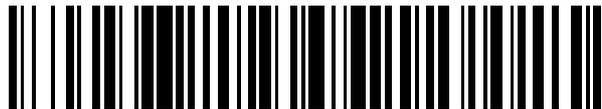


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 836**

51 Int. Cl.:

A61K 8/90	(2006.01) A61Q 1/10	(2006.01)
A61K 8/891	(2006.01) A61K 8/81	(2006.01)
A61K 8/898	(2006.01)	
A61Q 1/00	(2006.01)	
A61Q 5/00	(2006.01)	
A61Q 19/00	(2006.01)	
A61K 8/37	(2006.01)	
A61Q 1/02	(2006.01)	
A61Q 1/06	(2006.01)	
A61Q 1/08	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2006 E 06018673 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 1759690**

54 Título: **Composiciones cosméticas que contienen copolímeros en bloque, adherentes y siliconas feniladas**

30 Prioridad:

06.09.2005 US 219946

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

21.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BUI, HY;
MERCADO, RAMON;
LU, SHAOXIANG y
PRADIER, FRANCOIS**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 655 836 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

Composiciones cosméticas que contienen copolímeros en bloque, adherentes y siliconas feniladas

5 [0001] Ha habido muchos desarrollos en relación con mejorar la comodidad, el desgaste, el brillo y/o la longevidad de composiciones cosméticas para la cara, los ojos, los labios, las uñas o el pelo. Por ejemplo, la solicitud de patente de EE.UU. 2005/095213 divulga una vía para formular un producto de maquillaje que comprende al menos un copolímero en bloque etilénico lineal filmógeno y que comprende dos composiciones para ser aplicadas sucesivamente una después de la otra. La patente de EE.UU. 6,074,054 se refiere a una
10 composición para aplicación en los labios que comprende resinas de silicona y gomas de dimeticona de alta viscosidad. La patente de EE.UU. 6,277,358 enseña una composición cosmética con buenas propiedades de desgaste que comprende filmógenos capaces de ser reticulados, un agente de reticulación y vías para controlar la reacción de reticulación. La patente de EE.UU. 6,464,967 enseña el uso de ceras de poliolefina específicas en máscaras y composiciones para cejas para mejorar la aplicación, la comodidad y el desgaste. La patente de
15 EE.UU. 6,423,306 divulga composiciones libres de transferencia con copolímeros en bloque y filmógenos adicionales. US 6,780,402 divulga composiciones cosméticas que contienen aceites de silicona fenilada y solventes volátiles. Mezclas de ceras han sido usadas para combinar propiedades tales como dureza de película y adhesión a la pestaña. Véase, por ejemplo, WO95/15741.

20 [0002] Un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición cosmética que comprende:

- a) al menos un copolímero en bloque con un segmento de bloque duro y un segmento de bloque blando;
- b) al menos un componente adherente;
- c) al menos un compuesto de silicona fenilada;
- 25 d) al menos un solvente; y
- e) opcionalmente, al menos un colorante,

donde el al menos un segmento duro es estireno, y
donde el al menos un componente adherente es una resina de hidrocarburo hidrogenada derivada a partir de un
30 copolímero de estireno/metilo estireno/indeno.

[0003] Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un método de tratamiento de un sustrato queratinoso por contacto del sustrato con la composición cosmética descrita anteriormente.

35 [0004] Además de en los ejemplos operativos, o donde se indique de otro modo, todos los números que expresan cantidades o ingredientes y/o condiciones de reacción se deben entender que son modificados en todos los casos por el término "aproximadamente".

Copolímero en bloque

40 [0005] Los copolímeros en bloque de la presente invención se caracterizan por la presencia de al menos un segmento "duro", y al menos un segmento "blando". Aparte de su naturaleza composicional, los segmentos duros y blandos de los copolímeros en bloque de la presente invención se definen en cuanto a sus temperaturas de transición vítrea respectivas, "T_g". Más particularmente, el segmento duro tiene una T_g de 50 °C o más, mientras
45 que el segmento blando tiene una T_g de 0 °C o menos. La temperatura de transición vítrea T_g para el bloque duro puede variar de 50 °C a 150 °C; de 60 °C a 125 °C; de 70 °C a 120 °C; de 80 °C a 110 °C. La temperatura de transición vítrea T_g para el segmento blando del copolímero en bloque puede variar de 0 °C a -150 °C; de -10 °C a -125 °C; de -25 a -100 °C. Una explicación en mayor profundidad puede encontrarse en las patentes de
50 EE.UU. 5,294,438 y 6,403,070.

[0006] Un tipo de copolímero en bloque que se puede emplear por la presente invención es un elastómero termoplástico. Los segmentos duros del elastómero termoplástico típicamente comprenden monómeros de vinilo en cantidades variables. Ejemplos de monómeros de vinilo adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, estireno, metacrilato, acrilato, éster de vinilo, éter de vinilo, acetato de vinilo. Según la invención, al menos un
55 segmento duro del copolímero en bloque es estireno.

[0007] Los segmentos blandos del elastómero termoplástico comprenden polímeros de olefina y/o copolímeros que pueden ser saturados, insaturados o combinaciones de los mismos. Los copolímeros de olefina adecuados pueden incluir, pero de forma no limitativa, copolímeros de etileno/propileno, copolímeros de etileno/butileno, copolímeros de propileno/butileno, polibutileno, poliisopreno, polímeros de butanos e isoprenos hidrogenados y mezclas de los mismos.
60

[0008] Los elastómeros termoplásticos útiles en la presente invención son copolímeros en bloque, por ejemplo, con dos bloques, con tres bloques, con múltiples bloques, copolímeros con bloques radiales y en estrella, y mezclas y combinaciones de los mismos. Un elastómero termoplástico con dos bloques se define normalmente como un tipo A-B o un segmento duro (A) seguido de un segmento blando (B) en la secuencia. Un copolímero
65

con tres bloques se define normalmente como un copolímero de tipo A-B-A o una proporción de un segmento duro, uno blando y uno duro. Los elastómeros termoplásticos con múltiples bloques o con bloques radiales o con bloques en estrella normalmente contienen cualquier combinación de segmentos duros y blandos, siempre que los elastómeros posean ambas características duras y blandas.

[0009] En algunas formas de realización, el elastómero termoplástico de la presente invención se puede elegir de la clase de cauchos de Kraton™ (Shell Chemical Company) o de elastómeros termoplásticos similares. Los cauchos de Kraton™ son elastómeros termoplásticos donde las cadenas poliméricas comprenden una configuración con dos bloques, con tres bloques, con múltiples bloques o con bloques radiales o en estrella o numerosas mezclas de los mismos. Los cauchos con tres bloques de Kraton™ tienen segmentos (duros) de poliestireno en cada extremo de un segmento (blando) de caucho, mientras que los cauchos con dos bloques de Kraton™ tienen un segmento (duro) de poliestireno fijado a un segmento (blando) de caucho. La configuración radial o en estrella de Kraton™ puede ser una estrella de cuatro puntas u otras múltiples puntas hecha de caucho con un segmento de poliestireno fijado en cada extremo de un segmento de caucho. La configuración de cada caucho de Kraton™ forma dominios de poliestireno y de caucho separados.

[0010] Se dice que cada molécula de caucho de Kraton™ comprende segmentos de bloques de unidades monoméricas de estireno y monómero de caucho y/o unidades de comonómero. La estructura más común para el copolímero con tres bloques de Kraton™ es el tipo de bloque lineal A-B-A estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno, estireno-etilenopropileno-estireno, o estireno-etilenobutileno-estireno. El Kraton™ con dos bloques es preferiblemente del tipo de bloque AB tal como estireno-etilenopropileno, estireno-etilenobutileno, estireno-butadieno o estireno-isopreno. La configuración de caucho de Kraton™ es bien conocida en la técnica y cualquier elastómero de copolímero en bloque con una configuración similar está dentro de la práctica de la invención. Otros copolímeros en bloque son vendidos bajo el nombre comercial Septon (que representa elastómeros conocidos como SEEPS, vendidos por Kurary, Co., Ltd) y aquellos vendidos por Exxon Dow bajo el nombre comercial Vector™.

[0011] Otros elastómeros termoplásticos útiles en la presente invención incluyen aquellos elastómeros de copolímero en bloque que comprenden un copolímero (con tres bloques) de estireno-butileno/etileno-estireno, un copolímero de etileno/propileno-estireno (con bloques radiales o en estrella) o una mezcla o combinación de los dos. (Algunos fabricantes se refieren a copolímeros en bloque como copolímeros en bloque hidrogenados, por ejemplo, copolímero de estireno-butileno/etileno-estireno hidrogenado (con tres bloques).

[0012] Los elastómeros termoplásticos según la invención se pueden elegir de adhesivos del tipo "adhesivo sensible a la presión" por ejemplo, tales como los mencionados en el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" 3ª edición, D. Satas. Los elastómeros termoplásticos según la invención también pueden ser polímeros adhesivos elegidos de poliuretanos, polímeros de acetato de etileno/vinilo, y mezclas de los mismos.

[0013] Los elastómeros termoplásticos de la presente invención se pueden emplear en la forma gelificada. Mediante el término "gelificado" se quiere decir que el copolímero en bloque se disuelve en un solvente. El copolímero en bloque se formula disolviéndolo en un solvente tal como aceites, solventes de hidrocarburo y ésteres. Los hidrocarburos útiles en la práctica de la invención incluyen, pero de forma no limitativa aceites minerales, solventes minerales, bebidas espirituosas minerales, petróleo, ceras, hidrocarburos sintéticos, aceites animales, aceites vegetales y mezclas de los mismos. En algunas formas de realización, el copolímero en bloque se formula por disolución del copolímero en bloque en isododecano o en un solvente parafínico ligero. Los ejemplos específicos de elastómeros termoplásticos en la forma gelificada incluyen, pero de forma no limitativa, Versagel M5960 y Versagel M5970, disponibles comercialmente de Penreco de Houston Texas, al igual que aquellos de Brooks Industries, tales como Gel Base (por ejemplo, código 05895, que es un copolímero en bloque mixto de estireno-etileno/propileno ya en combinación con un solvente, es decir isododecano).

[0014] El elastómero termoplástico se puede formar por disolución de un copolímero en bloque en un solvente sin hidrocarburo tal como acetato de amilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo, acetato de etilo, acetato de propilo o acetato de isopropilo. El solvente y las condiciones de solubilidad para formulación de un filmógeno de copolímero en bloque a partir de un copolímero en bloque serán elegidos por un experto en la técnica para preparar una composición que tenga las propiedades deseadas. Un técnico en la materia será capaz de determinar los parámetros de solubilidad y elegir un solvente basado en el copolímero en bloque elegido para la aplicación prevista. Más información con relación a los parámetros de solubilidad y solventes útiles en el procesamiento de copolímeros en bloque específicos está disponible en los diversos fabricantes de copolímeros en bloque, por ejemplo, Shell Chemical Company. Debates adicionales de conceptos de parámetros de solubilidad de polímero son presentados en: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 3, Interscience, Nueva York (1965) y Encyclopedia of Chemical Technology, Supp. Vol., Interscience, Nueva York (1971).

[0015] En algunas formas de realización, el elastómero termoplástico es un elastómero de caucho con tres bloques. El elastómero de caucho con tres bloques puede ser copolímeros con tres bloques de estireno

etileno/butileno. Ejemplos representativos de copolímeros de tres bloques de estireno etileno/butileno son polímeros de KRATON G, por ejemplo, KRATON G1657M, disponible comercialmente de Shell.

[0016] Las cantidades del (co)polímero o los (co)polímeros en bloque, al igual que su estructura (con dos bloques, con tres bloques, etc.), afectan a la naturaleza del elastómero termoplástico, incluida su forma gelificada, que puede variar de frágil a blanda/flexible a firme. Por ejemplo, geles blandos contienen cantidades relativamente altas de segmentos blandos, y geles firmes contienen cantidades relativamente altas de segmentos duros. Las propiedades generales de la composición también pueden verse afectadas por la inclusión de más de un tal copolímero en bloque, por ejemplo, con una mezcla de copolímeros. Por ejemplo, la presencia de copolímeros con tres bloques mejora la integridad de la película formada. El gel también puede ser transparente, translúcido u opaco, dependiendo de los otros ingredientes adicionados cosméticamente aceptables, como se describe en este documento.

[0017] El al menos un copolímero en bloque también se puede elegir a partir de una poliamida que comprende un esqueleto polimérico que comprende al menos una unidad de repetición de amida y opcionalmente al menos una cadena grasa pendiente y/o al menos una cadena terminal que son opcionalmente funcionalizadas y comprenden de 8 a 120 átomos de carbono, enlazados a al menos una de las unidades de repetición de amida vía al menos un grupo de conexión. Las cadenas grasas pendientes se pueden enlazar a al menos uno de los átomos de nitrógeno en las unidades de repetición de amida.

[0018] El polímero de poliamida puede tener una masa molecular de peso medio inferior a 100.000, tal como inferior a 50.000. En otra forma de realización, la masa molecular de peso medio puede variar de 1.000 a 30.000, tal como de 2.000 a 20.000, además tal como de 2.000 a 10.000.

[0019] Un polímero de poliamida puede comprender, por ejemplo, un esqueleto polimérico que comprende al menos una unidad de repetición de amida, es decir, un esqueleto de poliamida. En una forma de realización, el esqueleto de poliamida puede comprender además al menos una cadena grasa terminal elegida de cadenas de alquilo, por ejemplo, cadenas de alquilo que comprenden al menos cuatro átomos de carbono, y cadenas de alquenilo, por ejemplo, cadenas de alquenilo que comprenden al menos cuatro átomos de carbono, enlazada a al menos un esqueleto de poliamida vía al menos un grupo de conexión, y/o al menos una cadena grasa pendiente elegida de cadenas de alquilo, por ejemplo, cadenas de alquilo que comprenden al menos cuatro átomos de carbono, y cadenas de alquenilo, por ejemplo, cadenas de alquenilo que comprenden al menos cuatro átomos de carbono, enlazada a al menos un esqueleto de poliamida vía al menos un grupo de conexión. En una forma de realización, el esqueleto de poliamida puede comprender al menos una cadena grasa terminal elegida de cadenas grasas que comprenden de 8 a 120 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, de 12 a 68 átomos de carbono, enlazada a al menos un esqueleto de poliamida vía al menos un grupo de conexión y/o al menos una cadena grasa pendiente elegida de cadenas grasas que comprenden de 8 a 120 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, de 12 a 68 átomos de carbono, enlazada a al menos un esqueleto de poliamida vía al menos un grupo de conexión, tal como enlazada a cualquier carbono o nitrógeno del esqueleto de poliamida vía el al menos un grupo de conexión. En una forma de realización, el al menos un grupo de conexión es elegido de enlaces únicos y grupos urea, uretano, tiourea, tiouretano, tioéter, tioéster, éster, éter y amino. Por ejemplo, el al menos un grupo de conexión es elegido de ureas, ésteres, y aminas, y como un ejemplo adicional, es elegido de ésteres y aminas. El enlace es, por ejemplo, un enlace estérico. En una forma de realización, estos polímeros comprenden una cadena grasa en cada extremo del esqueleto polimérico, tal como el esqueleto de poliamida.

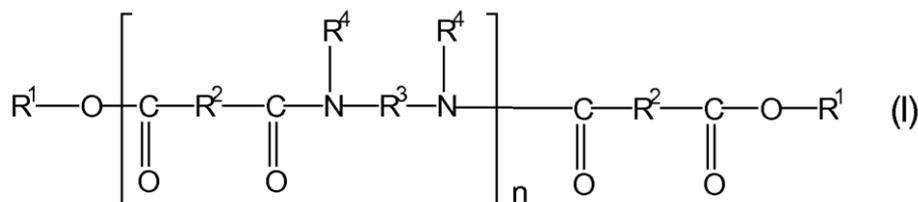
[0020] En una forma de realización, debido a la presencia de al menos una cadena, los polímeros de poliamida pueden ser solubles fácilmente en aceites (es decir, compuestos líquidos inmiscibles en agua) y así pueden dar composiciones homogéneas de forma macroscópica incluso con un contenido alto (al menos 25 %) de los polímeros de poliamida, a diferencia de polímeros determinados de la técnica anterior que no contienen tal cadena de alquilo o de alquenilo al final del esqueleto de poliamida. Tal y como se define aquí, una composición es soluble si tiene una solubilidad mayor que 0,01 g por 100 ml de solución a 25 °C.

[0021] En otra forma de realización, los polímeros de poliamida se pueden elegir de polímeros resultantes de al menos una reacción de policondensación entre al menos un ácido elegido de ácidos dicarboxílicos que comprenden al menos 32 átomos de carbono, tal como de 32 a 44 átomos de carbono, y al menos una amina elegida de diaminas que comprenden al menos 2 átomos de carbono, tal como de 2 a 36 átomos de carbono, y triaminas que comprenden al menos 2 átomos de carbono, tal como de 2 a 36 átomos de carbono. Los ácidos dicarboxílicos pueden, por ejemplo, ser elegidos de dímeros de al menos un ácido graso que comprenden al menos 16 átomos de carbono, tal como ácido oleico, ácido linoleico y ácido linoléico. La al menos una amina puede, por ejemplo, ser elegida de diaminas, tales como etilenodiamina, hexilenodiamina, hexametilenodiamina, fenilenodiamina y triaminas, tales como etilenotriamina.

[0022] Los polímeros de poliamida también se pueden elegir de polímeros que comprenden al menos un grupo de ácido carboxílico terminal. El al menos un grupo de ácido carboxílico terminal puede, por ejemplo, estar esterificado con al menos un alcohol elegido de monoalcoholes que comprenden al menos 4 átomos de carbono. Por ejemplo, el al menos un alcohol se puede elegir de monoalcoholes que comprenden de 10 a 36 átomos de

carbono. En otra forma de realización, los monoalcoholes pueden comprender de 12 a 24 átomos de carbono, tal como de 16 a 24 átomos de carbono, y por ejemplo 18 átomos de carbono.

5 [0023] En una forma de realización, el polímero de poliamida se puede elegir de aquellos descritos en la patente de EE.UU. N° 5,783,657, que son polímeros con la siguiente fórmula estructural:



donde:

10 n es un número entero que representa el número de unidades de amida de manera que el número de grupos éster presentes en dicho al menos un polímero de poliamida varíe del 10 % al 50 % del número total de todos dichos grupos éster y todos dichos grupos amida comprendidos en dicho al menos un polímero de poliamida;

15 R¹, que son idénticos o diferentes, son elegidos de grupos alquilo que comprenden al menos 4 átomos de carbono y grupos alquenoilo que comprenden al menos 4 átomos de carbono. En una forma de realización, el grupo alquilo comprende de 4 a 24 átomos de carbono y el grupo alquenoilo comprende de 4 a 24 átomos de carbono;

20 R², que son idénticos o diferentes, son elegidos de grupos basados en hidrocarburo C₄ a C₄₂ con la condición de que al menos el 50 % de todos los R² son elegidos de grupos basados en hidrocarburo C₃₀ a C₄₂;

R³, que son idénticos o diferentes, son elegidos de grupos orgánicos que comprenden átomos elegidos de átomos de carbono, átomos de hidrógeno, átomos de oxígeno y átomos de nitrógeno con la condición de que el R³ comprenda al menos 2 átomos de carbono; y

25 R⁴, que son idénticos o diferentes, son elegidos de átomos de hidrógeno, grupos alquilo C₁ a C₁₀ y un enlace directo a al menos un grupo elegido de R³ y otro R⁴ de manera que cuando dicho al menos un grupo es elegido de otro R⁴, el átomo de nitrógeno al que ambos R³ y R⁴ están enlazados forma parte de una estructura heterocíclica definida en parte por R⁴-N-R³, con la condición de que al menos el 50 % de todos los R⁴ sean elegidos de átomos de hidrógeno.

