siloxanos sustituidos con fenilo:

[0444] Los organosiloxanos sustituidos con fenilo, en una forma de realización, se definen por la fórmula siguiente:



donde R es un metilo o fenilo y donde hay al menos tres grupos fenilo en el organosiloxano. En ciertas formas de realización, hay al menos cuatro grupos fenilo o cinco grupos fenilo.

[0445] En otra forma de realización, los organosiloxanos sustituidos con fenilo se definen por la fórmula siguiente:



donde R es un metilo o fenilo y donde hay al menos tres grupos fenilo en el organosiloxano. En ciertas formas de realización, hay al menos cuatro grupos fenilo o cinco grupos fenilo.

[0446] Mezclas de los organosiloxanos sustituidos con fenilo descritos anteriormente también se pueden usar. Organosiloxanos sustituidos con fenilo adecuados, por ejemplo, incluyen mezclas que tienen trifenilo sustituido mezclado con organosiloxano sustituido con tetra y pentil fenil. Los organosiloxanos sustituidos con fenilo se pueden comprar de una variedad de fuentes comerciales. Las fuentes adecuadas incluyen Dow Corning, por ejemplo, una fuente preferida es Dow Corning 555 Cosmetic Fluid que tiene el nombre INCI trimetil pentafenil trisiloxano, que es una mezcla de aproximadamente 60 a 90 partes de trimetilpentafeniltrisiloxano y de aproximadamente 10 a 30 partes de hexafeniltetrasiloxano. Además, también se puede usar Dow Corning 554 Cosmetic Fluid.

[0447] El aceite puede estar presente en una cantidad de 0,1 % a 95% en peso, preferiblemente de 0,5% a 60% en peso y más preferiblemente de 1% a 50% en peso, basado en el peso de la composición.

Fase acuosa:

[0448] La composición puede emplear una fase acuosa compuesta por agua, o una mezcla de agua y solventes orgánicos hidrofílicos, por ejemplo alcoholes y monoalcoholes inferiores especialmente lineales o ramificados que contienen de 2 a 5 átomos de carbono, por ejemplo etanol, isopropanol o n-propanol, y polioles, por ejemplo glicerol, diglicerol, propilenglicol, sorbitol, pentilenglicol y politilenglicoles, o éteres alternativamente hidrofílico C₂ y aldehídos C₂-C₄.

[0449] El agua o la mezcla de agua y de solventes orgánicos hidrofílicos puede estar presente en la composición según la invención en una cantidad de 0,1 % a 95% en peso y preferiblemente de 10% a 80% en peso, basado en el peso de la composición.

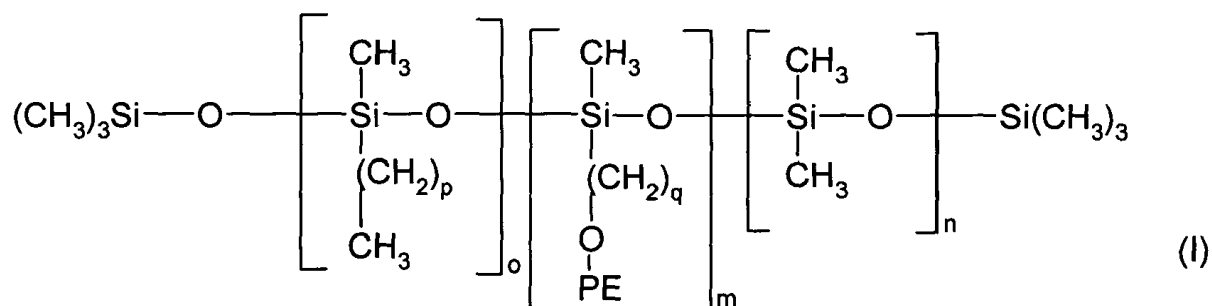
Tensioactivo no reticulado:

[0450] La composición según la invención también puede contener al menos un tensioactivo no reticulado, mientras que no se seleccione de tensioactivos basados en silicona no reticulados poliglicerolados.

[0451] El tensioactivo no reticulado se puede elegir de tensioactivos no reticulados no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfotéricos.

[0452] El tensioactivo no reticulado no iónico se puede elegir de: - un alquil dimeticona copoliol C₈-C₂₂, es decir un polimetil (C₈-C₂₂)alquil dimetil metil siloxano oxipropileno y/o oxietileno.

