



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 705 924

51 Int. Cl.:

A61K 8/49 (2006.01) A61K 8/891 (2006.01) A61Q 1/06 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 14.06.2012 PCT/EP2012/061308

(87) Fecha y número de publicación internacional: 27.12.2012 WO12175402

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 14.06.2012 E 12730851 (8)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 17.10.2018 EP 2723309

(54) Título: Composición cosmética que comprende un compuesto supramolecular capaz de establecer enlaces de hidrógeno y dos aceites de silicona particulares distintos

(30) Prioridad:

23.06.2011 FR 1155576

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 27.03.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

GEFFROY, NATHALIE; CAVAZZUTI, ROBERTO; MANET, SYLVIE y LAHOUSSE, FLORENCE

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

#### **DESCRIPCIÓN**

Composición cosmética que comprende un compuesto supramolecular capaz de establecer enlaces de hidrógeno y dos aceites de silicona particulares distintos

- La presente invención se refiere a una composición cosmética, especialmente para cuidar y/o maquillar materiales queratinosos, en particular la piel o los labios, especialmente los labios, que comprende nuevos compuestos A (denominados en el contexto de la presente solicitud de patente compuestos supramoleculares) capaces de establecer enlaces de hidrógeno con grupos de unión colaboradores, combinados con una cera y al menos dos aceites distintos, elegidos de aceites de silicona.
- Según un modo particular, la composición de la invención comprende al menos compuestos supramoleculares nuevos combinados con al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, en particular, una cera y al menos dos aceites de silicona particulares distintos.
  - Existen muchas composiciones cosméticas en las que se desean propiedades de brillo y/o permanencia de la película depositada, después de la aplicación sobre los materiales queratinosos. Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen lápices labiales o esmaltes de uñas. Para obtener dicho resultado, se pueden combinar materiales de partida particulares, especialmente lanolinas, con aceites «brillantes» tales como polibutenos, o ésteres de ácido o alcohol graso con un número elevado de carbonos; o alternativamente ciertos aceites vegetales; o alternativamente ésteres que resultan de la esterificación parcial o total de un compuesto alifático hidroxilado con un ácido aromático, según se describen en la solicitud de patente EP 1 097 699.

15

40

- Sin embargo, estos aceites combinados con compuestos obtenidos mediante la modificación de aceites que contienen una función de OH o NH2 pueden producir un problema de pegajosidad. Esta naturaleza pegajosa es desagradable y provoca que estas formulaciones dejen marcas en los soportes, por ejemplo, vasos o tazas de café. Además, la presencia de un agente formador de película para la permanencia de la película sobre los materiales queratinosos puede conducir a composiciones que se secan y salen.
- Asimismo, cuando se busca obtener composiciones sólidas, es importante que la estructuración de la composición le imparta suficiente resistencia para impedir que se agriete, por ejemplo, durante la aplicación a materiales queratinosos, especialmente la piel o los labios, mientras al mismo tiempo sea estable (sin exudación ni separación de fases) a lo largo del tiempo (especialmente después de 1 mes a 23 °C, y también a 45 °C). Además, la composición también debe ser fácil de aplicar, especialmente en relación con el deslizamiento durante la aplicación y de esparcir la torta (cantidad depositada).
- Por lo tanto, los formuladores buscan materiales de partida y/o sistemas para obtener composiciones cuyo depósito es fino y cómodo, sin efecto de sacarse y salirse y que se caracteriza por un efecto brillante y sin pegajosidad (o al menos moderadamente sin pegajosidad). En el caso particular de las composiciones sólidas, los formuladores también buscan composiciones que sean fáciles de aplicar, que se puedan esparcir fácilmente y que sean estables a lo largo del tiempo, cuyo depósito sobre la piel o los labios no se transfiera y que exhiban buena permanencia y se caractericen por un efecto sin pegajosidad (o al menos moderadamente sin pegajosidad).
  - El objetivo de la presente invención es proponer composiciones cosméticas, especialmente composiciones sólidas, para obtener tal depósito uniforme sobre los materiales queratinosos, que tal depósito tenga buena permanencia (especialmente permanencia del color del depósito y permanencia del brillo a lo largo del tiempo, en particular 1 hora después de la aplicación), mientras al mismo tiempo sea resistente a la transferencia o de desgaste a largo plazo y no pegajoso (o moderadamente pegajoso) y particularmente cómodo de usar.
  - Un objeto de la presente invención es una composición cosmética, preferiblemente para maquillar y/o cuidar materiales queratinosos, especialmente la piel o los labios, en particular los labios, que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos:
- (a) un compuesto A (denominado, en el contexto de la presente solicitud de patente, compuesto supramolecular) que se puede obtener mediante la reacción entre:
  - al menos un aceite que carga al menos una función reactiva nucleófila elegida de OH, en el que el aceite que carga la función reactiva se elige, solo o como una mezcla, de:
  - (i) alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono y que comprenden uno o más OH;
- (ii) ésteres y éteres que cargan al menos un grupo OH libre, especialmente ésteres y éteres de poliol parciales, y ésteres de ácido carboxílico hidroxilados;
  - (iii) aceites naturales hidroxilados, aceites naturales y aceites vegetales modificados; y