30 [0024] En una forma de realización, la al menos una cadena grasa terminal de fórmula (I) se enlaza al último heteroátomo, en este caso nitrógeno, del esqueleto de poliamida. En otra forma de realización, las cadenas terminales son funcionalizadas. En otra forma de realización, los grupos éster de fórmula (I) se enlazan a las cadenas grasas terminales y/o pendientes, representan del 15 % al 40 % del número total de grupos éster y amida, tal como, por ejemplo, del 20 % al 35 %.

35 [0025] En una forma de realización, n puede ser un número entero que varía de 1 a 5, por ejemplo, un número entero que varía de 3 a 5. En la presente invención, los R¹, que son idénticos o diferentes, pueden, por ejemplo, cada uno ser elegidos de grupos alquilo C₁₂ a C₂₂, tal como de grupos alquilo C₁₆ a C₂₂.

40 [0026] Los R², que son idénticos o diferentes, pueden, por ejemplo, cada uno ser elegidos de grupos alquilo C₁₀ a C₄₂. Al menos el 50 % de todos los R², que son idénticos o diferentes, pueden, por ejemplo, cada uno ser elegidos de grupos que comprenden de 30 a 42 átomos de carbono. Al menos el 75 % de todos los R², que son idénticos o diferentes, pueden, por ejemplo, cada uno ser elegidos de grupos que comprenden de 30 a 42 átomos de carbono. En las dos formas de realización anteriormente mencionadas, los R² restantes, que son idénticos o diferentes, pueden, por ejemplo, cada uno ser elegidos de grupos C₄ a C₁₉, tales como grupos C₄ a C₁₂.

45 [0027] Los R³, que pueden ser idénticos o diferentes, pueden, por ejemplo, cada uno ser elegidos de grupos basados en hidrocarburo C₂ a C₃₆ y grupos polioxialquilo. En otro ejemplo, los R³, que pueden ser idénticos o diferentes, pueden cada uno, por ejemplo, ser elegidos de grupos basados en hidrocarburo C₂ a C₁₂. En otra forma de realización, los R⁴, que pueden ser idénticos o diferentes, pueden cada uno ser elegidos de átomos de hidrógeno.

50 Como se utiliza en este caso, los grupos basados en hidrocarburo se pueden elegir de grupos lineales, cíclicos y ramificados, y saturados e insaturados. Los grupos basados en hidrocarburo se pueden elegir de grupos alifáticos y aromáticos. En un ejemplo, los grupos basados en hidrocarburo son elegidos de grupos alifáticos. Los grupos alquilo y alquenoilo se pueden elegir de grupos lineales, cíclicos y ramificados, y saturados e insaturados.

[0028] En general, las cadenas grasas pendientes y terminales se pueden elegir de grupos lineales, cíclicos y ramificados, y saturados e insaturados. Las cadenas grasas pendientes y terminales se pueden elegir de grupos alifáticos y aromáticos. En un ejemplo, las cadenas grasas pendientes y terminales son elegidas de grupos alifáticos.

[0029] El polímero de poliamida de fórmula (I) puede, por ejemplo, estar en la forma de una mezcla de polímeros, y esta mezcla también puede comprender un compuesto de fórmula (I) donde n es igual a cero, es decir, un diéster.

[0030] Ejemplos no limitativos de polímeros de poliamida que se pueden usar en la composición según la presente invención incluyen los productos comerciales vendidos por Arizona Chemical bajo los nombres Uniclear 80 y Uniclear 100. Estos son vendidos, respectivamente, en forma de un gel del 80 % (en términos de material activo) en un aceite mineral y un gel del 100 % (en términos de material activo). Estos polímeros tienen un punto de reblandecimiento que varía de 88 °C a 94 °C y pueden ser mezclas de copolímeros derivados de monómeros de (i) diácidos C₃₆ y (ii) etilendiamina, y tienen una masa molecular de peso medio de aproximadamente 6.000. Los grupos éster terminales se originan a partir de la esterificación de los grupos terminales de ácido restantes con al menos un alcohol elegido de alcohol cetílico y estearílico. Una mezcla de alcoholes cetílicos y estearílicos es a veces llamada alcohol cetilestearílico.

[0031] Otros ejemplos no limitativos de al menos un polímero de poliamida que se pueden usar en la composición según la presente invención incluyen polímeros de poliamida resultantes de la condensación de al menos un ácido dicarboxílico alifático y al menos una diamina, donde los grupos carbonilo y amina son condensados vía un enlace de amida. Ejemplos de estos polímeros de poliamida son aquellos vendidos bajo la marca Versamid por las empresas General Mills Inc. y Henkel Corp. (Versamid 930, 744 o 1655) o por la empresa Olin Mathieson Chemical Corp. bajo la marca Onamid, en particular Onamid S o C. Estas resinas tienen una masa molecular de peso medio que varía de 6.000 a 9.000. Para más información con relación a estas poliamidas, se puede hacer referencia a las patentes de EE.UU. N° 3,645,705 y 3,148,125.

[0032] Otros ejemplos de poliamidas incluyen aquellos vendidos por Arizona Chemical bajo las referencias Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623 y 2662) y el producto vendido bajo la referencia Macromelt 6212 por la empresa Henkel. Para más información con relación a estas poliamidas, se puede hacer referencia a la patente de EE.UU. N° 5,500,209. Tales poliamidas muestran características de elevada viscosidad de fusión. MACROMELT 6212, por ejemplo, tiene una elevada viscosidad de fusión a 190° C de 30-40 poises (como medido por un viscosímetro Brookfield, husillo modelo RVF #3, 20 r.p.m.).

[0033] En otra forma de realización, el polímero de poliamida se puede elegir de resinas de poliamida de fuentes vegetales. Las resinas de poliamida de fuentes vegetales se pueden elegir de, por ejemplo, las resinas de poliamida de las patentes de EE.UU. N° 5,783,657 y 5,998,570.

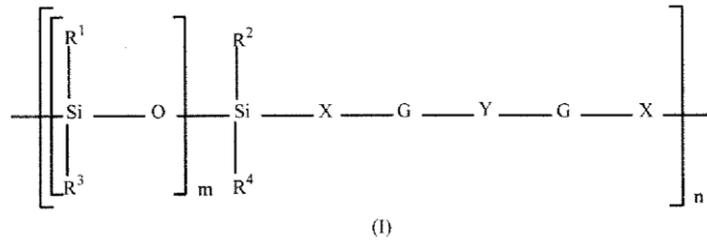
[0034] Los copolímeros en bloque adecuados para usar en la presente invención también incluyen polímeros del tipo poliorganosiloxano tales como los descritos en los documentos US 5,874,069, US 5,919,441, US 6,051,216 y US 5,981,680.

[0035] Estos copolímeros en bloque pueden pertenecer a las siguientes dos familias:

- poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, donde estos dos grupos se sitúan en la cadena polimérica; y/o
- poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, donde estos dos grupos se sitúan en injertos o ramificaciones.

[0036] Son sólidos que pueden ser disueltos previamente en un solvente con interacción de hidrógeno capaz de romper las interacciones de hidrógeno de los polímeros, por ejemplo, alcoholes de menor graduación C₂ a C₈ y especialmente etanol, n-propanol o isopropanol, antes de ser colocados en presencia de los aceites de silicona según la invención. También es posible usar estos solventes de "rotura" de interacción de hidrógeno como cosolventes. Estos solventes pueden entonces almacenarse en la composición o se pueden quitar por evaporación selectiva, que es bien conocida para los expertos en la técnica.

[0037] Los polímeros que comprenden dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno en la cadena polimérica pueden ser polímeros que comprenden al menos una fracción que corresponde con la fórmula:



donde:

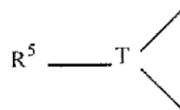
1) R^1, R^2, R^3 y R^4 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo elegido de:

- grupos basados en hidrocarburo C_1 a C_{40} lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, posiblemente que contienen en su cadena uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno, y posiblemente siendo parcialmente o totalmente sustituidos con átomos de flúor,
- grupos arilo C_6 a C_{10} , opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1 a C_4 ,
- cadenas de poliorganosiloxano que posiblemente contienen uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno;

2) los grupos X, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilenodiilo lineal o ramificado C_1 a C_{30} , que posiblemente contiene en su cadena uno o más átomos de oxígeno y/o nitrógeno;

3) Y es un grupo alquileno, arileno, cicloalquileno, alquilarileno o arilalquileno divalente lineal o ramificado, saturado o insaturado C_1 a C_{50} , que posiblemente comprende uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno, y/o que lleva como sustituyente uno de los siguientes átomos o grupos de átomos: flúor, hidroxilo, cicloalquilo C_3 a C_8 , alquilo C_1 a C_{40} , arilo C_5 a C_{10} , fenilo opcionalmente sustituido con de 1 a 3 grupos alquilo C_1 a C_3 , hidroxialquilo C_1 a C_3 y aminoalquilo C_1 a C_6 , o

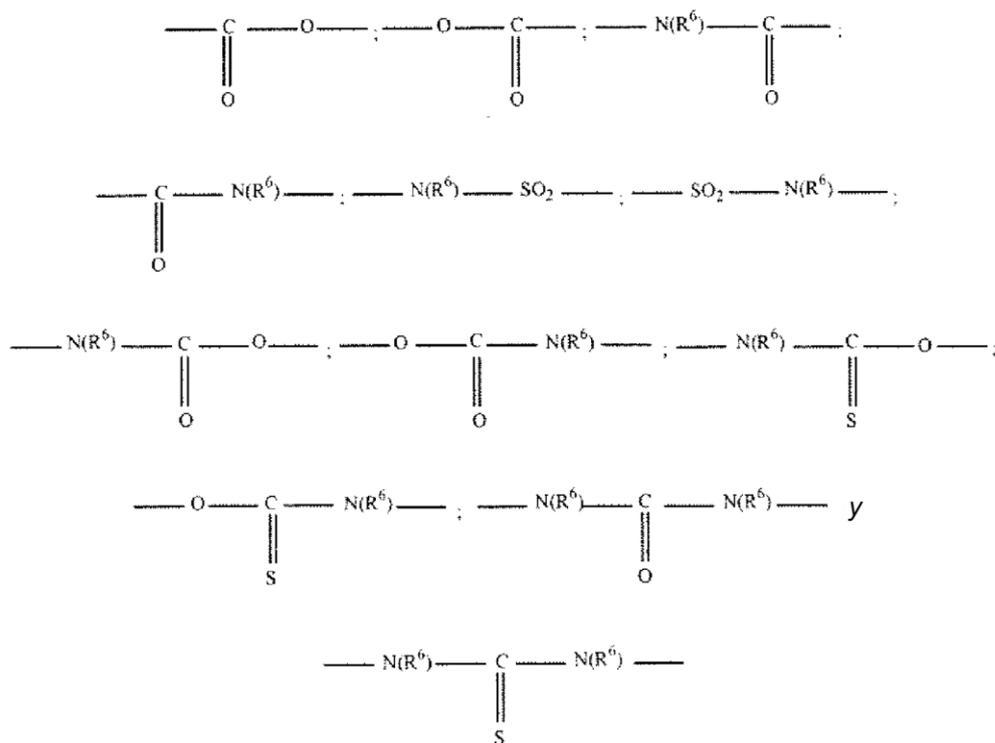
4) Y representa un grupo que corresponde con a la fórmula:



donde:

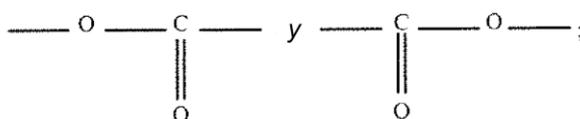
- T representa un grupo basado en hidrocarburo trivalente o tetravalente, lineal o ramificado, saturado o insaturado, C_3 a C_{24} , opcionalmente sustituido con una cadena de poliorganosiloxano, y que posiblemente contiene uno o más átomos elegidos de O, N y S, o T representa un átomo trivalente elegido de N, P y Al, y
- R^5 representa un grupo alquilo lineal o ramificado C_1 a C_{50} o una cadena de poliorganosiloxano, que posiblemente comprende uno o más grupos éster, amida, uretano, tiocarbamato, urea, tiourea y/o sulfonamida, que se puede enlazar a otra cadena del polímero;

5) los grupos G, que pueden ser idénticos o diferentes, representan grupos divalentes elegidos de:



donde R⁶ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado C₁ a C₂₀, con la condición de que al menos el 50 % de los grupos R⁶ del polímero representa un átomo de hidrógeno y que al menos dos de los grupos G del polímero son un grupo diferente de:

5

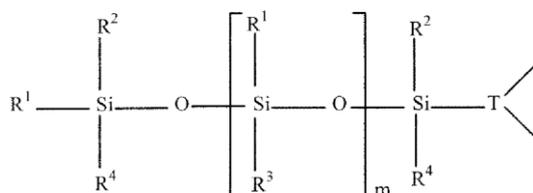


6) n es un número entero que varía de 2 a 500 y preferiblemente de 2 a 200, y m es un número entero que varía de 1 a 1.000, preferiblemente de 1 a 700 y mejor todavía de 6 a 200.

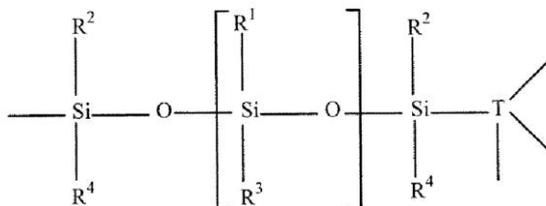
10 [0038] Según la invención, el 80 % de los grupos R¹, R², R³ y R⁴ del polímero son preferiblemente elegidos de grupos metilo, etilo, fenilo y 3,3,3-trifluoropropilo.

15 [0039] Según la invención, Y puede representar varios grupos divalentes, además comprende opcionalmente una o dos valencias libres para establecer enlaces con otras fracciones del polímero o copolímero. Preferiblemente, Y representa un grupo elegido de:

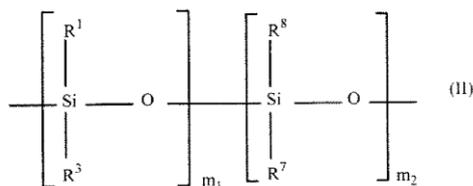
- a) grupos alquilenos lineales C₁ a C₂₀ y preferiblemente C₁ a C₁₀,
- b) grupos alquilenos ramificados C₃₀ a C₅₆ que posiblemente comprenden anillos e insaturaciones no conjugadas,
- 20 c) grupos cicloalquilenos C₅-C₆,
- d) grupos fenílicos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo C₁ a C₄₀,
- e) grupos alquilenos C₁ a C₂₀ que comprenden de 1 a 5 grupos amida,
- f) grupos alquilenos C₁ a C₂₀ que comprenden uno o más sustituyentes elegidos de hidroxilo, cicloalcano C₃ a C₈, hidroxialquilo C₁ a C₃ y grupos alquilamino C₁ a C₆,
- 25 g) cadenas de poliorganosiloxano con fórmula:



donde R¹, R², R³, R⁴, T y m son tal como se ha definido anteriormente, y
h) cadenas de poliorganosiloxano con fórmula:



5 [0040] Los poliorganosiloxanos de la segunda familia pueden ser polímeros que comprenden al menos una fracción que corresponde con fórmula (II):



Fórmula II

en la que

- R¹ y R³, que pueden ser idénticos o diferentes, son tal como se ha definido anteriormente para la fórmula (I),
- R⁷ representa un grupo tal como se ha definido anteriormente para R¹ y R³, o representa un grupo de fórmula X-G-R⁹ donde X y G son tal como se ha definido anteriormente para la fórmula (I) y R⁹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo basado en hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, C₁ a C₅₀ que opcionalmente comprende en su cadena uno o más átomos elegidos de O, S y N, opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de flúor y/o uno o más grupos hidroxilo, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C₁ a C₄,
- R⁸ representa un grupo de fórmula -X-G-R⁹ donde X, G y R⁹ son tal como se ha definido anteriormente,
- m₁ es un número entero que varía de 1 a 998, y
- m₂ es un número entero que varía de 2 a 500.

20 [0041] Según la invención, el polímero usado como agente de gelificación puede ser un homopolímero, es decir un polímero que comprende diferentes fracciones idénticas, en particular fracciones de fórmula (I) o fórmula (II).

25 [0042] Según la invención, también es posible usar un polímero consistente en un copolímero que comprende diferentes fracciones de fórmula (I), es decir un polímero donde al menos uno de los grupos R¹, R², R³, R⁴, X, G, Y, m y n es diferente en una de las fracciones. El copolímero también puede estar formado por diferentes fracciones de fórmula (II), donde al menos uno de los grupos R¹, R³, R⁷, R⁸, m₁ y m₂ es diferente en al menos una de las fracciones.

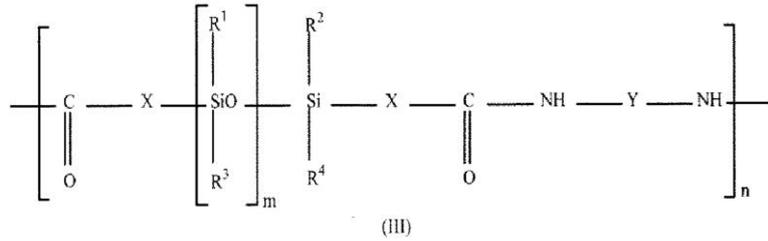
30 [0043] También es posible usar un copolímero que comprende al menos una fracción de fórmula (I) y al menos una fracción de fórmula (II), donde las fracciones de fórmula (I) y las fracciones de fórmula (II) posiblemente son idénticas o distintas entre sí.

35 [0044] Según una variante de la invención, también es posible usar un copolímero que además comprende al menos una fracción basada en hidrocarburo que comprende dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, elegidos de grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamato, urea y tiourea, y combinaciones de los mismos.

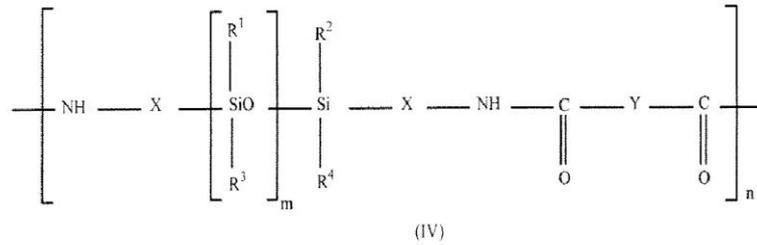
[0045] Estos copolímeros pueden ser copolímeros en bloque o copolímeros injertados.

40 [0046] Según una forma de realización de la invención, los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno son grupos amida de fórmulas -C(O)NH- y -HN-C(O)-.