[0453] El C₈-C₂₂ alquil dimeticona copoliol es ventajosamente un compuesto de la fórmula (I) siguiente:



donde:

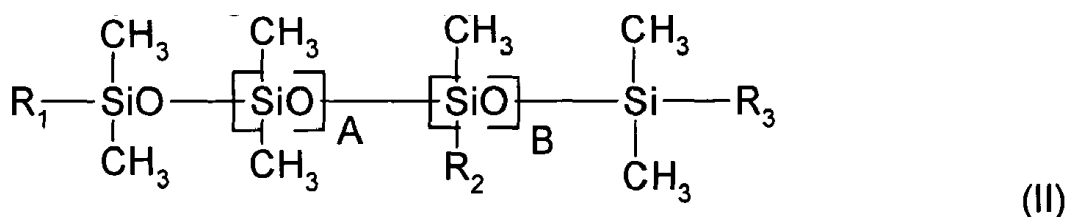
- PE representa $(-\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y-\text{R}$, R se elige de un átomo de hidrógeno y un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, x varía de 0 a 100 e y varía de 0 a 80, x e y no son simultáneamente 0
- m varía de 1 a 40
- n varía de 10 a 200
- o varía de 1 a 100
- p varía de 7 a 21
- q varía de 0 a 4

y preferiblemente:

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

[0454] Un alquil dimeticona copoliol C₈-C₂₂ que se puede mencionar es cetil dimeticona copoliol, por ejemplo el producto vendido bajo el nombre Abil EM-90 por la empresa Goldschmidt. - un dimeticona copoliol, es decir un polidimetil metil siloxano oxipropileno y/o oxietileno. No contiene ninguno de los grupos alquilo con una longitud de cadena superior a 8 átomos de carbono, especialmente C₈-C₂₂.

[0455] Los dimeticona copolios que se pueden utilizar incluyen los correspondientes a la fórmula (II) siguiente:



donde:

R₁, R₂ y R₃, independientemente entre sí, representan un radical alquilo C₁-C₆ o un radical -(CH₂)_x-(OCH₂CH₂)_y-(OCH₂CH₂CH₂)_z-OR₄, al menos un radical R₁, R₂ o R₃ no es un radical alquilo; R₄ es un hidrógeno, un radical alquilo C₁-C₃ o un radical acilo C₂-C₄;

A es un número entero que varía de 0 a 200;

B es un número entero que varía de 0 a 50; con la condición de que A y B no son simultáneamente iguales a cero;

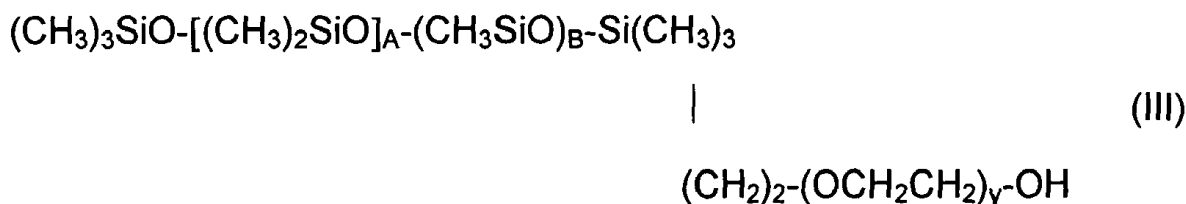
x es un número entero que varía de 1 a 6;

y es un número entero que varía de 1 a 30;

z es un número entero que varía de 0 a 5.

[0456] Según una forma de realización preferida de la invención, en el compuesto de la fórmula (II), R₁ = R₃ = radical metilo, x es un número entero que varía de 2 a 6 e y es un número entero que varía de 4 a 30. R₄ es en particular un hidrógeno.

[0457] Ejemplos de compuestos de la fórmula (II) que se pueden mencionar incluyen los compuestos de la fórmula (III):



donde A es un número entero que varía de 20 a 105, B es un número entero que varía de 2 a 10 e y es un número entero que varía de 10 a 20.

[0458] Ejemplos de compuestos de silicona de la fórmula (II) que también se puede mencionar incluyen los compuestos de la fórmula (IV): HO-(CH₂CH₂O)_y-(CH₂)₃-[(CH₃)₂-SiO]_A-[(CH₃)₂-Si]-(CH₃)₂-Si-(CH₂)₃-OCH₂CH₂)_y-OH (IV) donde A e y son números enteros que varían de 10 a 20.

[0459] Los dimeticona copolioses que se pueden usar incluyen los vendidos bajo los nombres DC 5329, DC 7439-146, DC 2-5695 y Q4-3667 por la empresa Dow Corning; KF-6013, KF-6015, KF-6016 y KF-6017 por la empresa Shin-Etsu.