- al menos un grupo de unión capaz de establecer enlaces de hidrógeno con uno o más grupos de unión colaboradores, cada apareamiento de un grupo de unión implica al menos tres enlaces de hidrógeno, el dicho grupo de unión carga al menos una función reactiva de isocianato capaz de hacer reacción con la función reactiva cargada por el aceite, el dicho grupo de unión comprende además al menos una unidad de fórmula (I) o (II):

en la que:

5

(a) en la fórmula (I), los siguientes están presentes:

- R<sub>1</sub> = - isoforona- y R2 = metilo,

 $-R_1 = -(CH_2)_{6}$ - y R2 = metilo,

10 -  $R_1 = -(CH_2)_{6}$ - y  $R_2 = isopropilo$ , o

- R1 = 4,4'-metilenobisciclohexileno y R2 = metilo,

o alternativamente

(b) en la fórmula (II), R1 representa el radical -isoforona-, R2 = metilo y R3 = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCO-NH-isoforona-;

(b) al menos dos aceites de silicona no volátiles distintos elegidos de:

i) aceites de fenil silicona, en particular de fórmula (II) o (VII) a continuación:

en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, o un fenilo, al menos uno de los grupos R es un grupo fenilo,

en la que:

20

25

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,

- m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;

- ii) polidimetilsiloxanos (PDMS) lineales o cíclicos,
- iii) polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono, entendiéndose que:
- al menos uno de los aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (II) o de fórmula (VII) con p = 0 (también conocido como aceite que es «compatible» con el compuesto supramolecular en la descripción) y
  - al menos uno de los dichos aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (VII) con  $p \neq 0$  y  $R_3$  y  $R_4$  son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, (también conocido como aceite que es «incompatible» con el compuesto supramolecular en la descripción) («segundo» aceite de silicona no volátil).
  - el dicho «primero» aceite de silicona no volátil está presente en un contenido mayor o igual que el dicho «segundo» aceite de silicona no volátil.

У

10

40

45

50

- (c) de manera ventajosa al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, elegido especialmente de ceras y/o sustancias grasas pastosas, en particular ceras, preferiblemente ceras apolares en un contenido menor o igual que 20 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.
  - En particular, el contenido total de los agentes para estructurar la fase grasa líquida es menor o igual que 20 % en peso y preferiblemente menor o igual que 15 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.
- Preferiblemente, la composición de la invención según las diversas realizaciones descritas anteriormente comprende al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, elegido especialmente de ceras y/o sustancias grasas pastosas, en particular ceras, en un contenido que varía de 1 % a 20 % en peso, en particular, de 1 % a 15 % en peso, y todavía mejor de 1 % a 10 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.
- En particular, la composición de la invención está en forma sólida, especialmente en la forma de un producto moldeado o una barra.
  - La invención también se refiere a un proceso cosmético para maquillar materiales queratinosos, especialmente la piel y/o los labios, en particular los labios, que comprende la aplicación a los dichos materiales queratinosos, especialmente la piel y/o los labios, en particular los labios, de una composición según la invención.

Compuestos supramoleculares:

Los compuestos A (también conocidos como compuestos supramoleculares) funcionalizados según la presente invención está en forma de un sólido; esto posibilita especialmente la formación de un material no pegajoso, que no se transfiere a los dedos tras aplicarse a los materiales queratinosos; este no es el caso para los compuestos funcionalizados de la técnica anterior, especialmente según se describen en US 5 707 612, que están en forma de un líquido más o menos viscoso, y que forman un material pegajoso que se transfiere a los dedos después de la aplicación a los materiales queratinosos.

Además, se halló que la reticulación por medio de cuatro enlaces de hidrógeno, a través de grupos ureidopirimidona, puede aumentar la resistencia de esta reticulación y, por lo tanto, mejorar la permanencia del efecto cosmético deseado, más particularmente la permanencia del depósito o del brillo.

Adicionalmente, los compuestos o aceites funcionalizados, según la invención son fáciles de trasladar a los medios cosméticos habituales, especialmente los medios oleosos cosméticos habituales.