[0047] En este caso, el poliorganosiloxano puede ser un polímero que comprende al menos una fracción de fórmula (III) o (IV):



o

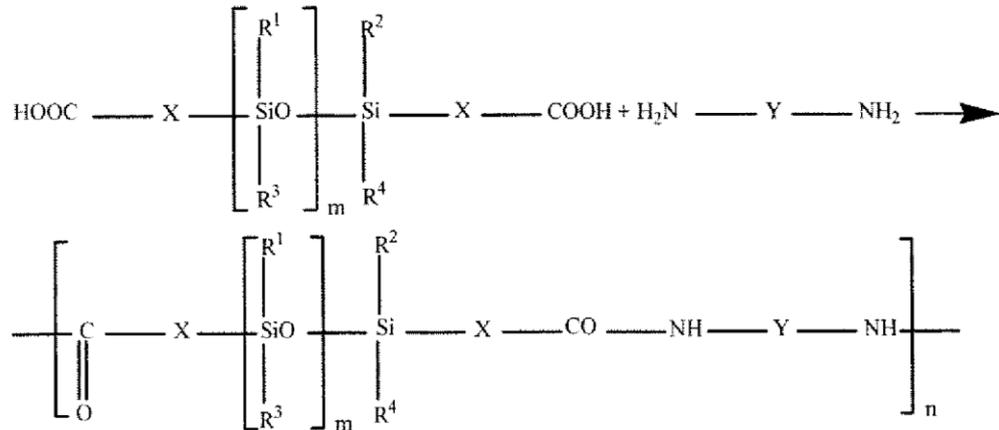


donde R¹, R², R³, R⁴, X, Y, m y n son tal como se ha definido anteriormente.

5

[0048] Tal fracción puede ser obtenida:

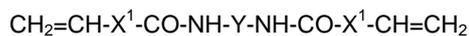
- bien por una reacción de condensación entre una silicona que contiene terminales de ácido α-ω-carboxílico y una o más diaminas, según el siguiente esquema de reacción:



10

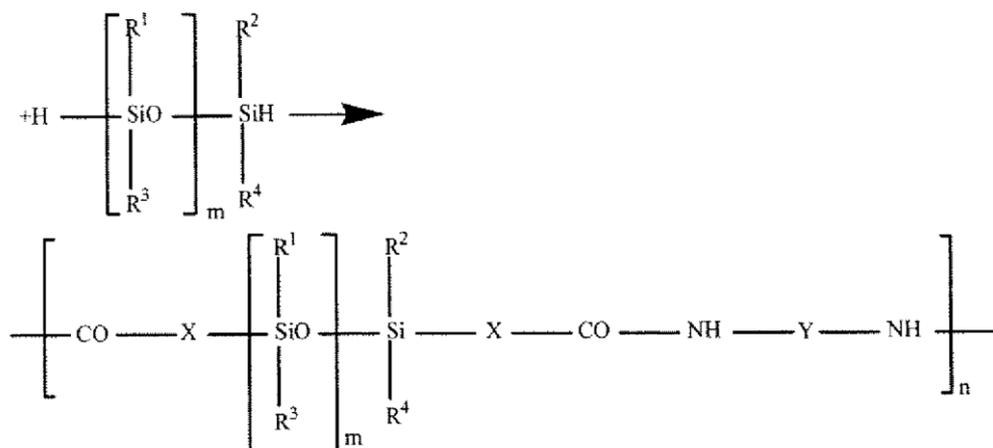
- o bien por reacción de dos moléculas de ácido carboxílico α-insaturado con una diamina según el siguiente esquema de reacción:

15



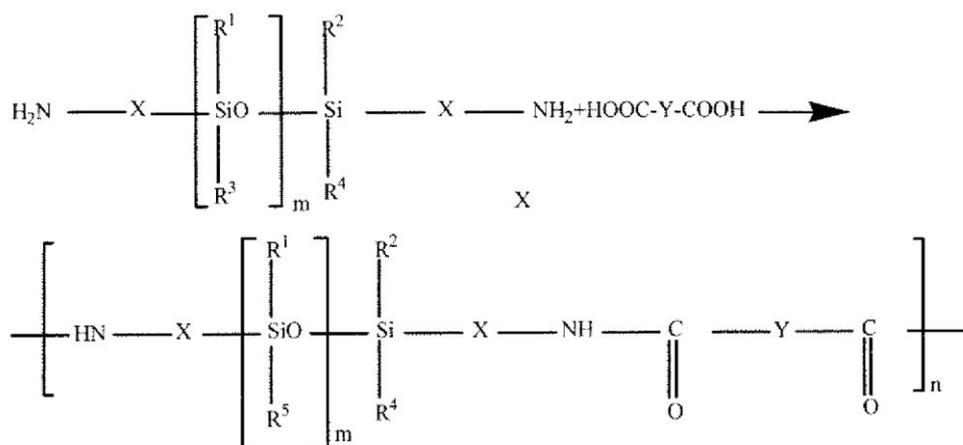
seguido de la adición de un siloxano a las insaturaciones etilénicas, según el esquema siguiente: CH₂=CH-X¹-CO-NH-Y-NH-CO-X¹-CH=CH₂

20



donde X¹-(CH₂)₂- corresponde a X definido anteriormente e Y, R¹, R³, R⁴ y m son tal y como se ha definido anteriormente;

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



10 [0049] En estas poliamidas de fórmula (III) o (IV), m está preferiblemente en el rango de 1 a 700, más preferiblemente de 15 a 500 y mejor todavía de 15 a 45, y n está en particular en el rango de 1 a 500, preferiblemente de 1 a 100 y mejor todavía de 4 a 25, X es preferiblemente una cadena de alquileo lineal o ramificada que contiene de 1 a 30 átomos de carbono y en particular de 3 a 10 átomos de carbono, e Y es preferiblemente una cadena de alquileo que es lineal o ramificada o que posiblemente comprende anillos y/o insaturaciones, que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, en particular de 1 a 20 átomos de carbono y mejor todavía de 2 a 6 átomos de carbono, en particular 6 átomos de carbono.

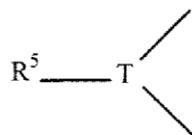
15 [0050] En las fórmulas (III) y (IV), el grupo alquileo que representa X o Y puede opcionalmente contener en su porción de alquileo al menos uno de los siguientes elementos:

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

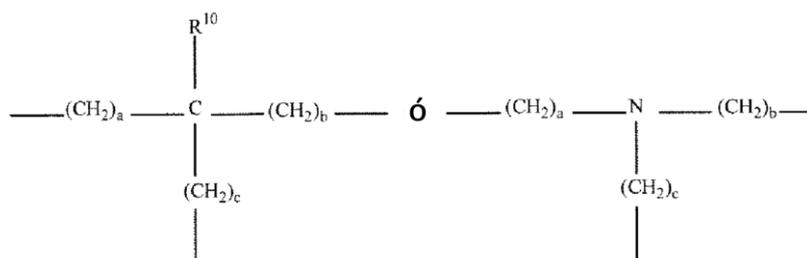
[0051] En las fórmulas (III) y (IV), los grupos alquileo también se pueden sustituir con al menos un elemento elegido del grupo que consiste en:

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

[0052] En estas fórmulas (III) y (IV), Y también puede representar:



donde R⁵ representa una cadena de poliorganosiloxano y T representa un grupo de fórmula:

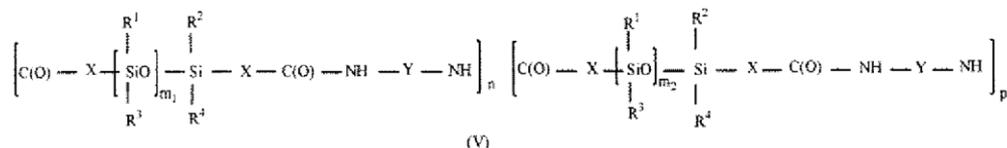


5 donde a, b y c son, independientemente, números enteros que varían de 1 a 10, y R¹⁰ es un átomo de hidrógeno o un grupo tal como los definidos para R¹, R³ y R⁴.

[0053] En las fórmulas (III) y (IV), R¹, R³ y R⁴ preferiblemente representan, independientemente, un grupo alquilo lineal o ramificado C₁ a C₄₀, preferiblemente un CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇ o grupo isopropilo, una cadena de poliorganosiloxano o un grupo fenilo opcionalmente sustituido con de uno a tres grupos metilo o etilo.

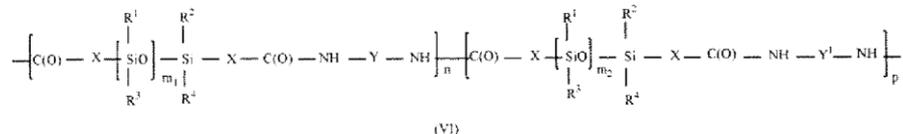
[0054] Como ha sido visto previamente, el polímero puede comprender fracciones idénticas o diferentes de fórmula (III) o (IV).

15 [0055] Así, el polímero puede ser una poliamida que contiene diferentes fracciones de la fórmula (III) o (IV) de diferentes longitudes, es decir una poliamida que corresponde a la fórmula:



donde X, Y, n y R¹ a R⁴ tienen los significados dados anteriormente, m₁ y m₂, que son diferentes, se eligen en el rango de 1 a 1.000, y p es un número entero que varía de 2 a 300.

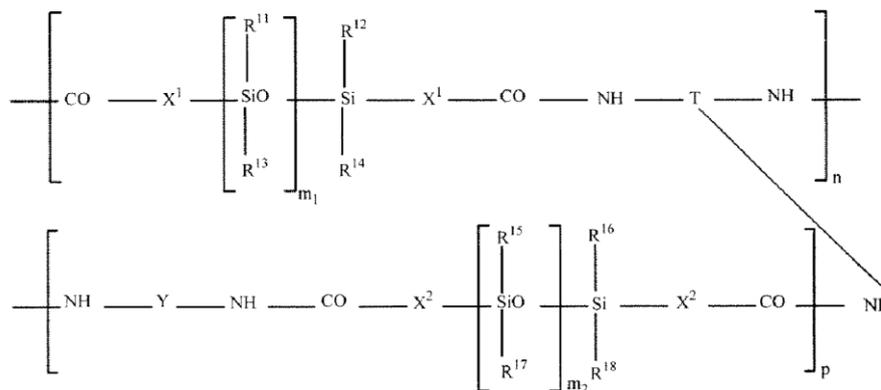
[0056] En esta fórmula, las fracciones se pueden estructurar para formar bien un copolímero en bloque, o bien un copolímero aleatorio o un copolímero alternante. En este copolímero, las fracciones pueden ser no solo de diferentes longitudes, sino también de diferentes estructuras químicas, por ejemplo, conteniendo grupos diferentes Y. En este caso, el copolímero puede corresponder a la fórmula:



donde R¹ a R⁴, X, Y, m₁, m₂, n y p tienen los significados dados anteriormente e Y¹ es diferente de Y, pero elegido de los grupos definidos para Y. Como previamente, las varias fracciones se puede estructurar para formar bien un copolímero en bloque, o bien un copolímero aleatorio o un copolímero alternante.

[0057] En otra forma de realización de la invención, el poliorganosiloxano también puede consistir en un copolímero injertado. Así, la poliamida que contiene unidades de silicona puede ser injertada y opcionalmente reticulada con cadenas de silicona que contienen grupos amida. Tales polímeros se pueden sintetizar con aminas trifuncionales.

[0058] En este caso, el copolímero puede comprender al menos una fracción de fórmula:



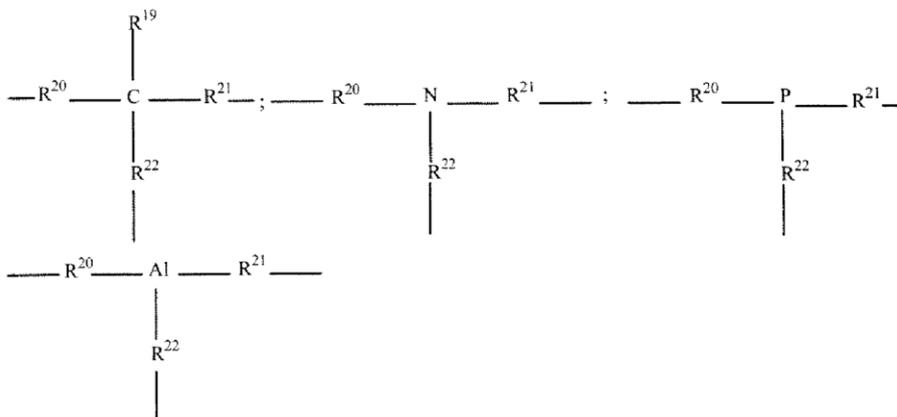
(VII)

donde X^1 y X^2 , que pueden ser idénticos o diferentes, tienen el significado dado para X en la fórmula (I), n es tal y como se define en la fórmula (I), Y y T son tal y como se define en la fórmula (I), R^{11} a R^{18} son grupos elegidos del mismo grupo que R^1 a R^4 , m_1 y m_2 son números en el rango de 1 a 1.000, y p es un número entero que varía de 2 a 500.

5

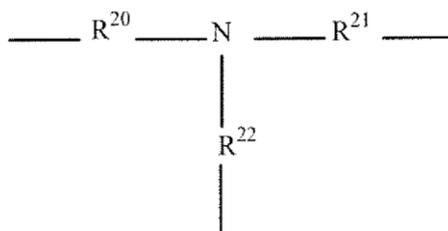
[0059] En la fórmula (VII), se prefiere que:

- 10
- p esté en el rango de 1 a 25 y mejor todavía de 1 a 7,
 - R^{11} a R^{18} son grupos metilo,
 - T corresponde a una de las siguientes fórmulas:



donde R^{19} es un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de los grupos definidos para R^1 a R^4 , y R^{21} , R^{21} y R^{22} son, independientemente, grupos alqueno lineales o ramificados, y más preferiblemente corresponde con la fórmula:

15



en particular con R^{20} , R^{21} y R^{22} representan $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

- 20
- m_1 y m_2 están en el rango de 15 a 500 y mejor todavía de 15 a 45,
 - X^1 y X^2 representan $-(\text{CH}_2)_{10}-$, e
 - Y representa $-\text{CH}_2-$.

[0060] Estas poliamidas con una fracción de silicona injertada de fórmula (VII) se pueden copolimerizar con siliconas de poliamida de fórmula (II) para formar copolímeros en bloque, copolímeros alternantes o copolímeros

aleatorios. El porcentaje de peso de fracciones de silicona injertada (VII) en el copolímero puede variar de 0,5 % a 30 % en peso.

[0061] Según la invención, las unidades de siloxano pueden estar en la cadena principal o esqueleto del polímero, pero también pueden estar presentes en cadenas injertadas o pendientes. En la cadena principal, las unidades de siloxano pueden estar en forma de segmentos como se ha descrito anteriormente. En las cadenas pendientes o injertadas, las unidades de siloxano pueden aparecer individualmente o en segmentos.

[0062] Según la invención, las poliamidas a base de siloxano preferidas son:

- poliamidas de fórmula (III) donde m es de 15 a 50;
- mezclas de dos o más poliamidas donde al menos una poliamida tiene un valor de m en el rango de 15 a 50 y al menos una poliamida tiene un valor de m en el rango de 30 a 50;
- polímeros de fórmula (V) con m_1 elegidos en el rango de 15 a 50 y m_2 elegidos en el rango de 30 a 500 con la porción que corresponde con m_1 representando de 1 % a 99 % en peso del peso total de la poliamida y la porción correspondiente m_2 representando de 1 % a 99 % en peso del peso total de la poliamida;
- mezclas de poliamida de fórmula (III) que combinan
 - 1) de 80 % a 99 % en peso de una poliamida donde n es igual a de 2 a 10 y en particular 3 a 6, y
 - 2) de 1 % a 20 % de una poliamida donde n está en el rango de 5 a 500 y en particular de 6 a 100;
- poliamidas que corresponden a la fórmula (VI) donde al menos uno de los grupos Y e Y^1 contiene al menos un sustituyente hidroxilo;
- poliamidas de fórmula (III) sintetizadas con al menos una porción de un diácido activado (cloruro de diácido, dianhídrido o diéster) en vez del diácido;
- poliamidas de fórmula (III) donde X representa $-(CH_2)_3-$ o $-(CH_2)_{10}-$; y
- poliamidas de fórmula (III) donde las poliamidas terminan con una cadena monofuncional elegida del grupo que consiste en aminas monofuncionales, ácidos monofuncionales, alcoholes monofuncionales, con ácidos grasos, alcoholes grasos y aminas grasas, tales como, por ejemplo, octilamina, octanol, ácido esteárico y alcohol estearílico.

[0063] Según la invención, los grupos terminales de la cadena polimérica pueden terminar con:

- un grupo éster de alquilo C_1 a C_{50} introduciendo un monoalcohol C_1 a C_{50} durante la síntesis,
- un grupo alquilamida C_1 a C_{50} tomando como grupo de detención un monoácido si la silicona es α,ω -diaminada, o una monoamina si la silicona es un ácido α,ω -dicarboxílico.

[0064] Según una variante de forma de realización de la invención, es posible usar un copolímero de poliamida de silicona y de poliamida basada en hidrocarburo, es decir un copolímero que comprende fracciones de fórmula (III) o (IV) y fracciones de poliamida basada en hidrocarburo. En este caso, las fracciones de silicona de poliamida pueden ser dispuestas en los extremos de la poliamida basada en hidrocarburo.

[0065] Los poliorganosiloxanos basados en poliamida se pueden producir por amidación silílica de poliamidas basadas en dímero de ácido graso. Este enfoque implica la reacción de sitios de ácido libres existentes en una poliamida como sitios terminales, con monoaminas de organosiloxano y/o diaminas de organosiloxano (reacción de amidación), o alternativamente con alcoholes de oligosiloxano o dioles de oligosiloxano (reacción de esterificación). La reacción de esterificación requiere la presencia de catalizadores de ácido, como se conoce en la técnica. Es deseable que la poliamida contenga sitios de ácido libres, usados para la reacción de amidación o esterificación, para tener un número relativamente alto de grupos terminales de ácido (por ejemplo, poliamidas con números altos de ácido, por ejemplo, de 15 a 20).

[0066] Para la amidación de los sitios de ácido libres de las poliamidas basadas en hidrocarburo, diaminas de siloxano con 1 a 300, más particularmente 2 a 50 y mejor todavía 2, 6, 9,5, 12, 13,5, 23 o 31 grupos siloxano, se pueden utilizar para la reacción con poliamidas basadas en hidrocarburo basadas en dímeros de ácido graso. Las diaminas de siloxano que contienen 13,5 grupos siloxano son preferidas, y los mejores resultados se obtienen con la diamina de siloxano que contiene 13,5 grupos siloxano y poliamidas que contienen números altos de grupos terminales de ácido carboxílico.