[0460] Los compuestos DC 5329, DC 7439-146 y DC 2-5695 son compuestos de la fórmula (III) donde, respectivamente, A es 22, B es 2 e y es 12; A es 103, B es 10 e y es 12; A es 27, B es 3 e y es 12.

[0461] Tensioactivos no reticulados no iónicos que también se pueden mencionar incluyen ésteres de ácido graso de polioles, por ejemplo sorbitol o gliceril mono-, di-, tri- o sesqui-oleatos o estearatos, gliceril o polietilenglicol lauratos; ésteres de ácido graso de polietilenglicol (polietilenglicol monoestearato o monolaurato); ésteres de ácido graso polioxietilenado (estearato u oleato) de sorbitol; éteres de alquilo (laurilo, cetilo, estearilo u octilo) polioxietilenado.

[0462] Tensioactivos no reticulados aniónicos que se pueden mencionar incluyen carboxilatos (sodio 2-(2-hidroxiálquilo) acetato)), derivados de aminoácido (N-acilglutamatos, N-acilglicinatos o acilsarcosinatos), alquilsulfatos, alquil éter sulfatos y derivados oxietilenados de los mismos, sulfonatos, isetionatos y N-acilisetionatos, tauratos y N-acil N-metiltauratos, sulfosuccinatos, alquilsulfoacetatos, fosfatos y alquil fosfatos, polipéptidos, derivados aniónicos de alquil poliglucósido (acil-D-galactósido uronato), y jabones de ácido graso, y sus mezclas derivadas.

[0463] Tensioactivos no reticulados anfotéricos y zwitteriónicos que se pueden utilizar incluyen betaínas, N-alquilamidobetaínas y derivados de las mismas, derivados de glicina, sultaínas, alquilo poliaminocarboxilatos y alquilamfoacetatos, y sus mezclas derivadas.

[0464] Tales tensioactivos se describen especialmente en la solicitud de patente WO02/056854.

[0465] Tensioactivos no reticulados adicionales trabajan vía estabilización estérica. Ejemplos de tales tensioactivos incluyen, pero de forma no limitativa, los obtenidos por el injerto de inulina, un carbohidrato polimérico a base de fructosa esencialmente lineal, con cadenas hidrofóbicas. La eficacia de estos tensioactivos se basa en su papel en la estabilización de partículas hidrofóbicas y gotitas de aceite contra la floculación y/o coalescencia mediante un mecanismo denominado estabilización estérica. Tales tensioactivos son descritos en las patentes EP1086197 B1 y US 6.534.647. Están disponibles como tensioactivos Inutec® de ORAFTI, Tienen, Bélgica.

[0466] El tensioactivo no reticulado puede estar presente en la composición según la invención en una cantidad de 0,1 % a 10% en peso, preferiblemente de 0,5% a 8% en peso, y más preferiblemente de 1% a 7% en peso, basado en el peso de la composición.

Tintes:

[0467] La composición según la invención también puede contener al menos un tinte.

[0468] El tinte se puede seleccionar de tintes pulverulentos (especialmente pigmentos y nácares) y tintes hidrosolubles.

[0469] El término "pigmentos" se debería entender que se refiere a partículas blancas o de color, minerales u orgánicas de cualquier forma, que son insolubles en el medio fisiológico, y que están destinadas a dar color a la composición.

[0470] El término "nácares" se debería entender que se refiere a partículas iridiscentes de cualquier forma, producidas especialmente por ciertos moluscos en su concha, o incluso sintetizados.

[0471] Los pigmentos pueden ser blanco o de color, y minerales y/u orgánicos. Entre los pigmentos minerales que se pueden mencionar están el dióxido de titanio, tratado en la superficie opcionalmente, óxido de zirconio o óxido de cerio, y también óxido de zinc, óxido de hierro (negro, amarillo o rojo) o óxido de cromo, violeta de manganeso, azul ultramarino, hidrato de cromo y azul férrico, y polvos metálicos, por ejemplo polvo de aluminio o polvo de cobre.

[0472] Entre los pigmentos orgánicos que se pueden mencionar están el negro de carbón, pigmentos de tipo D & C, y lacas basadas en carmín de cochinilla o en bario, estroncio, calcio o aluminio.