Son ventajosamente compatibles con los aceites normalmente presentes en composiciones cosméticas y también tienen buenas propiedades de pigmentos o cargas de dispersión.

Son fáciles de trasladar en medios oleosos o disolventes cosméticos, especialmente aceites, alcoholes grasos y/o ésteres grasos, lo que facilita su uso en el campo cosmético, especialmente en lápices labiales. Exhiben solubilidad aceptable en variados medios oleosos cosméticos, tales como aceites vegetales, alcanos, ésteres, ya sean ésteres cortos tales como acetato de butilo o etilo, o ésteres grasos, y alcoholes grasos, y lo más particularmente en medios que comprenden isododecano, Parleam, isononanoato de isononilo, octildodecanol y/o un benzoato de alquilo C12-C15.

Las composiciones cosméticas según la invención exhiben, además, buena aplicabilidad y buena cobertura; buena adherencia al soporte, ya sea a las uñas, las pestañas, la piel o los labios; flexibilidad y resistencia adecuadas de la

película y también una excelente durabilidad del brillo. Las propiedades de comodidad y deslizamiento son también muy satisfactorias.

En general, en el contexto de la presente solicitud de patente, los compuestos A pueden denominarse sin preferencia «compuestos supramoleculares» por conveniencia y mayor claridad.

5 Los compuestos A (o compuestos supramoleculares) de las composiciones según la invención se definen en la reivindicación 1.

Más generalmente, los compuestos supramoleculares pueden obtenerse mediante la reacción entre:

- al menos un aceite que incluye al menos una función reactiva nucleófila elegida de OH, y
- al menos un grupo de unión capaz de establecer enlaces de hidrógeno con uno o más grupos de unión colaboradores, cada apareamiento de un grupo de unión implica al menos tres enlaces de hidrógeno, el dicho grupo de unión carga al menos una función reactiva de isocianato capaz de hacer reacción con la función reactiva cargada por el aceite, el dicho grupo de unión comprende además al menos una unidad de fórmula (I) o (II):

en la que:

- R1 y R3, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical basado en carbono divalente elegido de (i) un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> lineal o ramificado, (ii) un grupo cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> y (iii) un grupo arilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>; que comprende opcionalmente 1 a 8 heteroátomos elegidos de O, N, S, F, Si y P; y/u opcionalmente sustituido con una función de éster o amida o con un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; o una mezcla de estos grupos;
- R2 representa un átomo de hidrógeno o un radical basado en carbono y especialmente basado en hidrocarburo C1-C32 lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, opcionalmente aromático, que puede comprender uno o más heteroátomos elegidos de O, N, S, F, Si y P.

En conclusión, los compuestos supramoleculares comprenden, por lo tanto, al menos una parte (HB) que se origina del aceite y al menos una parte (G) que se origina del grupo de unión, la dicha parte (G) comprende al menos una unidad de fórmula (I) o (II).

En particular, las dichas partes (HB) y (G) se conectan a través de un enlace covalente y pueden conectarse especialmente a través de un enlace covalente formado durante la reacción entre las funciones reactivas de OH cargadas por el aceite y las funciones reactivas de isocianato cargadas por el grupo de unión.

La producción preferencial de los compuestos supramoleculares puede, por lo tanto, representarse especialmente de manera esquemática mediante la reacción química entre las siguientes especies:

$$(HB)-(OH)_{m}(NH_{2})_{n} + (G)-(NCO)_{p}$$

0

30

35

$$(HB)-(OH)_{m}(NH_{2})_{n} +$$

con m, n y p que son números enteros distintos de cero.

El aceite que puede usarse para preparar el compuesto supramolecular, que puede representarse preferiblemente de manera esquemática como (HB)-(OH)<sub>m</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, es una sustancia grasa o una mezcla de sustancias grasas, que no es cristalina a 25 °C, y es líquida a temperatura ambiente y a presión atmosférica (25 °C, 1 atm.); preferiblemente apolar o incluso, preferiblemente, insoluble en agua.

Preferiblemente, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular según la invención es no polimérico.

El término «líquido» significa que la viscosidad del compuesto es menor o igual que 2500 centipoises, a 110 °C y 1 atm., medida con un reómetro Brookfield DV-I o Brookfield Cap 1000+, con un experto en la técnica que selecciona la máquina adecuada para la medición de la viscosidad.

El término «apolar» significa un compuesto cuyo valor HLB (equilibrio hidrófilo/lipófilo) es bajo; especialmente menor o igual que 8, preferiblemente, menor o igual que 4 y todavía mejor, menor o igual que 2; preferencialmente, el valor HLB debe ser suficientemente bajo para posibilitar la obtención de un material supramolecular que no sea higroscópico o no demasiado higroscópico.