[0067] Las reacciones se pueden realizar en el xileno para extraer el agua producida en la solución por destilación azeotrópica, o a temperaturas más altas (aproximadamente 180 a 200 °C) sin solvente. Típicamente, la eficacia de la amidación y los índices de reacción se reducen cuando la diamina de siloxano es más larga, es decir cuando el número de grupos de siloxano es más alto. Los sitios de amina libres se pueden bloquear después de la reacción de amidación inicial de los diaminosiloxanos reaccionándolas con bien un ácido de siloxano, o bien con un ácido orgánico tal como ácido benzoico.

[0068] Para la esterificación de los sitios de ácido libres en las poliamidas, esta se puede realizar en xileno en ebullición con aproximadamente 1 % en peso, relativamente al peso total de los reactivos, de ácido para-toluenosulfónico como catalizador.

5 [0069] Estas reacciones realizadas en los grupos terminales de ácido carboxílico de la poliamida llevan a la incorporación de fracciones de silicona solo en los extremos de la cadena polimérica.

[0070] También es posible preparar un copolímero de poliamida-silicona, utilizando una poliamida que contiene grupos de amina libres, por reacción de amidación con un siloxano con un grupo ácido.

10 [0071] También es posible preparar un poliorganosiloxano basado en un copolímero entre una poliamida basada en hidrocarburo y una poliamida de silicona, por transamidación de una poliamida con, por ejemplo, un constituyente de etileno-diamina, con una oligosiloxano- α,ω -diamina, a alta temperatura (por ejemplo 200 a 300 °C), para llevar a cabo una transamidación de manera que el componente de etilendiamina de la poliamida original se sustituye con la diamina de oligosiloxano.

[0072] El copolímero de poliamida basada en hidrocarburo y de poliamida-silicona también puede ser un copolímero injertado que comprende un esqueleto de poliamida basada en hidrocarburo con grupos de oligosiloxano pendientes.

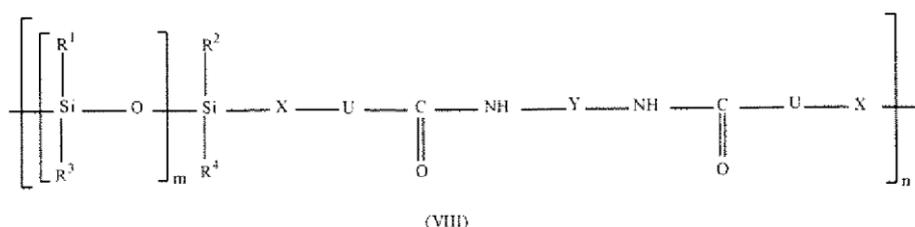
20 [0073] Este puede ser obtenido, por ejemplo:

- por hidrosililación de enlaces insaturados en poliamidas basadas en dímeros de ácido graso;
 - por sililación de los grupos amida de una poliamida; o
 - 25 - por sililación de poliamidas insaturadas mediante una oxidación, es decir por oxidación de los grupos insaturados en alcoholes o dioles, para formar grupos hidroxilo que se reaccionan con ácidos carboxílicos de siloxano o alcoholes de siloxano.
- Los sitios olefínicos de las poliamidas insaturadas también se pueden epoxidar y los grupos epoxi pueden luego reaccionarse con aminas de siloxano o alcoholes de siloxano.

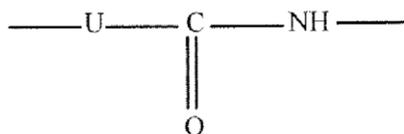
30 [0074] Según otra forma de realización de la invención, el poliorganosiloxano consiste en un homopolímero o un copolímero que comprende grupos uretano o urea.

35 [0075] Como previamente, el polímero puede comprender fracciones de poliorganosiloxano que contienen dos o más grupos uretano y/o urea, bien en el esqueleto del polímero o bien en cadenas laterales o como grupos pendientes.

[0076] Los polímeros que comprenden al menos dos grupos uretano y/o urea en el esqueleto pueden ser polímeros que comprenden al menos una fracción que corresponde con la fórmula siguiente:



40 donde R^1 , R^3 , R^4 , X, Y, m y n tienen los significados dados anteriormente para la fórmula (I), y U representa -O- o -NH-, de manera que:



corresponde a un grupo uretano o urea.

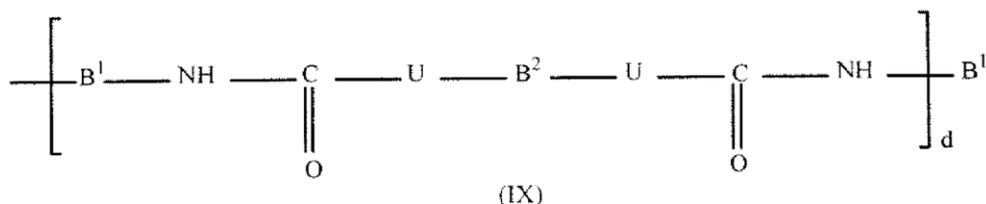
45 [0077] En esta fórmula (VIII), Y puede ser un grupo alquileo lineal o ramificado C_1 a C_{40} , opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C_1 a C_{15} o un grupo arilo C_5 a C_{10} . Preferiblemente, se usa un grupo $-(CH_2)_6$.

50 [0078] Y también puede representar un grupo cicloalifático o aromático C_5 a C_{12} que se puede sustituir con un grupo alquilo C_1 a C_{15} o un grupo arilo C_5 a C_{10} , por ejemplo, un radical elegido del radical de metileno-4,4'-bisciclohexilo, el radical derivado de diisocianato de isoforona, 2,4- y 2,6-tolilenos, 1,5-naftileno, p-fenileno y 4,4'-

bifenilenometano. Generalmente, se prefiere que Y represente un radical alquileo C₁ a C₄₀ o un radical cicloalquileo C₄ a C₁₂ lineal o ramificado.

5 [0079] Y también puede representar un poliuretano o bloque de poliurea que corresponde con la condensación de diferentes moléculas de diisocianato con una o más moléculas de agentes de acoplamiento del tipo diol o diamina. En este caso, Y comprende diferentes grupos uretano o urea en la cadena de alquileo.

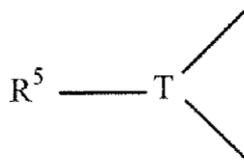
[0080] Esta puede corresponder a la fórmula:



10 donde B¹ es un grupo elegido de los grupos dados anteriormente para Y, U es -O- o -NH- y B² es elegido de:

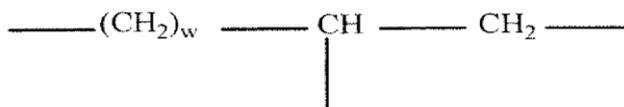
grupos alquileo lineales o ramificados C₁ a C₄₀, que pueden opcionalmente llevar un grupo ionizable tal como un ácido carboxílico o grupo de ácido sulfónico, o un grupo amina neutralizable o terciario cuaternizable,

15 grupos de cicloalquileo C₅ a C₁₂, que opcionalmente llevan sustituyentes de alquilo, por ejemplo, de uno a tres grupos metilo o etilo, o alquileo, por ejemplo, el radical diol: ciclohexanodimetanol, grupos fenileno que pueden opcionalmente llevar sustituyentes de alquilo C₁ a C₃, y grupos de fórmula:

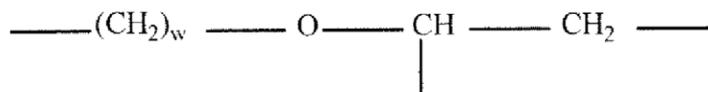


20 donde T es un radical trivalente basado en hidrocarburo que posiblemente contiene uno o más heteroátomos tales como oxígeno, azufre y nitrógeno y R⁵ es una cadena de poliorganosiloxano o una cadena de alquilo lineal o ramificada C₁ a C₅₀.

[0081] T puede representar, por ejemplo:



25 o

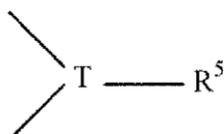


donde w es un número entero que varía de 1 a 10 y R⁵ es una cadena de poliorganosiloxano.

30 [0082] Cuando Y es un grupo alquileo lineal o ramificado C₁ a C₄₀, los grupos -(CH₂)₂- y -(CH₂)₆- son preferidos.

[0083] En la fórmula dada anteriormente para Y, d puede ser un número entero que varía de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3 y más preferiblemente igual a 1 o 2.

35 [0084] Preferiblemente, B² es un grupo alquileo lineal o ramificado C₁ a C₄₀, en particular -(CH₂)₂- o -(CH₂)₆- o un grupo:



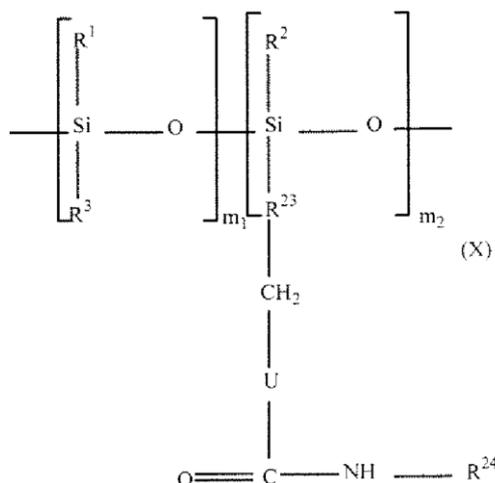
donde R⁵ es una cadena de poliorganosiloxano.

[0085] Como previamente discutido, el poliorganosiloxano puede estar formado de uretano de silicona y/o fracciones de urea de silicona de diferente longitud y/o constitución, y puede ser en forma de bloque o copolímeros aleatorios.

5

[0086] Según la invención, la silicona también puede comprender grupos uretano y/o urea ya no en el esqueleto sino como ramificaciones laterales.

[0087] En este caso, el polímero puede comprender al menos una fracción de fórmula:



10

donde R^1 , R^3 , m_1 y m_2 tienen los significados dados anteriormente para la fórmula (I),

- U representa O o NH,
- R^{23} representa un grupo alquileo C_1 a C_{40} , que opcionalmente comprende uno o más heteroátomos elegidos de O y N, o un grupo fenileno, y
- R^{24} es elegido de grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados C_1 a C_{50} , y grupos fenilo opcionalmente sustituidos con de uno a tres grupos alquilo C_1 a C_3 .

15

[0088] Los polímeros que comprenden al menos una fracción de fórmula (X) contienen unidades de siloxano y grupos urea o uretano, y se pueden utilizar como agentes gelificantes en las composiciones de la invención.

20

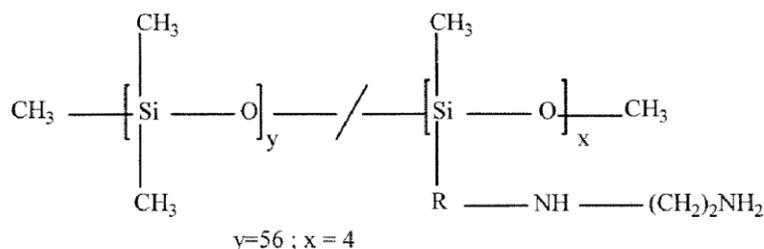
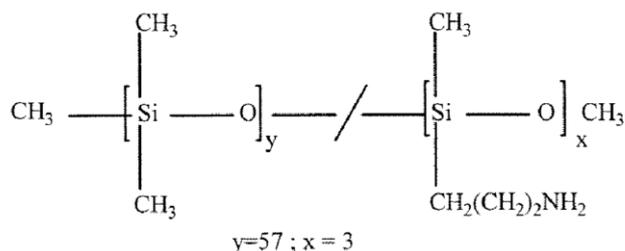
[0089] Los polímeros de siloxano pueden tener un grupo urea o uretano único por ramificación o pueden tener ramificaciones que contienen dos grupos urea o uretano, o alternativamente pueden contener una mezcla de ramificaciones que contiene un grupo urea o uretano y ramificaciones que contienen dos grupos urea o uretano.

25

[0090] Ellos pueden ser obtenidos de polisiloxanos ramificados, que comprenden uno o dos grupos amino por ramificación, al reaccionar estos polisiloxanos con monoisocianatos.

30

[0091] Como ejemplos de polímeros de inicio de este tipo que contienen amino y ramificaciones de diamino, cabe mencionar los polímeros correspondientes a las fórmulas siguientes:



[0092] En estas fórmulas, el símbolo "/" indica que los segmentos pueden ser de diferentes longitudes y estar en un orden aleatorio, y R representa un grupo alifático lineal que preferiblemente contiene de 1 a 6 átomos de carbono y mejor todavía de 1 a 3 átomos de carbono.

5

[0093] Tales polímeros que contienen ramificación se pueden formar al reaccionar un polímero de siloxano, que contiene al menos tres grupos amino por molécula polimérica, con un compuesto que contiene solo un grupo monofuncional (por ejemplo, un ácido, un isocianato o un isotiocianato) para reaccionar este grupo monofuncional con uno de los grupos amino y para formar grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno. Los grupos amino pueden estar en cadenas laterales que se extienden desde la cadena principal del polímero de siloxano, de manera que los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno se forman en estas cadenas laterales, o alternativamente los grupos amino pueden estar en los extremos de la cadena principal, de manera que los grupos capaces de interacción de hidrógeno serán grupos terminales del polímero.

10

[0094] Como un procedimiento para formar un polímero que contiene unidades de siloxano y grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, cabe mencionar la reacción de una diamina de siloxano y de un diisocianato en un solvente de silicona para proporcionar un gel directamente. La reacción se puede realizar en un fluido de silicona, donde el producto resultante se disuelve en el fluido de silicona, a alta temperatura, donde la temperatura del sistema luego se reduce para formar el gel.

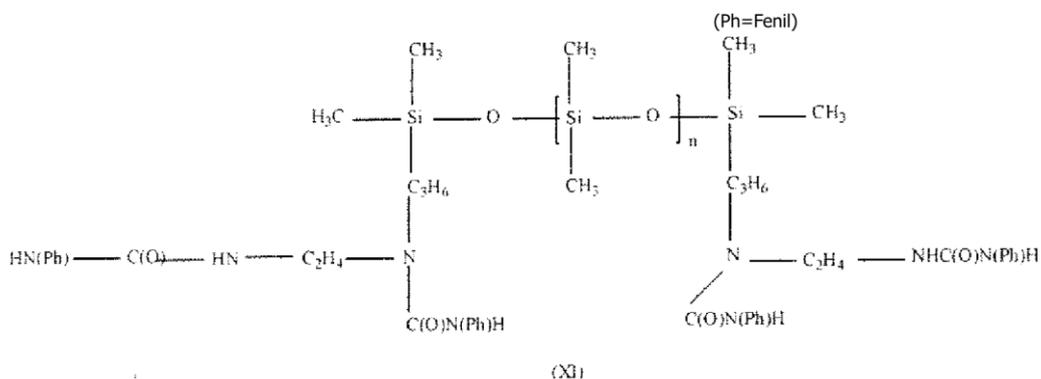
15

20

[0095] Los poliorganosiloxanos que se prefieren para incorporación en las composiciones según la presente invención son copolímeros de siloxano-urea que son lineales y que contienen grupos urea como grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno en el esqueleto del polímero.

25

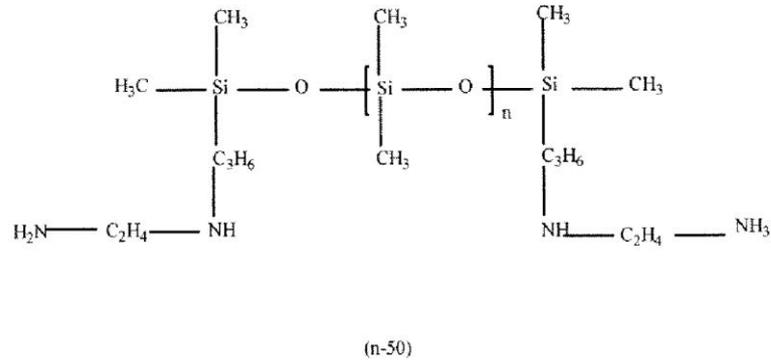
[0096] Como una ilustración de un polisiloxano que termina con cuatro grupos urea, cabe mencionar el polímero de fórmula:



donde Ph es un grupo fenil y n es un número de 0 a 300, en particular de 0 a 100, por ejemplo 50.

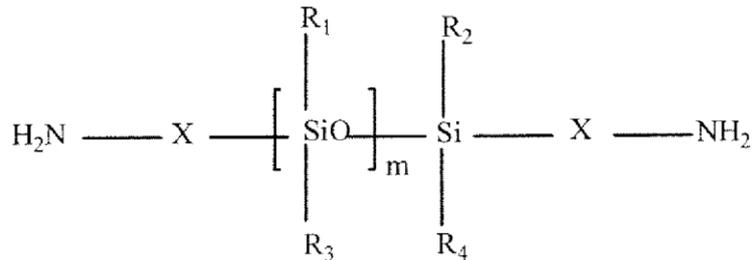
30

[0097] Este polímero se obtiene al reaccionar el polisiloxano siguiente que contiene grupos amino:



con isocianato de fenilo.

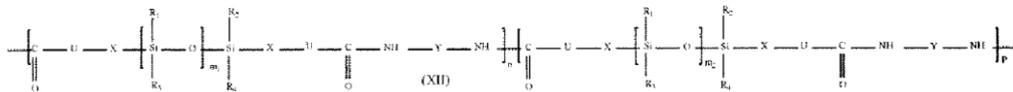
- 5 [0098] Los polímeros de fórmula (VIII) que comprenden grupos urea o uretano en la cadena del polímero de silicona pueden ser obtenidos por reacción entre una silicona que contiene α, ω -NH₂ o grupos terminales -OH, de fórmula:



- 10 donde m, R¹, R³, R⁴ y X son tal y como se define para la fórmula (I) y un diisocianato OCN-Y-NCO donde Y tiene el significado dado en la fórmula (I); y opcionalmente un agente de acoplamiento de diol o de diamina de fórmula H₂N-B²-NH₂ o HO-B²-OH, donde B² es tal y como se define en la fórmula (IX).

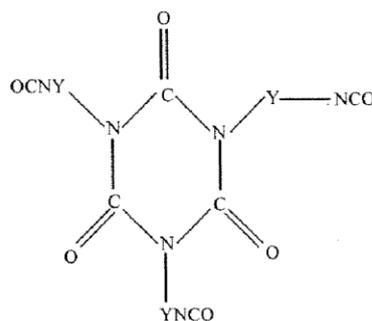
[0099] Según las proporciones estequiométricas entre los dos reactivos, diisocianato y agente de acoplamiento, Y puede tener la fórmula (IX) con d igual a 0 o d igual a 1 a 5.