[0473] Cabe mencionar los pigmentos con un efecto, tales como las partículas que comprenden un sustrato natural o sintético, orgánico o mineral, por ejemplo vidrio, resinas acrílicas, poliéster, poliuretano, tereftalato de polietileno, cerámica o alúminas, dicho sustrato está o no recubierto con sustancias metálicas, por ejemplo aluminio, oro, plata, platino, cobre o bronce, o con óxidos metálicos, por ejemplo dióxido de titanio, óxido de hierro u óxido de cromo, y sus mezclas derivadas.

[0474] Los pigmentos nacarados se pueden seleccionar de pigmentos nacarados blancos tales como mica recubierta con titanio o con oxiclورو de bismuto, pigmentos nacarados de color tales como mica de titanio recubierta con óxidos de hierro, mica de titanio recubierta especialmente con azul férrico o con óxido de cromo, mica de titanio recubierta con un pigmento orgánico del tipo anteriormente mencionado, y pigmentos nacarados también basados en oxiclورو de bismuto. Pigmentos de interferencia, especialmente cristal líquido o pigmentos de interferencia multicapa, también se pueden usar.

Pigmentos recubiertos:

[0475] Ventajosamente, la composición puede comprender pigmentos tratados con un agente hidrofóbico. El agente de tratamiento hidrofóbico se puede seleccionar de siliconas, por ejemplo meticonas, dimeticonas, perfluoroalquilsilanos, perfluoroalquilsilazanos, trietoxi caprilsilano, trietoxisililetil polidimetilsiloxietil hexil dimeticona; ácidos grasos, por ejemplo ácido esteárico; jabones metálicos, por ejemplo dimiristato de aluminio o la sal de aluminio de glutamato de sebo hidrogenado; fosfatos de perfluoroalquilo, óxidos de polihexafluoropropileno, poliorganosiloxanos que comprenden grupos perfluoroalquilo perfluoropoliéter, polímeros acrílicos injertados con silicona (descritos especialmente en la solicitud de patente JP05-339125 A); aminoácidos; aminoácidos de N-acilo o sales derivadas; lecitina, isopropil triisostearyl titanato o sebacato de isoestearil, y sus mezclas derivadas.

[0476] Los aminoácidos de N-acilo pueden comprender un grupo acilo que contiene de 8 a 22 átomos de carbono, por ejemplo un grupo 2-etilhexanoilo, caproilo, lauroilo, miristoilo, palmitoilo, estearoilo o cocoilo. Las

sales de estos compuestos pueden ser sales de aluminio, magnesio, calcio, zirconio, zinc, sodio o potasio. El aminoácido puede ser, por ejemplo, lisina, ácido glutámico o alanina.

[0477] El término "alquilo" mencionado en los compuestos citados anteriormente especialmente denota un grupo alquilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono y preferiblemente que contiene de 5 a 16 átomos de carbono.

[0478] Pigmentos tratados hidrofóbicos son descritos especialmente en la solicitud de patente EP1086683 A.

[0479] Los colorantes hidrosolubles son, por ejemplo, zumo de remolacha o azul de metileno.

[0480] Otros colorantes se pueden encapsular con materiales solubles en agua o materiales insolubles en agua. Productos tales como los materiales SUNSIL, encapsulados con silicona, están disponibles de Sunjin Chemical Company. Tintes adicionales recubiertos con nilón o polimetilmetacrilato están disponible también de Sunjin Chemical Company.

[0481] Los tintes puede estar presentes en la composición en una cantidad de 0,1 % a 50% en peso, preferiblemente de 0,5% a 30% en peso, y más preferiblemente de 1% a 20% en peso, basados en el peso de la composición.

Productos de relleno:

[0482] La composición según la invención también puede comprender uno o más productos de relleno, especialmente en una cantidad de 0,01% a 50% en peso y preferiblemente de 0,01% a 30% en peso, basado en el peso de la composición. El término "productos de relleno" debería entenderse que se refiere a partículas incoloras o blancas, minerales o sintéticas de cualquier forma, que son insolubles en el medio de la composición, sin tener en cuenta la temperatura a la que la composición se fabrica. Estos productos de relleno sirven especialmente para modificar la reología o textura de la composición.

[0483] Los productos de relleno pueden ser minerales u orgánicos, de cualquier forma, en forma de plaqueta esférica u oblonga, sin tener en cuenta la forma cristalográfica (por ejemplo, laminar, cúbica, hexagonal, ortorrómbica, etc.). Cabe mencionar talco, mica, sílice, caolín, polvos de poliamida (Nylon®), (Orgasol® de Atochem), polvo de poli-β-alanina, polvo de polietileno, polvos de polímero de tetrafluoroetileno (Teflon®), lauril lisina, almidón, nitrato de boro, microesferas de polímero huecas tales como las de polivinilideno cloruro/acrilonitrilo, por ejemplo Expancel® (Nobel Industrie), o de copolímeros de ácido acrílico (Polytrap® de la empresa Dow Corning) y microesferas de resina de silicona (por ejemplo Tospearls® de Toshiba), partículas de poliorganosiloxano elastomérico, carbonato cálcico precipitado, carbonato de magnesio, hidrocbonato de magnesio, hidroxiapatita, microesferas de sílice huecas (Silica Beads® de Maprecos), microcápsulas de vidrio o cerámicas, jabones metálicos derivado de ácidos orgánicos carboxílicos que contienen de 8 a 22 átomos de carbono y preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo estearato de zinc, estearato de magnesio o estearato de litio, laurato de zinc o miristato de magnesio.

[0484] Productos de relleno adicionales pueden incluir Glycospheres de KOBO, o Softspheres de KOBO; Florabeads (ésteres de jojoba + material encapsulado) de Floratech, Unispheres (celulosa y manitol o lactosa e Hidroxipropil metilcelulosa + material encapsulado) de Induchem; Lipopearls (agua y gelatina y goma de celulosa + material encapsulado) de Lipo; Lipospheres (agua y Agar + material encapsulado) de Lipo.

[0485] La composición según la invención también puede contener ingredientes usados de forma común en cosméticos, tales como vitaminas, espesantes, oligoelementos, suavizantes, agentes quelatantes, fragancias, agentes acidificantes o basificantes, agentes conservantes, protectores solares, tensioactivos, antioxidantes, agentes para prevenir la pérdida de cabello, agentes anticapa y propulsores, o mezclas derivadas.

[0486] Huelga decir que un experto en la técnica tendrá cuidado al seleccionar este o estos compuestos adicionales opcionales, y/o su cantidad, de manera que las propiedades ventajosas de la composición correspondiente según la invención no se vean, o no se vean sustancialmente, afectadas de forma negativa por la adición en cuestión.

[0487] La composición según la invención puede estar especialmente en forma de una suspensión, una dispersión, una solución, un gel, una emulsión, especialmente una emulsión de aceite en agua (O/A) o de agua en aceite (A/O), o una emulsión múltiple (A/O/A o poliol/O/A u O/A/O), en forma de una crema, una espuma, una barra, una dispersión de vesículas, especialmente de lípidos iónicos o no iónicos, una loción bifásica o polifásica, una pulverización, un polvo, una pasta, especialmente una pasta blanda (especialmente una pasta con una viscosidad dinámica a 25°C de aproximadamente 0,1 a 40 Pa.s a una velocidad de cizalladura de 200 s⁻¹, después de 10 minutos de medición en geometría cono/plato). La composición puede ser una composición anhidra, es decir una composición que contiene menos del 2% en peso de agua, o incluso menos del 0,5% de agua, y especialmente libre de agua, el agua no se añade durante la preparación de la composición, pero

correspondiente al agua residual proporcionada por los ingredientes mezclados. La composición puede ser una composición sin aclarado.

[0488] Un experto en la técnica será capaz de seleccionar la forma galénica apropiada, y también el método para la preparación de la misma, basándose en su conocimiento general, teniendo en cuenta en primer lugar la naturaleza de los constituyentes usados, especialmente su solubilidad en el soporte, y en segundo lugar la aplicación para la que se destina la composición.

[0489] La presente invención se dirige también a un proceso para tratar un material queratinoso que implica la puesta en contacto del material queratinoso con la composición descrita anteriormente. La cantidad precisa de composición que se va a usar dependerá del tipo específico de material queratinoso que se va a tratar con ésta y puede ser determinado fácilmente por los expertos en la técnica. El término "tratamiento" incluye, pero no se limita a, cuidado y maquillaje de materiales queratinosos. Ejemplos de los mismos incluyen, aplicación de máscara de pestañas a las pestañas, aplicación de base de maquillaje a la piel facial, aplicación de lápiz de labios sobre los labios, aplicación de un protector solar sobre la piel, y similares.

[0490] Según otro aspecto, la invención también se refiere a un ensamblaje de cosmético que comprende:

- i) un contenedor que delimita al menos un compartimento, dicho contenedor se cierra con un elemento de cierre; y
- ii) una composición colocada dentro de dicho compartimento, la composición es conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

[0491] El contenedor puede ser de cualquier forma adecuada. Puede especialmente ser en forma de una botella, un tubo, un tarro, un estuche, una caja, un sobre o un cartón.