- 15 [0100] Como en el caso de las siliconas de poliurea de fórmula (II) o (III), es posible usar en la invención siliconas de poliuretano o de poliurea que contienen fracciones de diferente longitud y estructura, en particular fracciones cuyas longitudes difieren en el número de unidades de silicona. En este caso, el copolímero puede corresponder, por ejemplo, a la fórmula:

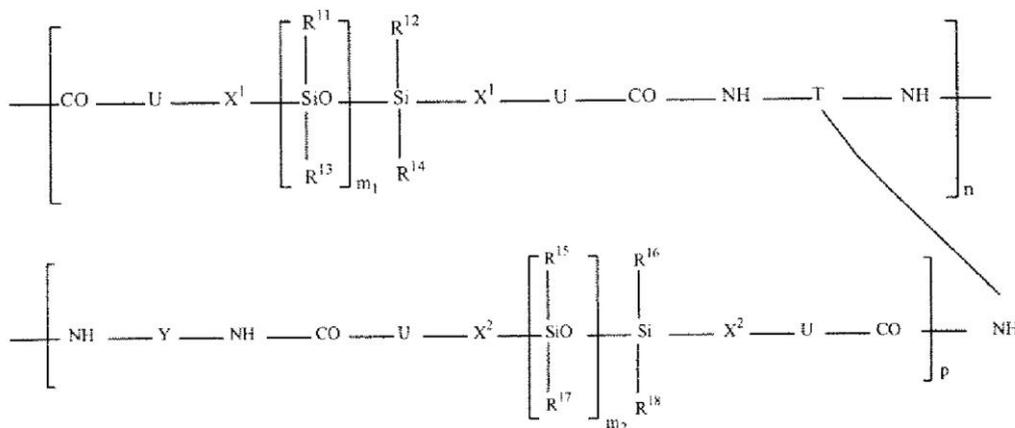


- 20 donde R¹, R³, R⁴, X, Y y U son tal y como se define para la fórmula (VIII) y m₁, m₂, n y p son tal y como se definen para la fórmula (V).

[0101] Las siliconas de poliuretano o poliurea ramificadas también puede ser obtenidas usando, en vez del diisocianato OCN-Y-NCO, un triisocianato de fórmula:



[0102] Una silicona de poliuretano o de poliurea que contiene ramificaciones que incluyen una cadena de organosiloxano con grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno es así obtenida. Tal polímero comprende, por ejemplo, una fracción que corresponde con la fórmula:



(XIII)

5 donde X¹ y X², que son idénticos o diferentes, tienen el significado dado para X en la fórmula (I), n es tal y como se define en la fórmula (I), Y y T son tal y como se define en la fórmula (I), R¹¹ a R¹⁸ son grupos elegidos del mismo grupo que R¹ a R⁴, m₁ y m₂ son números en el rango de 1 a 1.000, y p es un número entero que varía de 2 a 500.

10 [0103] Como en el caso de las poliamidas, este copolímero puede también comprender fracciones de silicona de poliuretano sin ramificación.

[0104] En otra forma de realización de la invención, las poliureas y poliuretanos a base de siloxano que son preferidos son:

- 15
- polímeros de fórmula (VIII) donde m es de 15 a 50;
 - mezclas de dos o más polímeros donde al menos un polímero tiene un valor de m en el rango de 15 a 50 y al menos un polímero tiene un valor de m en el rango de 30 a 50;
 - polímeros de fórmula (XII) con m₁ elegidos en el rango de 15 a 50 y m₂ elegidos en el rango de 30 a 500 con la porción que corresponde con m₁ representando del 1 % al 99 % en peso del peso total del polímero y la porción que corresponde con m₂ representando del 1 % al 99 % en peso del peso total del polímero;
 - mezclas de polímero de fórmula (VIII) que combinan

- 25
- 1) del 80 % al 99 % en peso de un polímero donde n es igual a de 2 a 10 y en particular 3 a 6, y
 - 2) del 1 % al 20 % de un polímero donde n está en el rango de 5 a 500 y en particular de 6 a 100,

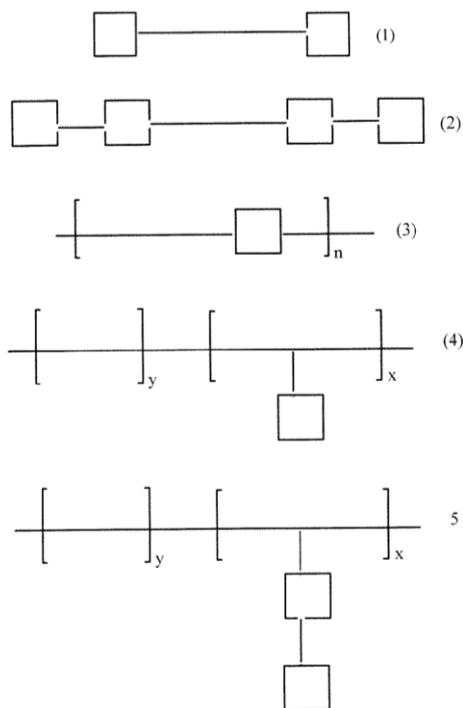
- 30
- copolímeros que comprenden dos fracciones de fórmula (VIII) donde al menos uno de los grupos Y contiene al menos un sustituyente hidroxilo;
 - polímeros de fórmula (VIII) sintetizados con al menos una porción de un diácido activado (cloruro de diácido, dianhídrido o diéster) en vez del diácido;
 - polímeros de fórmula (VIII) donde X representa -(CH₂)₃- o -(CH₂)₁₀-; y
 - polímeros de fórmula (VIII) donde los polímeros terminan con una cadena multifuncional elegida del grupo que consiste en aminas monofuncionales, ácidos monofuncionales, alcoholes monofuncionales, con ácidos grasos, alcoholes grasos y aminas grasas, tales como, por ejemplo, octilamina, octanol, ácido esteárico y alcohol estearílico.
- 35

[0105] Como en el caso de las poliamidas, copolímeros de silicona de poliuretano o poliurea y de poliuretano o poliurea basados en hidrocarbano se pueden utilizar en la invención realizando la reacción para la sintetización del polímero en presencia de un bloque α,ω difuncional de naturaleza sin silicona, por ejemplo un poliéster, un poliéter o una poliolefina.

40

[0106] Como ha sido visto previamente, los poliorganosiloxanos consistentes en homopolímeros o copolímeros de la invención pueden contener fracciones de siloxano en la cadena principal del polímero y grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, bien en la cadena principal del polímero o bien en los extremos de la misma, o en cadenas laterales o ramificaciones de la cadena principal. Esta puede corresponder a las siguientes cinco disposiciones:

45



5 donde la línea continua es la cadena principal del polímero de siloxano y los cuadrados representan los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno.

[0107] En el caso (1), los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno están dispuestos en los extremos de la cadena principal.

10 [0108] En el caso (2), dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno están dispuestos en cada uno de los extremos de la cadena principal.

15 [0109] En el caso (3), los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno están dispuestos en la cadena principal en fracciones repetidas.

20 [0110] En los casos (4) y (5), estos son copolímeros donde los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno están dispuestos en ramificaciones de la cadena principal de una primera serie de fracciones que se copolimerizan con fracciones que no comprenden grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno. Los valores n, x e y son de manera que el polímero tiene las propiedades deseadas en cuanto a un agente para fases grasas de gelificación basadas en aceite de silicona.

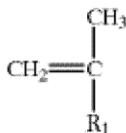
25 [0111] Como ejemplos de polímeros que pueden ser utilizados, cabe mencionar las poliamidas de silicona obtenidas conforme a los ejemplos 1 y 2 del documento de patente de EE.UU. N° 5,981,680.

[0112] Los poliorganosiloxanos ventajosamente tienen un punto de reblandecimiento de 20 a 130 °C. Preferiblemente, tienen un punto de reblandecimiento que varía de 65 a 130 °C y mejor todavía de 70 °C a 130 °C.

30 [0113] El al menos un copolímero en bloque también se puede elegir de un polímero derivado de copolímeros de (met)acrilato tales como los descrito en US 6,066,313. Estos copolímeros de (met)acrilato pueden ser aleatorios, en bloque o injertados.

35 [0114] Una variedad de unidades de repetición de monómero de éster de (met)acrilato se pueden utilizar para hacer el polímero, que incluyen ésteres alifáticos de ácido (met)acrílico como aquellos obtenidos con la esterificación de ácido (met)acrílico con un alcohol alifático de 2 a 30, preferiblemente de 2 a 20, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. Si se desea, el alcohol alifático puede tener uno o más grupos hidroxilo.

40 [0115] Preferiblemente, el polímero se hace de unidades de repetición de monómero etilénicamente insaturado con la siguiente fórmula general:



donde R¹ es COOM donde M es un alquilo de cadena lineal o ramificada sustituida o no sustituida C₁₋₃₀ donde los sustituyentes son halógeno o alcoxi.

- 5 [0116] Preferiblemente, R¹ es COOM donde M es un alquilo C₁₋₅ y de la forma más preferible un alquilo de cadena ramificada C₁₋₅ tal como isobutilo.

[0117] Preferiblemente el polímero derivado de copolímeros de (met)acrilato tiene una temperatura de transición vítrea de -50 a 110 °C, preferiblemente de 0 a 70 °C, más preferiblemente de 20 a 65 °C, y contiene al menos una unidad de repetición que, si se polimeriza a un peso medio molecular de aproximadamente 20.000, tiene una temperatura de transición vítrea de aproximadamente -50 a 110 °C, preferiblemente de 0 a 70 °C, más preferiblemente de 20 a 65 °C; y tiene un peso molecular de aproximadamente de 5.000 a 300.000, preferiblemente de 5.000 a 50.000.

15 [0118] Preferiblemente el polímero derivado de copolímeros de (met)acrilato es soluble en solventes tales como hidrocarburos parafínicos, particularmente isododecano. De la forma más preferible, el polímero está en forma de una solución que comprende 1-90 % de polímero en peso y 10-99 % de solvente en peso, donde el solvente es preferiblemente un hidrocarburo parafínico, de la forma más preferible isododecano.

20 [0119] Los ejemplos de unidades de monómero adecuadas que se pueden usar para hacer los polímeros derivados de copolímeros de (met)acrilato incluyen, pero de forma no limitativa, aquellos expuestos a continuación:

unidad de repetición
(met)acrilato de isobutilo
(met)acrilato de pentilo
2-metoxietil(met)acrilato
(met)acrilato de propilo
(met)acrilato de hexilo
fluoro(met)acrilato
2-etilhexil(met)acrilato
hexadecil(met)acrilato
isonorbornil(met)acrilato
ciclohexil(met)acrilato
(met)acrilato de óxido de polialquileno
(met)acrilato de uretano alifático

25 [0120] Los polímeros derivados de copolímeros de (met)acrilato se pueden preparar por técnicas de polimerización de radical libre convencionales donde el monómero, el solvente, y el iniciador de polimerización se cargan sobre un periodo de tiempo de 1-24 horas, preferiblemente 2-8 horas, en un reactor de polimerización convencional donde los constituyentes se pueden calentar a aproximadamente 60-175 °C, preferiblemente a 80-100 °C. Los polímeros derivados de copolímeros de (met)acrilato también pueden ser hechos por polimerización por emulsión o polimerización por suspensión usando técnicas convencionales. También, la polimerización aniónica o polimerización de transferencia de grupo (GTP) es otro método por el que los copolímeros usados en la invención pueden ser hechos. El GTP es bien conocido en la técnica y se describe en las Pat. de EE.UU. N° 4,414,372; 4,417,034; 4,508,880; 4,524,196; 4,581,428; 4,588,795; 4,598,161; 4,605,716; 4,605,716; 4,622,372; 4,656,233; 4,711,942; 4,681,918; y 4,822,859. Preferiblemente, los polímeros usados en las composiciones de la invención han sido hechos por procedimientos de GTP expuestos en las Pat. de EE.UU. N° 4,588,795 y 4,605,716.

[0121] El al menos un copolímero en bloque también puede incluir aquellos derivados de copolímeros de silicona/(met)acrilato, tales como los que se describen en las patentes de EE.UU. N° 5,061,481, 5,219,560, y 5,262,087. También se incluyen aquellos derivados de copolímeros de silicona no polar que comprenden unidades de repetición de al menos una unidad de (met)acrilato polar y copolímeros de vinilo injertados con al menos una cadena de silicona no polar. Ejemplos no limitativos de tales copolímeros son copolímeros de acrilatos/dimeticona tales como los disponibles comercialmente de Shin-Etsu, por ejemplo, el producto vendido bajo el nombre comercial KP-545, o copolímeros acrilatos de acrilatos/estearilo acrilato/dimeticona, tales como los disponibles comercialmente de Shin-Etsu, por ejemplo, el producto vendido bajo el nombre comercial KP-561, y copolímero de acrilatos de acrilatos/behenilo acrilato/dimeticona, tales como los disponibles comercialmente de Shin-Etsu, por ejemplo, el producto vendido bajo el nombre comercial KP-562.

[0122] Ejemplos no limitativos adicionales incluyen polímeros que comprenden un esqueleto elegidos de polímeros de vinilo, polímeros metacrílicos, y polímeros acrílicos y al menos una cadena elegida de grupos siloxano pendientes y grupos fluoroquímicos pendientes. Los ejemplos no limitativos de tales polímeros comprenden al menos una unidad derivada de al menos un monómero, al menos una unidad derivada de al menos un monómero C, al menos una unidad derivada de monómeros D, y, opcionalmente, al menos una unidad derivada de al menos un monómero B, donde:

[0123] A, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno elegidos de ésteres acrílicos polimerizables por radical libre de al menos un alcohol elegido de 1,1,-dihidroperfluoroalcanoles, omega-hidridofluoroalcanoles, alcoholes de fluoroalquilsulfonamido, alcoholes de fluoroalquilo cíclico, y alcoholes de fluoroéter, y análogos de cualquiera de los anteriormente mencionados al menos un alcohol, y ésteres metacrílicos polimerizables por radical libre de al menos un alcohol elegido de 1,1,-dihidroperfluoroalcanoles, omega-hidridofluoroalcanoles, alcoholes de fluoroalquilsulfonamido, alcoholes de fluoroalquilo cíclico, y alcoholes de fluoroéter, y análogos de cualquiera de los anteriormente mencionados al menos un alcohol;

[0124] B, que pueden ser idénticos o diferentes, son elegidos de monómeros de refuerzo que son copolimerizables con al menos un monómero A;

[0125] C, que pueden ser idénticos o diferentes, son elegidos de monómeros con la fórmula:



donde

X es elegido de grupos vinilo que son copolimerizables con al menos un monómero A y al menos un monómero B,

Y es elegido de grupos alileno divalentes, grupos arileno divalentes, grupos alcarileno divalentes, y grupos aralquileno divalentes, donde los grupos comprenden de 1 a 30 átomos de carbono, y además donde los grupos comprenden opcionalmente además al menos un grupo elegido de grupos éster, grupos amida, grupos uretano, y grupos urea;

n es cero o 1;

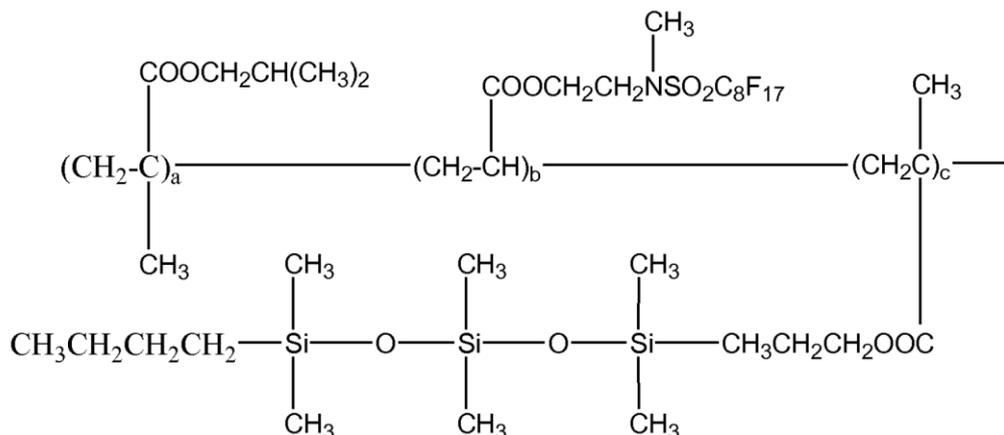
m es un número que varía de 1 a 3;

R, que pueden ser idénticos o diferentes, son elegidos de hidrógeno, grupos alquilo C₁-C₄, grupos arilo y grupos alcoxi; y

Z, que pueden ser idénticos o diferentes, son elegidos de grupos poliméricos de siloxano monovalente; y

D, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno elegidos de copolímeros acrilatos polimerizables por radical libre y copolímeros de metacrilato polimerizables por radical libre. Tales polímeros y su producción se describen en las Pat. de EE.UU. N° 5,209,924 y 4,972,037, y WO 01/32737.

[0126] Ejemplos no limitativos adicionales incluyen polímeros que comprenden al menos un monómero A, al menos un monómero C, y al menos un monómero D, donde A, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno elegidos de ésteres acrílicos polimerizables de al menos un alcohol de fluoroalquilsulfonamida y ésteres metacrílicos polimerizables de al menos un alcohol de fluoroalquilsulfonamida, D, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno elegidos de ésteres de ácidos metacrílicos de al menos un alcohol lineal C₁-C₁₂ y ésteres de ácidos metacrílicos de al menos un alcohol ramificado C₁-C₂, y C es tal como se ha definido anteriormente. Tales polímeros incluyen polímeros que comprenden al menos un grupo de la fórmula:

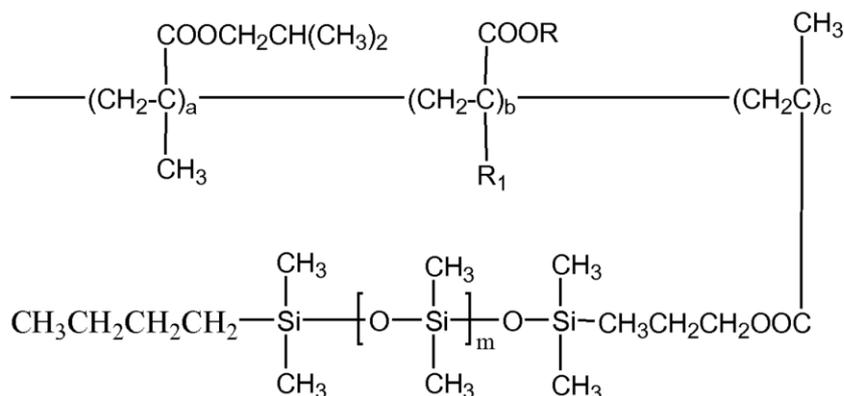


donde

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, son elegidos de grupos alquilo lineales C₁-C₂₀, grupos alquilo de cadena ramificada C₃-C₂₀, grupos arilo C₃-C₂₀, grupos alcoxi lineales C₁-C₂₀, y grupos alcoxi ramificados C₃-C₂₀.

[0127] Tales polímeros se describen en las patentes de EE.UU. Nº 4,972,037, 5,061,481, 5,209,924, 5,849,275, y 6,033,650, y WO 93/23446 y WO 95/06078. Estos polímeros se pueden comprar de Minnesota Mining and Manufacturing Company bajo los nombres comerciales de polímeros "Silicone Plus". Por ejemplo, poli(metacrilato de isobutilo-co-FOSEA de metilo)-g-poli(dimetilsiloxano) se vende bajo el nombre comercial SA 70-5 IBMMF.

[0128] Otros ejemplos no limitativos incluyen terpolímeros de injerto de silicona/acrilato, por ejemplo, aquellos con la fórmula:



donde

a, b, y c están presentes en una proporción en peso de 69,9:0,1:30 respectivamente, R y R¹, que pueden ser idénticos o diferentes, son elegidos de hidrógeno y grupos alquilo C₁-C₆; y m es un número que varía de 100-150.