[0492] El elemento de cierre puede ser en forma de un tapón extraíble, una tapa, un tapón, una banda o una cápsula rasgable, especialmente del tipo que comprende un cuerpo fijado al contenedor y un tapón de cubierta articulado en el cuerpo. Puede también ser en forma de un elemento para cerrar selectivamente el contenedor, especialmente una bomba, una válvula o una válvula de charnela.

[0493] El contenedor se puede combinar con un aplicador, especialmente en forma de un cepillo que incluye una disposición de cerdas fijadas por un hilo retorcido. Tal cepillo retorcido se describe especialmente en la patente US 4.887.622. También puede tener forma de un peine que comprende una pluralidad de elementos de aplicación, obtenidos especialmente por moldeo. Tales peines se describen, por ejemplo, en la patente FR 2.796.529. El aplicador puede ser en forma de un cepillo fino, como se describe, por ejemplo, en la patente FR 2.722.380. El aplicador puede ser en forma de un bloque de espuma o de elastómero, un fieltro o una espátula. El aplicador puede ser libre (mechón o esponja) o fijado de forma segura a una barra portada por el elemento de cierre, como se describe, por ejemplo, en la patente US 5.492.426. El aplicador se puede fijar de forma segura al contenedor, como se describe, por ejemplo, en la patente FR 2.761.959. El producto puede estar contenido directamente en el contenedor, o indirectamente. A modo de ejemplo, el producto puede estar dispuesto en un soporte impregnado, especialmente en forma de un paño o una almohadilla, y dispuesto (individualmente o en pluralidad) en una caja o en un sobre. Tal soporte que incorpora el producto se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente WO01/03538. El elemento de cierre se puede acoplar al contenedor por atornillamiento. Alternativamente, el acoplamiento entre el elemento de cierre y el contenedor se hace de forma diferente al atornillamiento, especialmente vía un mecanismo de bayoneta, por fijación de clic, agarre, soldadura, unión o por atracción magnética. El término "fijación de clic" en particular se refiere a cualquier sistema que implique el cruce de un cordón o hilo de material por deformación elástica de una porción, especialmente del elemento de cierre, seguido de retorno a la posición elásticamente sin restricción de dicha porción después del cruce del cordón o hilo.

[0494] El contenedor puede estar hecho al menos parcialmente de material termoplástico. Ejemplos de materiales termoplásticos que se pueden mencionar incluyen polipropileno o polietileno.

[0495] Alternativamente, el contenedor está fabricado de material no termoplástico, especialmente vidrio o metal (o aleación).

[0496] El contenedor puede tener paredes rígidas o paredes deformables, especialmente en forma de un tubo o una botella tubular.

[0497] El contenedor puede comprender medios para distribuir o facilitar la distribución de la composición. A modo de ejemplo, el contenedor puede tener paredes deformables para permitir que la composición salga en respuesta a una presión positiva dentro del contenedor, esta presión positiva se provoca por compresión elástica (o no elástica) de las paredes del contenedor. Alternativamente, especialmente cuando el producto es en forma de una barra, el producto se puede sacar mediante un mecanismo de pistón. Aún en el caso de una barra, especialmente de producto de maquillaje (lápiz de labios, base, etc.), el contenedor puede comprender un

mecanismo, especialmente un mecanismo de cremallera, un mecanismo de varilla enroscada o un mecanismo de ranura helicoidal, y puede ser capaz de mover una barra en la dirección de dicha abertura. Tal mecanismo se describe, por ejemplo, en la patente FR 2.806.273 o en la patente FR 2.775.566. Tal mecanismo para un producto líquido se describe en la patente FR 2.727.609. El contenedor puede consistir en un cartón con una base que delimita al menos un alojamiento que contiene la composición, y una tapa, especialmente articulada en la base, y capaz de cubrir al menos parcialmente dicha base. Tal cartón se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente WO03/018423 o en la patente FR 2.791.042. El contenedor puede estar equipado con un drenador dispuesto en la región de la abertura del contenedor. Tal drenador hace posible limpiar el aplicador y posiblemente la barra a la que puede estar fijado de forma segura. Tal drenador se describe, por ejemplo, en la patente FR 2.792.618. La composición puede estar a presión atmosférica dentro del contenedor (a temperatura ambiente) o presurizada, especialmente mediante un gas propulsor (aerosol). En este último caso, el contenedor está equipado con una válvula (del tipo usado para los aerosoles).