[0129] Según formas de realización preferidas, m se elige para proporcionar un macrómero con un peso molecular que varía de 8.000 a 12.000, tal como 10.000. En otra forma de realización, m es un número que varía de 124-135, tal como 130. Ejemplos no limitativos de estos copolímeros son descritos en WO 01/32727 A1.

[0130] Según otros ejemplos de realización preferidos, el polímero comprende un esqueleto elegido de esqueletos de vinilo, esqueletos metacrílicos, y esqueletos poliméricos acrílicos y además comprende al menos un grupo siloxano pendiente. Ejemplos no limitativos de tales polímeros se describe n en las Pat. de EE.UU. Nº 4,693,935, 4,981,903, 4,981,902.

[0131] En formas de realización preferidas, el polímero comprende al menos un monómero A, al menos un monómero C, y, opcionalmente al menos un monómero B, donde el al menos un monómero A es elegido de monómeros de vinilo polimerizables por radical libre, monómeros de metacrilato polimerizables por radical libre, y monómeros de acrilato polimerizables por radical libre; el al menos un monómero B, si está presente, es elegido de al menos un monómero de refuerzo copolimerizable con el al menos un monómero A, y el al menos un monómero C es elegido de monómeros con la fórmula:



donde:

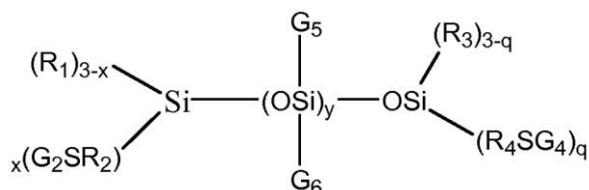
X es elegido de grupos de vinilo que son copolimerizables con el al menos un monómero A y con el al menos un monómero B;
 Y es elegido de grupos divalentes;
 n es cero o 1;
 m es un número que varía de 1 a 3;
 R, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno elegidos de hidrógeno, grupos alquilo C₁-C₁₀ sustituidos opcionalmente, grupos fenilo sustituidos opcionalmente, y grupos alcoxi C₁-C₁₀ sustituidos opcionalmente; y
 Z, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno elegidos de grupos poliméricos de siloxano monovalente.

[0132] Ejemplos no limitativos de monómeros A incluyen ésteres de ácidos metacrílicos de alcoholes lineales C₁-C₁₂, ésteres de ácidos metacrílicos de C₁-C₁₂ de alcoholes ramificados, monómeros de estireno, ésteres de vinilo, monómeros de cloruro de vinilo, monómeros de cloruro de vinilideno, y monómeros de acrilóilo.

[0133] Ejemplos no limitativos de monómeros B incluyen monómeros acrílicos que comprenden al menos un grupo elegido de grupos hidroxilo, amino, y iónicos, y monómeros metacrílicos que comprenden al menos un grupo elegido de grupos hidroxilo, amino y iónicos. Ejemplos no limitativos de grupos iónicos incluyen grupos de amonio cuaternario, sales de carboxilato, y sales de ácido sulfónico.

[0134] Los monómeros C son tal como se ha definido anteriormente.

[0135] En otra forma de realización preferida, el polímero es elegido de copolímeros de injerto de silicona de vinilo con la fórmula siguiente y copolímeros en bloque de silicona de vinilo con la fórmula siguiente:



donde

G₅, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno elegidos de grupos alquilo, grupos arilo, grupos aralquilo, grupos alcoxi, grupos alquilamino, grupos fluoroalquilo, hidrógeno, y grupos -ZSA, donde, A es elegido de segmentos poliméricos de vinilo que comprenden al menos un monómero polimerizado polimerizable por un radical libre, y

Z es elegido de grupos alquilenos divalentes C₁-C₁₀, grupos aralquilenos divalentes, grupos arileno divalentes, y grupos alcoxialquilenos divalentes. En una forma de realización preferida Z es elegido de grupos metileno y grupos propileno.

G₆, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno elegidos de grupos alquilo, grupos arilo, grupos aralquilo, grupos alcoxi, grupos alquilamino, grupos fluoroalquilo, hidrógeno, y grupos -ZSA, tal y como se ha definido anteriormente;

G₂ comprende A;

G₄ comprende A.

R₁, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno elegidos de grupos alquilo, grupos arilo, grupos aralquilo, grupos alcoxi, grupos alquilamino, grupos fluoroalquilo, hidrógeno, e hidroxilo. En una forma de realización, R₁ es elegido de grupos alquilo C₁-C₄, tales como grupos metilo, e hidroxilo.

R₂, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno elegidos de grupos alquilenos divalentes C₁-C₁₀, grupos arileno divalentes, grupos aralquilenos divalentes, y grupos alcoxialquilenos divalentes. En una forma de realización, R₂ es elegido de grupos alquilenos divalentes C₁-C₃ y grupos aralquilenos divalentes C₇-C₁₀. En otra forma de realización, R₂ es elegido de grupos -CH₂- y grupos divalentes 1,3-propileno.

R₃, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno elegidos de grupos alquilo, grupos arilo, grupos aralquilo, grupos alcoxi, grupos alquilamino, grupos fluoroalquilo, hidrógeno, e hidroxilo. En una forma de realización, R₃ es elegido de grupos alquilo C₁-C₄ e hidroxilo. En otra forma de realización, R₃ es elegido de grupos metilo.

R₄, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno elegidos de grupos alquilenos divalentes C₁-C₁₀, grupos arileno divalentes, grupos aralquilenos divalentes, y grupos alcoxialquilenos divalentes. En una forma de realización, R₄ es elegido de grupos alquilenos divalentes C₁-C₃ y grupos de aralquilenos divalentes C₇-C₁₀. En otra forma de realización, R₄ es elegido de grupos divalentes -CH₂- y grupos divalentes 1,3-propileno.

x es un número que varía de 0 a 3;

y es un número mayor o igual a 5. En una forma de realización, y varía de 10 a 270, y en otra forma de realización, y varía de 40 a 270.

q es un número que varía de 0 a 3;

[0136] Los ejemplos no limitativos de estos polímeros son descritos en la Pat. De EE.UU. N° 5,468,477. Un ejemplo no limitativo de tales polímeros es metacrilato de poli(dimetilsiloxano)-g-poli(isobutilo), que está comercialmente disponible de 3M Company bajo el nombre comercial VS 70 IBM.

[0137] Otros copolímeros en bloque que pueden también ser mencionados son elegidos, por ejemplo, de homopolímeros liposolubles, tales como los resultantes de la homopolimerización de un éster de vinilo que contiene de 9 a 22 átomos de carbono, acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo, donde los grupos alquilo contienen de 10 a 20 átomos de carbono.

[0138] Tales copolímeros en bloque pueden ser elegidos, por ejemplo, de estearato de polivinilo, (met)acrilato de poliestearilo, laurato de polivinilo, y (met)acrilato de polilaurilo.

5 [0139] Los copolímeros en bloque definidos anteriormente se conocen y se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 2,232,303 A. Estos pueden tener un peso molecular de peso medio que varía de 2.000 a 500.000, tal como, por ejemplo, de 4.000 a 200.000.

10 [0140] El copolímero en bloque está generalmente presente en la composición cosmética en una cantidad que varía de mayor del 0 % al 95 % por peso; de mayor del 0 % al 75 % en peso; de mayor del 0 % al 50 % en peso; de mayor del 0 % al 25 % en peso; de mayor del 0 % al 15 % en peso, basado en el peso de la composición.

Adherente

15 [0141] Una sustancia es descrita como un adherente si, al añadirla a un copolímero en bloque, la composición resultante tiene las propiedades de un adhesivo sensible a la presión. En general, los adherentes se pueden dividir en cuatro familias diferentes en cuanto a su química: resinas de hidrocarburo, terpenos, resinas amorfas (es decir no cristalinas), ésteres de colofonia y sus derivados, y resinas de monómero puro. Estos adherentes se caracterizan por su compatibilidad con al menos un segmento del copolímero en bloque. Mediante el término "compatible", se hace referencia a que cuando el copolímero en bloque y el adherente son mezclados, la combinación de al menos un segmento del copolímero en bloque con el adherente forma una mezcla de polímero con una temperatura de transición vítrea T_g única que se puede medir por DMA, DSC o dispersión de luz de neutrones.

20 [0142] La compatibilidad del copolímero en bloque y el adherente también se pueden definir en cuanto a parámetros de solubilidad. El parámetro de solubilidad δ según el espacio de solubilidad de Hansen se define en el artículo "Solubility Parameter Values" por Eric A. Grulke en el trabajo "Polymer Handbook" 3ª edición, capítulo VII, páginas 519-559, por la relación:

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

donde:

- 30 - d_D caracteriza las fuerzas de dispersión de London resultantes de la formación de dipolos inducidos durante impactos moleculares,
 - d_P caracteriza las fuerzas de interacciones de Debye entre dipolos permanentes,
 - d_H caracteriza las fuerzas de interacciones específicas (enlace de hidrógeno, tipo ácido/base o donante/aceptor). La definición de los solventes en el espacio de solubilidad tridimensional según Hansen se da en el artículo por C. M. Hansen: "The three-dimensional solubility parameters" J. Paint Technol., 39,105(1967).

40 [0143] El al menos un adherente usado en la presente invención tendrá un parámetro de solubilidad que corresponde con un número entero δ y el copolímero en bloque tendrá al menos un segmento cuyo parámetro de solubilidad corresponde a $\delta \pm 2$, preferiblemente $\delta \pm 1,7$, más preferiblemente $\delta \pm 1,5$, más preferiblemente $\delta \pm 1,3$, más preferiblemente $\delta \pm 1,0$, más preferiblemente $\delta \pm 0,7$, más preferiblemente $\delta \pm 0,5$, y más preferiblemente $\delta \pm 0,3$.

45 [0144] Ejemplos de adherentes adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, resinas de hidrocarburo alifático, resinas de hidrocarburo alifático modificado aromático, resinas de policiclopentadieno hidrogenado, resinas de policiclopentadieno, colofonias de goma, ésteres de colofonia de goma, colofonias de madera, ésteres de colofonia de madera, colofonias de aceite de resina, ésteres de colofonias de aceite de resina, politerpenos, politerpenos modificados aromáticos, fenoles de terpeno, resinas de policiclopentadieno hidrogenado modificado aromático, resina alifática hidrogenada, resinas aromáticas alifáticas hidrogenadas, terpenos hidrogenados y terpenos modificados, ácidos de colofonia hidrogenada, ésteres de colofonia hidrogenada, poliisopreno, poliisopreno parcialmente o completamente hidrogenado, polibutenedieno, polibutenedieno parcialmente o completamente hidrogenado. Como se demuestra con algunos de los ejemplos citados, el adherente puede ser completamente o parcialmente hidrogenado. El adherente también puede ser no polar. (No polar significa que el adherente está libre sustancialmente de monómeros con grupos polares. Preferiblemente, los grupos polares no están presentes, sin embargo, si están presentes, están preferiblemente presentes en una cantidad de hasta aproximadamente 5 % en peso, preferiblemente hasta aproximadamente 2 % en peso, y más preferiblemente hasta aproximadamente 0,5 % por peso.) En algunas formas de realización, el adherente puede tener un punto de reblandecimiento (anillo y bola, como medido por ASTM E-28) de 80 °C a 150 °C, preferiblemente de 100 °C a 130 °C. En otros ejemplos de realización el adherente puede ser líquido y tener un punto de reblandecimiento R y B de entre aproximadamente -70 y 70 °C.

60 [0145] Según la invención, al menos uno de los adherentes es una resina de hidrocarburo hidrogenado derivada de copolímero de estireno/metilo estireno/indeno por ejemplo, copolímeros de estireno/metilo estireno/indeno que

incluyen R1090, R1100, R7100, S1100, y S5100, todos que están disponibles comercialmente de Eastman Chemical bajo el nombre comercial Regalite®. En algunas formas de realización, resinas adherentes basadas en hidrocarburos alifáticos o aromáticos, por ejemplo, las resinas vendidas bajo el nombre "Piccotac" y "Hercotac" de Hercules o "Escorez" de Exxon, también pueden ser usadas. También se debe entender que mezclas de adherentes también pueden ser empleadas.

[0146] El adherente está presente en la composición cosmética de la presente invención en una cantidad que varía de mayor del 0 % al 90 % en peso; mayor del 0 % al 60 % en peso; mayor del 0 % al 40 % en peso; mayor del 0 % al 20 % en peso; mayor del 0 % al 10 % en peso, basado en el peso de la composición.

Siliconas feniladas

[0147] La composición según la invención también contiene al menos una silicona fenilada. Ejemplos de siliconas feniladas adecuadas incluyen, pero de forma no limitativa, polifenilmetilsiloxanos, y feniltrimeticonas.

[0148] Las siliconas feniladas útiles en la presente invención preferiblemente tienen un peso molecular de número medio de: hasta 200.000; hasta 150.000; hasta 100.000; hasta 50.000; hasta 20.000; hasta 10.000.

[0149] Siliconas feniladas adecuadas incluyen, pero de forma no limitativa, aquellas comercializadas bajo el nombre comercial "Abil AV 8853" por Goldschmidt, aquellas comercializadas bajo los nombres comerciales "DC 556" y "SF 558" por Dow Corning, y aquellas comercializadas bajo el nombre comercial "Silbione 70633 V 30" por Rhone-Poulenc.

[0150] Ejemplos adicionales de siliconas feniladas adecuadas incluyen, pero de forma no limitativa, aquellas comercializadas por Wacker Silicones tales como Belsil PDM 20, una silicona fenilada con una viscosidad a 25 °C de aproximadamente 20 cSt; Belsil PDM 200, una silicona fenilada con una viscosidad a 25 °C de aproximadamente 200 cSt; Belsil PDM 1000, una silicona fenilada con una viscosidad a 25 °C de aproximadamente 1000 cSt.

[0151] La silicona fenilada típicamente estará presente en la composición de la invención en una cantidad que varía de mayor del 0 % al 90 % en peso; mayor del 0 % al 50 % en peso; mayor del 0 % al 30 % en peso; mayor del 0 % al 20 % en peso; mayor del 0 % al 10 % en peso, basado en el peso total de la composición.

Solvente

[0152] Las composiciones cosméticas de la presente invención también contienen al menos un solvente seleccionado de solventes volátiles y solventes no volátiles. La expresión "solvente volátil" significa un solvente que es capaz de evaporar a temperatura ambiente a partir de un soporte sobre el que se ha aplicado, en otras palabras, un solvente que tiene una presión de vapor que se puede medir a temperatura ambiente. Véase la patente de EE.UU. 6,656,458. Ejemplos representativos de solventes orgánicos volátiles incluyen aceites basados en hidrocarburos volátiles. La expresión "aceite basado en hidrocarburo" significa un aceite que contiene solo átomos de hidrógeno y de carbono. Ejemplos de aceites basados en hidrocarburos volátiles incluyen isoparafinas, es decir, alcanos ramificados que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, y en particular isododecano (conocido también como 2,2,4,4,6-pentametilheptano). También es posible usar mezclas de tales isoparafinas. Otros aceites basados en hidrocarburos volátiles, tales como destilados de petróleo, también pueden usarse. Véase la patente de EE.UU. 6,406,502. Otros ejemplos de solventes orgánicos incluyen siliconas volátiles tales como, por ejemplo, aceites de silicona volátil cíclica, tales como ciclometicona, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, siliconas volátiles lineales tales como octametiltrisiloxano, heptametilhexiltrisiloxano y heptametiloctiltrisiloxano, o alternativamente aceites de flúor volátil tales como nonafluorometoxibutano o perfluorometilciclopentano.

[0153] Los solventes no volátiles que se pueden usar en la invención incluyen, pero de forma no limitativa, monoésteres, diésteres, triésteres, aceites polares mezclados alifáticos y/o aromáticos tales como: aceites hidrocarbonados de origen de animal, tales como perhidroscualeno; aceites vegetales hidrocarbonados tales como triglicéridos líquidos de ácidos grasos y de glicerol, donde los ácidos grasos pueden tener longitudes de cadena variadas, estas cadenas son lineales o ramificadas, y saturadas o insaturadas; estos aceites pueden ser elegidos, por ejemplo, de aceite de germen de trigo, aceite de girasol, aceite de maíz, aceite de soja, aceite de médula, aceite de pepitas de uva, aceite de semilla de grosella negra, aceite de sésamo, aceite de avellana, aceite de albaricoque, aceite de macadamia, aceite de ricino, aceite de aguacate, manteca de karité, aceite de almendras dulces, aceite de algodón, aceite de alfalfa, aceite de amapola, aceite de calabaza, aceite de onagra, aceite de mijo, aceite de cebada, aceite de quinoa, aceite de oliva, aceite de centeno, aceite de alazor, aceite de nuez de bancul, aceite de ñorbo, aceite de rosas de almizcle, y triglicéridos de ácido caprílico/cáprico tales como los vendidos por la empresa Stearineries Dubois o aquellos vendidos bajo los nombres Miglyol 810, 812 y 818 por la empresa Dynamit Nobel; ésteres naturales o sintéticos de fórmula R_1COOR_2 , donde R_1 es un residuo de ácido graso más alto que comprende de 7 a 19 átomos de carbono, y R_2 es una cadena lineal o ramificada basada en hidrocarburo que comprende de 3 a 20 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, aceite de purcelina

(octanoato de cetostearilo), miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo y palmitato de isoestearilo, y octanoatos de alquilo o polialquilo, decanoatos o ricinoleatos; éteres sintéticos de fórmula R_3COR_4 , donde R^3 es un radical alquilo C_3 a C_{19} , y R^4 es un radical alquilo C_3 a C_{20} ; alcoholes grasos que comprenden al menos 12 átomos de carbono, tales como octildodecanol o alcohol de oleilo; hidrocarburos cíclicos tales como (alquil)cicloalcanos, donde la cadena de alquilo es lineal o ramificada, saturada o insaturada, y comprende de 1 a 30 átomos de carbono, tal como ciclohexano o dioctilciclohexano; hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, alquenos tal como benceno, tolueno, 2,4-dimetol-3-ciclohexeno, dipenteno, p-cimeno, naftaleno o antraceno, y ésteres tales como benzoato de isoestearilo o benzoato de alquilo; amins primarias, secundarias o terciarias tales como trietanolamina; y mezclas de los mismos. En una forma de realización, se usan ésteres sintéticos tales como miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo y/o palmitato de isoestearilo.

[0154] También puede ser deseable añadir uno o más solventes apolares no volátiles a los solventes no volátiles polares anteriores. Ejemplos de solventes apolares adecuados incluyen, pero de forma no limitativa: aceites de silicona tales como polidimetilsiloxanos que son líquidos a temperatura ambiente, fenildimeticonas, fenitrimeticonas, polimetilfenilsiloxanos, alquilpolidimetilsiloxanos que comprenden una cadena de alquilo C_2 a C_{20} , y mezclas de los mismos; e hidrocarburos lineales o ramificados de origen sintético o mineral, por ejemplo, parafinas líquidas no volátiles y derivados de las mismas, jalea de petróleo, polidecenos, poliisobuteno hidrogenado tal como parleam, y mezclas de los mismos. Estos aceites apolares se pueden usar como el único solvente no volátil o en una mezcla de solventes no volátiles.