[0498] El contenido de las patentes o las solicitudes de patente mencionadas anteriormente se incorporan por referencia en la presente solicitud de patente.

[0499] La invención se ilustra en mayor detalle mediante los ejemplos descritos a continuación.

[0500] Las cantidades se expresan como porcentajes en peso.

Ejemplo 1:

[0501] Se prepara una base con la siguiente composición siguiente:

Composición de emulsión

Ciclopentasiloxano	5,00
Dimeticona 10 cst (Fluid DC 200 10 cst de Dow Corning)	9,00
2-etilhexil metoxicinamato (Parsol MCX de Roche Vitamins)	1,00
Isononil isononanoato	3,00
Pigmentos tratados con C9-C15 perfluoroalcohol fosfato y copolímero de acrilatos/dimeticona *	10,00
Polímero cruzado de PEG-10 dimeticona /vinil dimeticona (y) dimeticona (KSG-210 de Shin Etsu)	5,00
Polímero cruzado de dimeticona /poliglicerina-3 y dimeticona (KSG-710 de Shin Etsu)	5,00
Agua	50,50
Butilenglicol	9,00
Conservante	1,50
Cloruro sódico	1,00
TOTAL=	100,00
* FSA-52 TiO ₂ CR-50, FSA-52 Black BL-100, FSA-52 Red R-516L, FSA-52 Yellow LLXLO de KOBO	

Esta emulsión A/O con un alto contenido en agua es suave, sedosa y estable.

Ejemplo 2:

[0502] Se prepara una base con la composición siguiente:

Composición anhidra

Neopentil glicol dioctanoato	15,00
Isotridecil isononanoato	15,00
Dimeticona 10 cst (Fluid DC 200 10 cst de Dow Corning)	25,00
Mica	8,00

Polímero cruzado de vinil dimeticona/meticona silsesquioxano (KSP 100 de Shin Etsu)	10,00
Polímero cruzado de lauril dimeticona/poliglicerina-3 y trietilhexanoína (KSG-830 de Shin Etsu)	10,00
Glicerol	5,00
Butilenglicol	5,00
Pigmentos tratados con C9-C15 perfluoroalcohol fosfato y copolímero de acrilatos/dimeticona*	6,00
Copolímero de acrilatos dimeticona (y) ciclopentasiloxano (KP545 de Shin Etsu)	1,00
TOTAL=	100,00
* véase Ejemplo 1	

Esta emulsión no acuosa proporciona propiedades de resistencia prolongada y tacto con hidratación. No se siente pesada ni grasa.

5 Ejemplo 3:

[0503] Se prepara una base con la composición siguiente:

Composición de emulsión

Cera sintética (Performa V 103 polymer de New Phase Technologies)	2,00
Ceresina	6,50
Ciclopentasiloxano	2,00
Dimeticona 10 cst (Fluid DC 200 10 cst de Dow Corning)	10,00
Isononil isononanoato	13,50
Pigmentos tratados con C9-C15 perfluoroalcohol fosfato y copolímero de acrilatos/dimeticona *	12,80
Cetil dimeticona copoliol (Abil EM 90 de Goldschmit)	1,50
Poligliceril-4 isostearato	0,50
Polímero cruzado de dimeticona/poligliceril-3 y dimeticona (KSG-710 de Shin Etsu)	7,00
Agua	36,00
Butilenglicol	7,00
Conservante	1,00
Citrato sódico	0,20
TOTAL=	100,00
* véase Ejemplo 1	

10

[0504] Esta emulsión A/O sólida proporciona una sensación de hidratación y fresca tras la aplicación y proporciona un aspecto natural.

15 Ejemplo 4:

[0505] Se prepara una base con la composición siguiente:

Composición de emulsión

20

Disteardimonio hectorita	0,50
Ciclopentasiloxano	10,00
Dimeticona 10 cst (Fluid DC 200 10 cst de Dow Corning)	14,00

ES 2 633 640 T3

Gliceril tri(12-hidroxistearato) (Thixcin R de Elementis)	0,20
Octil palmitato	9,00
Pigmentos tratados con C9-C15 perfluoroalcohol fosfato y copolímero de acrilatos/dimeticona *	10,00
Fibras de Nylon-66 (FIBERLON 931-D1-S de LCW)	2,00
Polímero cruzado de PEG-15 lauril dimeticona (y) triethylhexanoína (KSG-330 de Shin Etsu)	3,00
Polímero cruzado de dimeticona/poligliceril-3 y dimeticona (KSG-710 de Shin Etsu)	6,00
Agua	33,80
Butilenglicol	9,00
Conservante	1,50
Cloruro sódico	1,00
TOTAL=	100,00
* véase Ejemplo 1	