[0155] En el caso de que la composición sea una composición cosmética que contiene, como el al menos un copolímero en bloque, un elastómero termoplástico con un contenido de estireno mayor del 30 % en peso, basado en el peso del elastómero, entonces un solvente y/o ingrediente funcional capaz de disolver un bloque de estireno debe también estar presente en la composición para mejorar su facilidad de aplicación sobre superficies queratinosas. Un ejemplo del mismo es un solvente que contiene al menos un grupo aromático tal como un benzoato de alquilo o alcohol bencílico o fenoxietanol. El solvente específico y/o ingrediente funcional, incluida la cantidad para ser usada, dependerá del tipo de producto cosmético que se formule y será así aparente a los expertos en la técnica de formulación cosmética.

[0156] El solvente está típicamente presente en la composición de la invención en una cantidad mayor del 0 % al 95 % en peso; mayor del 0 % al 75 % en peso; mayor del 0 % al 50 % en peso; mayor del 0 % al 25 % en peso; mayor del 0 % al 10 % en peso, basado en el peso de la composición.

Colorante

[0157] Las composiciones cosméticas de la presente invención también pueden contener al menos un colorante aceptable cosméticamente tal como un pigmento o tinte. Ejemplos de pigmentos adecuados incluyen, pero de forma no limitativa, pigmentos inorgánicos, pigmentos orgánicos, pigmentos irisados, pigmentos iridiscentes u ópticamente variables, y mezclas de los mismos. Un pigmento debería entenderse que significa partículas inorgánicas u orgánicas, blancas o coloreadas. Dichos pigmentos pueden ser opcionalmente tratados en la superficie dentro del campo de la presente invención, pero no se limitan a tratamientos tales como siliconas, compuestos perfluorinados, lecitina y aminoácidos.

[0158] Ejemplos representativos de pigmentos inorgánicos útiles en la presente invención incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste en dióxido de titanio de rutilo o anatasa, codificados en el Índice de color bajo la referencia CI 77.891; óxidos de hierro negros, amarillos, rojos y marrones, codificados bajo las referencias CI 77.499, 77.492 y 77.491; violeta de manganeso (CI 77.742); azul ultramarino (CI 77.007); óxido de cromo (CI 77.288); hidrato de cromo (CI 77.289); y azul férrico (CI 77.510) y mezclas de los mismos.

[0159] Ejemplos representativos de pigmentos orgánicos y lacas útiles en la presente invención incluyen, pero de forma no limitativa, D&C Red No. 19 (CI 45,170), D&C Red No. 9 (CI 15,585), D&C Red No. 21 (CI 45,380), D&C Orange No. 4 (CI 15,510), D&C Orange No. 5 (CI 45,370), D&C Red No. 27 (CI 45,410), D&C Red No. 13 (CI 15,630), D&C Red No. 7 (CI 15,850), D&C Red No. 6 (CI 15,850), D&C Yellow No. 5 (CI 19,140), D&C Red No. 36 (CI 12,085), D&C Orange No. 10 (CI 45,425), D&C Yellow No. 6 (CI 15,985), D&C Red No. 30 (CI 73,360), D&C Red No.3 (CI 45,430) y el tinte o las lacas basados en carmín de cochinilla (CI 75.570) y mezclas de los mismos. Un pigmento orgánico preferido es negro de carbón.

[0160] Ejemplos representativos de pigmentos irisados útiles en la presente invención incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste en los pigmentos irisados blancos tales como mica recubierta con óxido de titanio, mica recubierta con dióxido de titanio, oxiclورو de bismuto, oxiclورو de titanio, pigmentos irisados coloreados tales como mica de titanio con óxidos de hierro, mica de titanio con azul férrico, óxido de cromo, mica de titanio con un pigmento orgánico del tipo anteriormente mencionado al igual que aquellos basados en oxiclورو de bismuto y mezclas de los mismos.

[0161] La cantidad precisa y el tipo de colorante empleados en las composiciones de la presente invención dependerán del color, intensidad y uso de la composición cosmética y, como resultado, serán determinados por expertos en la técnica de formulación cosmética.

5 [0162] En algunas formas de realización, puede ser deseable formular composiciones cosméticas conforme a la presente invención que estén libres de cera. Sin embargo, en el caso de que una cera sea empleada, estará presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 60 % en peso, basado en el peso total de la composición. Las ceras adecuadas son aquellas generalmente usadas en cosméticos y dermatología. Ejemplos de las mismas incluyen, pero de forma no limitativa, aquellas de origen natural tales como cera de abejas, cera de carnaúba, cera de candelilla, cera uricuri, cera de Japón, cera de fibra de corcho, cera de azúcar de caña, cera de parafina, cera de lignito, ceras microcristalinas, cera de lanolina, cera de montana, ozoqueritas y aceites hidrogenados tales como aceite de jojoba hidrogenado. Ejemplos de ceras sintéticas adecuadas incluyen, pero de forma no limitativa, ceras de polietileno derivadas de la polimerización de etileno, ceras obtenidas por síntesis Fischer-Tropsch, ésteres de ácido graso y glicéridos que son sólidos a 40 °C, por ejemplo, a más de 55 °C, ceras de silicona tales como ésteres alquil- y alcoxi-poli(di)metilsiloxanos y/o poli(di)metilsiloxano que son sólidas a 40 °C, por ejemplo, a más de 55 °C.

[0163] Las composiciones de la presente invención pueden comprender además al menos un aditivo aceptable cosméticamente o dermatológicamente tal como un espesante, un plastificante, un filmógeno, un antioxidante, un aceite esencial, un agente de conservación, un aroma, un relleno, una sustancia grasa pastosa, una sustancia grasa cerosa, un agente neutralizante, y un polímero, y agentes activos cosméticamente y/o agentes activos dermatológicos tales como, por ejemplo, emolientes, hidratantes, vitaminas, ácidos grasos esenciales y medicamentos.

25 [0164] Las composiciones de la invención también pueden ser opcionalmente espesadas con un espesante de fase aceitosa o al menos un agente útil para gelificación de una fase grasa líquida. El agente espesante aumenta la viscosidad de la fase grasa líquida y lleva a una composición sólida o fluida cuando se introduce en dicha fase grasa.

30 El agente espesante no abarca ceras, en el sentido de que no es ceroso. El al menos un agente gelificante se puede elegir de agentes gelificantes en la forma polimérica y agentes gelificantes en la forma mineral. El agente gelificante es preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en agentes que gelifican vía reticulación química y agentes que gelifican vía reticulación física.

[0165] Arcillas modificadas se pueden utilizar como agentes gelificantes, ejemplos de las cuales incluyen, pero de forma no limitativa, hectoritas modificadas con un cloruro de amonio de un ácido graso C₁₀ a C₂₂, tal como hectorita modificada con cloruro de diestearildimetilamonio, conocido también como bentonita quaternium-18, tal como los productos vendidos o hechos bajo los nombres Bentona 34 por la empresa Rheox, Claytone XL, Claytone 34 y Claytone 40 vendidos o hechos por la empresa Southern Clay, las arcillas modificadas conocidas bajo el nombre bentonitas de benzalconio quaternium-18 y vendidas o hechas bajo los nombres Claytone HT, Claytone GR y Claytone PS por la empresa Southern Clay, las arcillas modificadas con cloruro de estearildimetilbenoilamonio, conocidas como bentonitas de estearalconio, tales como los productos vendidos o hechos bajo los nombres Claytone APA y Claytone AF por la empresa Southern Clay, y Baragel 24 vendido o hecho por la empresa Rheox.

45 [0166] Como otros agentes gelificantes minerales, que se pueden usar en la invención, cabe mencionar sílice, tal como sílice pirógena. La sílice pirógena puede tener un tamaño de partícula, que puede ser de nanométrico a micrométrico, por ejemplo, que varía de aproximadamente 5 nm a 200 nm.

[0167] Las sílices pirógenas se pueden obtener por hidrólisis a alta temperatura de un compuesto de silicona volátil en una llama de hidrógeno-oxígeno, que produce una sílice finamente dividida. Este proceso hace posible obtener sílices hidrofílicas que tienen un gran número de grupos de silanol en su superficie. Tales sílices hidrofílicas son vendidas o hechas, por ejemplo, bajo los nombres "Aerosil 130®", "Aerosil 200®", "Aerosil 255®", "Aerosil 300®" y "Aerosil 380®" por la empresa Degussa, y "CAB-O-SIL HS-5®", "CAB-O-SIL EH-5®", "CAB-O-SIL LM-130®", "CAB-O-SIL MS-55®" y "CAB-O-SIL M-5®" por la empresa Cabot.

55 [0168] Es así posible químicamente modificar la superficie de la sílice hidrofílica por reacción química, que produce una reducción en el número de grupos silanol. Los grupos silanol pueden ser sustituidos, por ejemplo, con grupos hidrofóbicos: esto entonces da una sílice hidrofóbica. Los grupos hidrofóbicos pueden ser: grupos trimetilsiloxilo, que se obtienen en particular tratando sílice pirógena en presencia de hexametildisilazano. Las sílices así tratadas son conocidas como "sililato de sílice" según el CTFA (6ª edición, 1995). Son vendidas o hechas, por ejemplo, bajo las referencias "Aerosil R812®" por la empresa Degussa y "CAB-O-SIL TS-530®" por la empresa Cabot; grupos dimetilsiloxilo o polidimetilsiloxano, que se obtienen en particular tratando sílice pirógena en presencia de polidimetilsiloxano o dimetildiclorosilano. Las sílices así tratadas son conocidas como "dimetilsililato de sílice" según el CTFA (6ª edición, 1995). Son vendidas o hechas, por ejemplo, bajo las referencias "Aerosil R972®" y "Aerosil R974®" por la empresa Degussa, y "CAB-O-SIL TS-610®" y "CAB-O-SIL TS-720®" por la empresa Cabot; grupos derivados de reaccionar sílice pirógena con alcóxidos de silano o

siloxanos. Estas sílices tratadas son, por ejemplo, los productos vendidos o hechos bajo la referencia "Aerosil R805®" por la empresa Degussa.

5 [0169] Según la invención, la sílice hidrofóbica, tal como sílice pirógena, se puede utilizar como agente gelificante lipofílico. El uso de sílice pirógena hace posible obtener una composición translúcida o incluso transparente, en particular en forma de una barra, que no exuda, en ausencia de partículas opacificantes tales como ceras, productos de relleno y pigmentos (con nácares).

10 [0170] El al menos un agente gelificante liposoluble puede permitir que se limite la exudación de la composición y puede permitir que se aumente su estabilidad, mientras que al mismo tiempo se conserva la apariencia brillante de la composición, lo que no es posible con ceras tales como las que se usan de forma convencional en cosméticos y en dermatología.

15 [0171] Los espesantes hidrosolubles o agentes gelificantes que se pueden utilizar incluyen, pero de forma no limitativa, acrilatos reticulados (por ejemplo Carbopol 982), acrilatos modificados hidrofóbicamente (por ejemplo Carbopol 1382); poliacrilamidas tales como, por ejemplo, los copolímeros reticulados vendidos bajo los nombres Sepigel 305 (nombre CTFA: poliacrilamida/C13-C14 isoparafina/laureto 7) o Simulgel 600 (nombre CTFA: acrilamida/sodio acriloldimetilaurato copolímero/isohehexadecano/polisorbato 80) por SEPPIC; polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico, que se reticulan y/o neutralizan opcionalmente; derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, metilcelulosa de hidroxipropilo, hidroxipropilcelulosa, etilcelulosa y celulosa hidroximetilica; polisacáridos y gomas, por ejemplo, gomas naturales tales como goma xantana, esclerocio, carragenano y pectina; y mezclas de los mismos.

25 [0172] Otros ejemplos de espesantes hidrosolubles incluyen goma xantana, goma de algarrobo, goma de escleroglucano, goma gellan, goma rhaman y goma karaya, alginatos, maltodextrina, resinas polisacáridas como el almidón y sus derivados, ácido hialurónico y sus sales, arcillas, y, en particular, montmorillonitas, hectoritas, bentonitas, y laponitas, ácidos poliacrílicos reticulados, tales como los productos "Carbopol" de la empresa Goodrich, los polímeros de (met)acrilato de poliglicerol vendidos bajo los nombres "Hispagel" o "Lubragel" por las empresas Hispano Química o Guardian, polivinilpirrolidona (PVP), alcohol polivinílico, polímeros y copolímeros de acrilamida reticulados, tales como los vendidos bajo los nombres "PAS 5161" o "Bozopol C" por la empresa Hoechst, "Sepigel 305" por la empresa SEPPIC, homopolímeros de cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio reticulados vendidos bajo el nombre "Salcare SC95" por la empresa Allied Colloid, y polímeros asociativos y, en particular, poliuretanos asociativos.

35 [0173] El al menos un agente espesante/gelificante, en caso de ser usado, típicamente estará presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 15 % en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso, basado en el peso de la composición.

40 [0174] Aunque el uso de un plastificante no es necesario en las composiciones cosméticas de la presente invención, su uso puede, a veces, ser deseable. Los plastificantes son compuestos orgánicos añadidos a un polímero alto tanto para facilitar el procesamiento como para aumentar la flexibilidad y tenacidad del producto final mediante modificación interna de la molécula polimérica. Ejemplos de plastificantes incluyen, pero de forma no limitativa, aceites, ésteres de celulosa, ésteres de ftalato, ésteres de adipato, ésteres de sebacato, etilenglicol, fosfato de tricresilo, y aceite de ricino. Ejemplos representativos de plastificantes que se pueden incluir son éteres de glicol, alcohol benzílico, citrato de trietilo, glicol de 1,3-butileno y carbonato de propileno. Un plastificante, en caso de ser usado, típicamente estará presente en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 70 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 % en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 % en peso, basado en el peso de la composición.

55 [0175] La composición según la invención también puede comprender polímeros adicionales tales como polímeros filmógenos convencionales. Ejemplos de polímeros adicionales adecuados incluyen, pero de forma no limitativa: derivados de queratina, tales como hidrolizados de queratina y queratinas sulfónicas; derivados aniónicos, catiónicos, anfotéricos, o no iónicos de quitina o quitosano; derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, metilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, y derivados cuaternizados de celulosa; polímeros o copolímeros acrílicos, tales como poliácridatos o polimetacrilatos; polivinilpirrolidonas (PVP) y copolímeros de vinilo, tales como copolímeros de éter de vinilo de metilo - anhídrido maleico, o copolímero de acetato de vinilo - ácido crotónico; poliésteramida y/o polímeros de poliéster aniónicos hidrodispersables que comprenden monómeros que llevan un grupo funcional $-SO_3M$, donde M representa un átomo de hidrógeno, un ion de amonio NH_4^+ o un ión metálico, tal como, por ejemplo, un ión Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+} ; polímeros de poliuretano, especialmente poliuretanos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfotéricos, poliuretanos acrílicos, poliuretanos de polivinilpirrolidona, poliuretanos de poliéster, poliuretanos de poliéter, poliureas, poliurea/poliuretanos, y mezclas de los mismos; y polímeros de origen natural, modificados si se desea, tales como goma arábiga, goma guar, derivados de xantano, goma karaya; alginatos y carragenanos;

glicoaminoglicanos, ácido hialurónico y sus derivados; laca, goma sandáraca, resinas de damar, elemis y copales, son útiles también.

5 [0176] El polímero adicional, en caso de ser usado, estará presente en una cantidad de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15 % en peso, y de la forma más preferible de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 % en peso, basado en el peso de la composición.

10 [0177] Ejemplos representativos de conservantes incluyen para-hidroxibenzoatos de alquilo, donde el radical alquilo tiene de 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, para-hidroxibenzoato de metilo (metilparabeno), para-hidroxibenzoato de etilo (etilparabeno), para-hidroxibenzoato de propilo (propilparabeno), para-hidroxibenzoato de butilo (butilparabeno) y para-hidroxibenzoato de isobutilo (isobutilparabeno). Mezclas de conservantes pueden ciertamente ser usadas, por ejemplo, la mezcla de metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno y butilparabeno vendidos bajo el nombre Nipastat por Nipa, y la mezcla de fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno y butilparabeno vendida bajo el nombre Phenonip, también por Nipa. Estos conservantes pueden estar presentes en cantidades que varían de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 % en peso, preferiblemente de 0,5 % a aproximadamente 5 % en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 3 % en peso, basados en el peso de la composición.

20 [0178] Productos de relleno que se pueden utilizar en las composiciones de la invención incluyen, por ejemplo, polvo de sílice; talco; partículas de poliamida y especialmente aquellas vendidas bajo el nombre Orgasol por la empresa Atochem; polvos de polietileno; microesferas basadas en copolímeros acrílicos, tales como los basados en copolímero de etilenglicol dimetacrilato/lauril de metacrilato vendidos por la empresa Dow Corning bajo el nombre Polytrap; polvos expandidos tales como microesferas huecas y especialmente las microesferas vendidas bajo el nombre Expancel por la empresa Kemanord Plast o bajo el nombre Micropearl F 80 ED por la empresa Matsumoto; polvos de materiales orgánicos naturales tales como almidón de maíz reticulado o no reticulado, almidón de trigo o almidón de arroz, tal como los polvos de almidón reticulados con anhídrido succínico de octenilo, vendidos bajo el nombre Dry-Flo por la empresa National Starch; microesferas de resina de silicona tales como aquellas vendidas bajo el nombre Tospearl por la empresa Toshiba Silicone; arcillas (bentona, laponita, saponita, etc.) y mezclas de los mismos. Estos productos de relleno pueden estar presentes en cantidades que varían de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 % en peso, preferiblemente de 0,5 a aproximadamente 30 % en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 % en peso, basados en el peso de la composición.

35 [0179] Las composiciones de la presente invención pueden comprender además una cantidad segura y eficaz de al menos un ingrediente activo o sal farmacéuticamente aceptable del mismo. El término "una cantidad segura y eficaz" como se utiliza en este caso, significa una cantidad suficiente para modificar la condición que se va a tratar o para entregar el beneficio de piel deseado, mientras que al mismo tiempo evita efectos secundarios serios, en una proporción de beneficio/riesgo razonable dentro del campo de juicio médico razonable. Qué es una cantidad segura y eficaz de ingrediente activo variará con el agente activo específico, la capacidad del agente activo para penetrar a través de la piel, la edad, la salud y la condición cutánea del usuario, y otros factores similares. Típicamente, el ingrediente activo puede estar presente en cantidades que varían de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20 % en peso, preferiblemente de 0,1 a aproximadamente 10 % en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 % en peso, basado en el peso de la composición.

50 [0180] Los constituyentes activos útiles aquí se pueden categorizar por su beneficio terapéutico o su modo postulado de acción. Sin embargo, debe entenderse que los ingredientes activos útiles aquí pueden en algunos casos proporcionar más de un beneficio terapéutico u operar vía más de un modo de acción. Por lo tanto, las clasificaciones aquí han sido hechas por conveniencia y no se destinan para limitar el ingrediente activo para esa aplicación particular o aplicaciones enumeradas. También, las sales farmacéuticamente aceptables de estos ingredientes activos son útiles aquí. Los siguientes ingredientes activos son útiles en las composiciones de la presente invención.

55 [0181] Activos antiacné: ejemplos de activos antiacné útiles incluyen los queratolíticos tales como ácido salicílico (ácido o-hidroxibenzoico), derivados de ácido salicílico tales como ácido salicílico 5-octanoilo, y resorcinol; retinoides tales como ácido retinoico y sus derivados (por ejemplo, cis y trans); aminoácidos D y L con sulfuro y sus derivados y sales, particularmente sus derivados de N-acetilo, un ejemplo preferido del cual es N-acetil-L-cisteína; ácido lipoico; antibióticos y antimicrobianos tales como peróxido de benzoilo, octopirox, tetraciclina, éter de 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxi difenilo, 3,4,4'-triclorobanilida, ácido azelaico y sus derivados, fenoxietanol, fenoxipropanol, fenoxiisopropanol, acetato de etilo, clindamicina y meclociclina; sebastatos tal como flavonoides; y sales de bilis tal como sulfato de scimnol y sus derivados, deoxicolato, y colato.

65 [0182] Activos antiarrugas y anti atrofia de la piel: ejemplos de activos antiarrugas y anti atrofia de la piel incluyen ácido retinoico y sus derivados (por ejemplo, cis y trans); retinol; ésteres de retinilo; ácido salicílico y derivados

del mismo; aminoácidos D y L con sulfuro y sus derivados y sales, particularmente los derivados de glucosaminidasa, un ejemplo preferido del cual es N-acetil-L-cisteína; tiolos, por ejemplo etanotiol; ácidos alfa-hidroxi, por ejemplo ácido glicólico, y ácido láctico; ácido fítico, ácido lipoico; ácido lisofosfatídico, y agentes de exfoliación de la piel (por ejemplo, fenol).

5 [0183] Activos antiinflamatorios no esteroideos (AINE): ejemplos de AINE incluyen las categorías siguientes: derivados de ácido propiónico; derivados de ácido acético; derivados de ácido fenámico; derivados de ácido bifenilcarboxílico; y oximas. Todos estos AINE son completamente descritos en la patente de EE.UU. 4,985,459. Ejemplos de AINE útiles incluyen ácido salicílico de acetilo, ibuprofeno, naproxeno, benoxaprofeno, flurbiprofeno, fenoprofeno, fenbufeno, cetoprofeno, indoprofeno, piroprofeno, carprofeno, oxaprozina, pranoprofeno, miroprofeno, tiopropofeno, suproprofeno, alminoprofeno, ácido tiapropiónico, fluprofeno y ácido buclóxico. Útiles también son los fármacos antiinflamatorios esteroideos con hidrocortisona.

15 [0184] Anestésicos tópicos: ejemplos de fármacos anestésicos tópicos incluyen benzocaína, lidocaína, bupivacaína, clorprocaína, dibucaína, etidocaína, mepivacaína, tetracaína, diclonina, hexilcaína, procaína, cocaína, quetamina, pramoxina, fenol, y sales farmacéuticamente aceptables de los mismos.

20 [0185] Activos antimicrobianos y antifúngicos: ejemplos de activos antimicrobianos y antifúngicos incluyen fármacos .beta.-lactam, fármacos de quinolona, ciprofloxacina, norfloxacina, tetraciclina, eritromicina, ampicacina, éter 2,4,4'-tricloro-2'-hidroxi de difenilo, 3,4,4'-triclorobanilida, fenoxietanol, fenoxipropanol, fenoxiisopropanol, doxiciclina, capreomicina, clorhexidina, clortetraciclina, oxitetraciclina, clindamicina, etambutol, isetionato de hexamidina, metronidazol, pentamidina, gentamicina, canamicina, lineomicina, metaciclina, metenammina, minociclina, neomicina, netilmicina, paromomicina, estreptomycin, tobramicina, miconazol, hidrocloreto de tetraciclina, eritromicina, eritromicina de zinc, estolato de eritromicina, estearato de eritromicina, sulfato de ampicacina, hidrocloreto de doxiciclina, sulfato de capreomicina, gluconato de clorhexidina, hidrocloreto de clorhexidina, hidrocloreto de clortetraciclina, hidrocloreto de oxitetraciclina, hidrocloreto de clindamicina, hidrocloreto de etambutol, hidrocloreto de metronidazol, hidrocloreto de pentamidina, sulfato de gentamicina, sulfato de canamicina, hidrocloreto de lineomicina, hidrocloreto de metaciclina, hipurato de metenammina, mandelato de metenammina, hidrocloreto de minociclina, sulfato de neomicina, sulfato de netilmicina, sulfato de paromomicina, sulfato de estreptomycin, sulfato de tobramicina, hidrocloreto de miconazol, hidrocloreto de amanfadina, sulfato de amanfadina, octopirox, paraclorometaxileno, nistatina, tolnaftato y clotrimazol.

35 [0186] Las composiciones cosméticas de esta invención también pueden contener protectores solares, que son absorbentes químicos que en realidad absorben radiación ultravioleta nociva. Es bien conocido que los absorbentes químicos son clasificados, dependiendo del tipo de radiación de la que protegen, como absorbentes UV-A o UV-B. Los absorbentes UV-A generalmente absorben radiación en la región de 320 a 400 nm del espectro ultravioleta. Los absorbentes UV-A incluyen antranilatos, benzofenonas y metanos de dibenzoilo. Los absorbentes UV-B generalmente absorben radiación en la región de 280 a 320 nm del espectro ultravioleta. Los absorbentes UV-B incluyen derivados de ácido p-aminobenzoico, derivados de alcánfor, cinamatos, y salicilatos.

40 [0187] La clasificación de los absorbentes químicos generalmente como absorbentes UV-A o UV-B se acepta en la industria. Sin embargo, una clasificación más precisa es una basada en las propiedades químicas de los protectores solares. Hay ocho clasificaciones principales de propiedades químicas de protectores solares, y que son debatidas largamente en "Sunscreens - Development, Evaluation and Regulatory Aspects" por N. Shaat et al., 2ª edición, páginas 269-273, Marcel Dekker, Inc. (1997).

50 [0188] Los protectores solares útiles en la presente invención típicamente comprenden absorbentes químicos, pero también pueden comprender bloqueantes físicos. Protectores solares ejemplares que se pueden formular en las composiciones de la presente invención son absorbentes químicos tales como derivados de ácido p-aminobenzoico, antranilatos, benzofenonas, derivados de alcánfor, derivados cinámicos, metanos de dibenzoilo (tal como avobenzona conocida también como Parsol®1789), derivados de difenilacrilato, derivados salicílicos, derivados de triazina, compuestos de bencimidazol, derivados bis-benzoazolilo, compuestos de metileno bis-(hidroxifenilbenzotriazol), los polímeros y siliconas de protectores solares, o mezclas de los mismos. Estos son descritos de diversas maneras en las patentes de EE.UU. 2,463,264, 4,367,390, 5,166,355 y 5,237,071 y en EP 863,145, EP 517,104, EP 570,838, EP 796,851, EP 775,698, EP 878,469, EP 933,376, EP 893,119, EP 669,323, GB 2,303,549, DE 1,972,184 y WO 93/04665. También ejemplares de los protectores solares que se pueden formular en las composiciones de esta invención son bloqueantes físicos tales como óxidos de cerio, óxidos de cromo, óxidos de cobalto, óxidos de hierro, vaselina roja, dióxido de titanio tratado de silicona, dióxido de titanio, óxido de zinc y/o óxido de zirconio, o mezclas de los mismos.

60 [0189] Una amplia variedad de protectores solares se describe en las patentes de EE.UU. 5,087,445, 5,073,372; y en el capítulo VIII de Cosmetics and Science and Technology (1957) por Segarin et al., páginas 189 y siguientes.

65 [0190] Ejemplos de protectores solares adecuados incluyen, pero de forma no limitativa: ácido aminobenzoico, amildimetil PABA, cinoxato, p-metoxicinamato de dietanolamina, trioleato de digallico, dioxibenzona, 2-etoxietilo

p-metoxicinamato, 4-bis(hidroxiopropil)aminobenzoato de etilo, 2-etilhexil-2-ciano-3,3-difenilacrilato, p-metoxicinamato de etilhexilo, 2-etilhexil salicilato, aminobenzoato de glicerilo, salicilato de homomentilo, homosalato, ácido y éster etílico 3-imidazol-4-ilacrílico, antranilato de metilo, octildimetilo PABA, ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfónico y sales, vaselina roja, sulisobenzona, dióxido de titanio, salicilato de trietanolamina, N,N,N-trimetil-4-(2-oxoborn-3-ilideno metil)anilinio sulfato de metilo, y mezclas de los mismos.

[0191] Los protectores solares activos en el rango UV-A y/o UV-B también pueden incluir, pero de forma no limitativa:

ácido p-aminobenzoico,

10 p-aminobenzoato de oxietileno (25 mol),
 p-dimetilaminobenzoato de 2-etilhexilo,
 N-oxipropil p-aminobenzoato de etilo,
 p-aminobenzoato de glicerol,
 15 salicilato de 4-isopropilbenzilo,
 4-metoxicinamato de 2-etilhexilo,
 diisopropilcinamato de metilo,
 4-metoxicinamato de isoamilo,
 4-metoxicinamato de dietanolamina,
 20 metilsulfato de 3-(4'-trimetilamonio)-benzilideno-bornan-2-ona,
 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona,
 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfonato,
 2,4-dihidroxibenzofenona,
 2,2'.4,4'-tetrahidroxibenzofenona,
 25 2,2'-dihidroxy-4,4'dimetoxibenzofenona,
 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona,
 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metoxibenzofenona,
 ácido -(2-oxoborn-3-ilideno)-tolil-4-sulfónico y sales solubles del mismo,
 3-(4'-sulfo)benzilideno-bornan-2-ona y sales solubles del mismo,
 30 3-(4'metilbenzilideno)-d,l-alcánfor,
 3-benzilideno-d,l-alcánfor,
 ácido benceno 1,4-di(3-metilideno-10-alcanforsulfónico) y sales del mismo (el producto Mexoryl SX descrito en la patente de EE.UU. 4,585,597,
 ácido urocánico,
 35 2,4,6-tris[p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)-anilino]-1,3,5-triazina,
 2-[(p-(tertiobutilamido)anilino)-4,6-bis-[(p-(2'-etilhexil-1'-oxicarbonil)anilino)-1,3,5-triazina,
 2,4-bis-[[4-(2-etil-hexiloxi)]-2-hidroxi]-fenil]-6-(4-metoxi-fenil)-1,3,5-triazina ("TINOSORB S" comercializado por Ciba),
 el polímero de N-(2 et 4)-[(2-oxoborn-3-ilidene)metil]benzil-acrilamida,
 40 ácido 1,4-bisbenzimidazolil-fenil-3,3'.5,5'-tetrasulfónico y sales del mismo,
 los poliorganosiloxanos sustituidos de benzalmalonato,
 los poliorganosiloxanos sustituidos de benzotriazol (trisiloxano de drometrizol),
 2,2'-metileno-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol] disperso tal como el comercializado
 bajo la marca registrada MIXXIM BB/100 por Fairmount Chemical, o micronizado en forma dispersa del
 45 mismo tal como fueron comercializados bajo la marca registrada TINOSORB M por Ciba Specialty
 Chemicals Corp. (Tarrytown, NY), y
 2,2'-metileno-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(metil)fenol] solubilizado tal como el comercializado bajo la
 marca registrada MIXXIM BB/200 por Fairmount Chemical.

50 [0192] Típicamente se usan combinaciones de uno de más de estos protectores solares.

[0193] Los derivados de metano de dibenzoílo diferentes de avobenzona son descritos, por ejemplo, en FR 2,326,405, FR 2,440,933 y EP 114,607.

55 [0194] Otros protectores solares de metano de dibenzoílo diferentes de avobenzona incluyen (ya sea individualmente o en cualquier combinación):

2-metildibenzoilmetano
 4-metildibenzoilmetano
 60 4-isopropildibenzoilmetano
 4-tert-butildibenzoilmetano
 2,4-dimetildibenzoilmetano
 2,5-dimetildibenzoilmetano
 4,4'-diisopropildibenzoilmetano
 4,4'-dimetoxidibenzoilmetano
 65 2-metil-5-isopropil-4'-metoxidibenzoilmetano

2-metil-5-tert-butil-4'-metoxidibenzoilmetano
 2,4-dimetil-4'-metoxidibenzoilmetano
 2,6-dimetil-4-tert-butil-4'-metoxidibenzoilmetano

5 [0195] Los protectores solares adicionales que se pueden usar son descritos en las páginas 2954-2955 del International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook (9ª ed. 2002).

10 [0196] La composición de la invención puede estar en forma de un producto de maquillaje para la piel, en particular una sombra para párpados, un delineador de ojos, un producto de maquillaje para el cuerpo, un producto de maquillaje para los labios tal como un pintalabios, un brillo de labios o un lápiz de labios que tienen opcionalmente propiedades de cuidado o tratamiento; un producto de maquillaje para integumentos tales como las pestañas y el pelo, en particular una máscara de pestañas, un maquillaje para las cejas, o para las uñas. La composición de la invención puede también estar en forma de tatuajes temporales. Por lo demás, pueden ser anhídros por naturaleza o comprender fases tanto aceitosas como acuosas, en cuyo caso, las composiciones pueden formar emulsiones/suspensiones (por ejemplo, aceite en agua, agua en aceite, y emulsiones múltiples), y se formulan en productos tales como cremas, lociones y geles.

15 [0197] La presente invención es posteriormente descrita en términos de los siguientes ejemplos no limitativos. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes están en base a un porcentaje de peso en peso.

Ejemplos: composiciones labiales

25 [0198]

Fase	Nombre comercial	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
A	Kraton G1657 M	8,00	8,00	8,00	8,00	9,00
	Regalite R1 100	24,00	24,00	24,00	24,00	27,00
	Palmitato de isopropilo	16,24	26,24	16,24	16,24	16,24
	Palmitato de isoestearilo	8,00	0,00	8,00	4,00	4,00
	DC556	4,00	0,00	2,00	8,00	4,00
	Finnsolv TN	0,00	0,00	2,00	0,00	0,00
	Belsil PDM 1000	4,00	2,00	4,00	4,00	4,00
	Puresyn 8	10,00	12,00	10,00	10,00	10,00
	Puresyn 150	10,00	12,00	10,00	10,00	10,00
B	Pigmentos	3,63	3,63	3,63	3,63	3,63
	Finnsolv TN	3,63	3,63	3,63	3,63	3,63
C	Rellenos	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50
	TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

[0199] Todos valores se expresan en % de peso en peso.

30 [0200] Combinar los ingredientes de la fase A juntos en un vaso de precipitados, luego colocar el vaso de precipitados en un baño de aceite a 100 °C y mezclar con un mezclador de hélices hasta que la solución sea completamente uniforme. Este procedimiento dura al menos 30 minutos.

35 [0201] En un vaso de precipitados, combinar los ingredientes de la fase B juntos, luego mezclar a mano hasta que los pigmentos queden totalmente mojados con aceite.

[0202] Transferir la mezcla a un molinillo de tres rodillos y moler el esmerilado de color hasta que los colores se hagan homogéneos.

40 [0203] Transferir la fase B de esmerilado de color al vaso de precipitados que contiene la fase A.

[0204] Añadir los ingredientes de la fase C a la mezcla de fase (A+B) y mezclar durante aproximadamente 5 minutos.

45 [0205] Transferir el fluido resultante a paquetes individuales.

[0206] Los ejemplos mostraron propiedades deseables de brillo y desgaste.

REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética que comprende:

- 5 (a) al menos un copolímero en bloque que tiene al menos un segmento duro y al menos un segmento blando;
 (b) al menos un componente adherente;
 (c) al menos una silicona fenilada;
 (d) al menos un solvente, y
 10 (e) opcionalmente, al menos un colorante,

donde el al menos un segmento duro es estireno, y
 donde el al menos un componente adherente es una resina de hidrocarburo hidrogenado derivada a partir de un copolímero de estireno/metilo estireno/indeno.

15 2. Composición según la reivindicación 1 donde el al menos un copolímero en bloque tiene un bloque duro con una temperatura de transición vítrea T_g mayor de 50 °C, y un bloque blando con una temperatura de transición vítrea T_g menor de 0 °C.

20 3. Composición según la reivindicación 1 o 2 donde el al menos un copolímero en bloque está presente en la composición en una cantidad mayor del 0 % al 75 % en peso, en particular en una cantidad mayor del 0 % al 50 % en peso y más particularmente en una cantidad mayor del 0 % al 25 % en peso, basado en el peso de la composición.

25 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde el al menos un componente adherente está presente en la composición en una cantidad mayor del 0 % al 90 % en peso, en particular en una cantidad mayor del 0 % al 75 % en peso y más particularmente en una cantidad mayor del 0 % al 50 % en peso, basado en el peso de la composición.

30 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 donde la al menos una silicona fenilada tiene un peso molecular medio de número inferior a 200.000 en particular inferior a 80.000 y más particularmente inferior a 20.000.

35 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 donde la al menos una silicona fenilada está presente en la composición en una cantidad mayor del 0 % al 90 % en peso, en particular en una cantidad mayor del 0 % al 70 % en peso y más particularmente en una cantidad mayor del 0 % al 50 % en peso, basado en el peso de la composición.

40 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 donde el al menos un solvente está presente en la composición en una cantidad mayor del 0 % en peso al 90 % en peso, basado en el peso de la composición.

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde el al menos un solvente es elegido de ésteres alifáticos y aromáticos.

45 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 donde el adherente tiene un parámetro de solubilidad que corresponde con δ y el copolímero en bloque tiene al menos un segmento con un parámetro de solubilidad que corresponde con $\delta + 2$.

50 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 donde la composición es un producto de maquillaje usado para tratar los labios.

11. Composición cosmética que comprende:

- 55 (a) del 1 al 15 % en peso de al menos un elastómero termoplástico elegido a partir de un elastómero de caucho con dos bloques y un elastómero de caucho con tres bloques que es un copolímero del tipo A-B-A o una proporción de un segmento duro, uno blando y uno duro;
 (b) del 1 al 50 % en peso de al menos una resina de hidrocarburo hidrogenado derivada de copolímeros de estireno/metilo estireno/indeno ;
 (c) del 0,1 % al 40 % en peso de al menos una silicona fenilada;
 60 (d) del 1 al 50 % en peso de al menos un solvente;
 (e) al menos un colorante; y
 (f) opcionalmente, al menos un componente de cera, todos los pesos se basan en el peso de la composición.

65 12. Composición según la reivindicación 11 donde el componente de cera está presente en la composición en una cantidad del 0,1 % al 30 % en peso, basado en el peso de la composición.

13. Composición según la reivindicación 11 o 12 donde (b) tiene un parámetro de solubilidad que corresponde con δ y (a) tiene al menos un segmento con un parámetro de solubilidad que corresponde con $\delta + 2$.
- 5 14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde (c) es tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6.
15. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, donde (d) es tal y como se define en la
10 reivindicación 7 o 8.
16. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 donde la composición es un producto de maquillaje usado para tratar los labios.
- 15 17. Proceso cosmético para tratar un sustrato queratinoso que comprende el contacto del sustrato con la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.