[0506] Esta emulsión A/O líquida proporciona una aplicación esponjosa, resbaladiza con un aspecto final de enfoque suave.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

- 5 a) al menos un medio cosméticamente aceptable;
b) al menos un elastómero de silicona poliglicerolado reticulado; y
c) al menos un elastómero de silicona polioxialquilenado reticulado diferente del elastómero de silicona poliglicerolado reticulado.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, donde el elastómero de silicona polioxialquilenado reticulado es un organopolisiloxano reticulado obtenido por una reacción de adición por reticulación de diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno enlazado a silicona y de un polioxialquilenado que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados.
- 15 3. Composición según la reivindicación 2, donde el organopolisiloxano reticulado se obtiene por una reacción de adición por reticulación (A1) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos hidrógenos cada uno enlazado a una silicona, y (B1) de polioxialquilenado que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados, especialmente en presencia (C1) de un catalizador de platino.
- 20 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, donde el organopolisiloxano reticulado se obtiene por reacción de polioxialquilenado que contiene grupos terminales dimetilvinilsiloxi y de metilhidrogenopolisiloxano que contiene grupos terminales trimetilsiloxi, en presencia de un catalizador de platino.
- 25 5. Composición según la reivindicación 4, donde el polioxialquilenado es polioxietileno y/o polioxipropileno.
6. Composición según la reivindicación 3, donde los grupos orgánicos enlazados a átomos de silicona del compuesto (A1) son grupos alquilo que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, octilo, decilo, dodecilo, miristilo, cetilo o estearilo; grupos alquilo sustituidos tales como 2-feniletilo, 2-fenilpropilo o 3,3,3-trifluoropropilo; grupos arilo tales como fenilo, toliilo o xililo; grupos arilo sustituidos tales como feniletilo; y grupos hidrocarbonados monovalentes sustituidos tales como un grupo epoxi, un grupo éster carboxilato o un grupo mercapto.
- 30 7. Composición según la reivindicación 6, donde el compuesto (A1) se selecciona de metilhidrogenopolisiloxanos que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros cíclicos de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano, y copolímeros de dimetilsiloxano-metilhidrogenosiloxano-laurilmetilsiloxano que contienen grupos terminales trimetilsiloxi.
- 35 8. Composición según la reivindicación 3, donde el compuesto (C1) es el catalizador de la reacción por reticulación, y es especialmente ácido cloroplatínico, complejos cloroplatínicos de ácido-olefina, complejos cloroplatínicos de ácido-alqueniilsiloxano, complejos cloroplatínicos de ácido-dicetona, platino negro y platino en un soporte.
- 40 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el elastómero de silicona polioxialquilenado reticulado se forma por reacción de polioxialquilenados que contienen al menos dos grupos vinilo, con enlaces Si-H de un polisiloxano.
- 45 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el elastómero de silicona polioxialquilenado reticulado se lleva en forma de un gel que consiste en un organopolisiloxano elastomérico incluido en al menos un aceite hidrocarbonado y/o un aceite de silicona.
- 50 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el elastómero de silicona poliglicerolado reticulado se obtiene por una reacción de adición por reticulación de diorganopolisiloxano que contiene al menos un átomo de hidrógeno enlazado a silicona y de unos compuestos poliglicerolados que contienen grupos etilénicamente insaturados, especialmente en presencia de un catalizador de platino.
- 55 12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el elastómero de silicona poliglicerolado reticulado se lleva en forma de gel en al menos un aceite hidrocarbonado y/o un aceite de silicona.
- 60 13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde cada uno del elastómero de silicona poliglicerolado reticulado y el elastómero de silicona polioxialquilenado reticulado están presentes en dicha composición en una cantidad de 0,1 % a 50% en peso, preferiblemente de 0,1% a 40% en peso, preferiblemente de 0,5% a 30% en peso, más preferiblemente de 0,5% a 20% en peso e incluso más preferiblemente de 1% a 10% en peso basado en el peso de dicha composición.
- 65

14. Proceso para tratar un material queratinoso que comprende la puesta en contacto del material queratinoso con una composición que contiene:

- 5
- a) al menos un medio cosméticamente aceptable;
 - b) al menos un elastómero de silicona poliglicerolado reticulado; y
 - c) al menos un elastómero de silicona polioxialquilado reticulado diferente del elastómero de silicona poliglicerolado reticulado.