5

20

30

40

50

El término «insoluble» significa que la fracción de aceite que se puede disolver en agua a 25 °C y 1 atm., es menor que 5 % en peso (es decir, 5 g de aceite en 100 ml de agua); preferiblemente, menor que 3 %.

- 10 El término «sustancia grasa» significa especialmente, pero no exclusivamente, un compuesto basado en hidrocarburo que comprende una o más cadenas alquilo saturadas o insaturadas, lineales, cíclicas o ramificadas, que contiene al menos 6 átomos de carbono y posiblemente que comprende grupos polares tales como un grupo ácido, hidroxilo o poliol, amina, amida, ácido fosfórico, fosfato, éster, éter, urea, carbamato, tiol, tioéter o tioéster, esta cadena posiblemente contiene hasta 100 átomos de carbono.
- Preferiblemente, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto según la invención es un aceite brillante, es decir, un aceite con un índice de refracción mayor o igual que 1,46 a 25 °C y, en particular, entre 1,46 y 1,55 (el índice de refracción se define con respecto a la línea D de sodio, a 25 °C).

Preferiblemente, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular según la invención es un aceite no volátil. El término «aceite no volátil» significa un aceite que es capaz de permanecer sobre los materiales queratinosos a temperatura ambiente y presión atmosférica durante al menos varias horas y que tiene, especialmente, una presión de vapor menor que 10<sup>-3</sup> mmHg (0,13 Pa).

Preferiblemente, el aceite tiene una masa molar (Mw) de entre 150 y 6000, especialmente entre 170 y 4000, o incluso entre 180 y 2000, más preferencialmente, entre 200 y 1500 y todavía mejor entre 220 y 800 g/mol.

El aceite que se puede usar en el contexto de la presente invención carga al menos una función reactiva capaz de hacer reacción con la función reactiva cargada en el grupo de unión, y es especialmente capaz de hacer reacción química con los grupos isocianato cargados por el grupo de unión; preferiblemente, esta función es una función de OH o NH<sub>2</sub>. Preferiblemente, el aceite comprende solo funciones de OH, en particular, 1 a 3 funciones de OH, preferencialmente funciones de OH primarias o secundarias y, todavía mejor, solo funciones primarias.

El aceite según la presente invención es preferiblemente un aceite basado en carbono y especialmente uno basado en hidrocarburo, que, además de la función reactiva capaz de hacer reacción con el grupo de unión, puede comprender átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o fósforo. El aceite se elige muy preferencialmente de aceites cosméticamente aceptables.

El aceite que se puede usar en el contexto de la presente invención se puede elegir de:

- (i) alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono y que comprenden uno o más OH; opcionalmente que comprenden uno o más NH<sub>2</sub>. Se puede hacer mención en particular a:
  - monoalcoholes C6-C50, especialmente C6-C32 y en particular C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente alcohol isostearílico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitoílico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildecanol, 2-oc
  - dioles C6-C50, especialmente C6-C40 y, en particular, C8-C38, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente dioles C32-36 ramificados y, en particular, el producto comercial Pripol 2033 de Uniquema;
- trioles C6-C50, especialmente C6-C32 y, en particular, C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente fitantriol;
  - (ii) ésteres y éteres que cargan al menos un OH libre, especialmente ésteres y éteres de poliol parciales, y ésteres de ácido carboxílico hidroxilados.

El término «éster de poliol parcial» significa ésteres preparados mediante esterificación de un poliol con un ácido carboxílico sustituido o insustituido, la reacción no es total, es decir, no se lleva a cabo en todos los OH libres del poliol; como resultado, por lo tanto, el éster todavía comprende al menos un OH libre.

Preferiblemente, el ácido carboxílico es un monoácido. También se puede usar una mezcla de ácidos carboxílicos, especialmente ácidos monocarboxílicos.

El término «éter de poliol parcial» significa éteres preparados mediante eterificación de un poliol con sí mismo o con al menos un otro alcohol monohidroxilado o polihidroxilado, preferiblemente un monoalcohol, la reacción de eterificación no es total, es decir, no se lleva a cabo en todos los OH libres del poliol; como resultado, por lo tanto, el éter todavía comprende al menos un OH libre.

5

10

15

20

25

30

35

45

50

El término «éster de ácido carboxílico hidroxilado» significa (mono y poli)ésteres preparados mediante reacción entre un ácido carboxílico que carga al menos una función OH libre, y uno o más (mono o poli)alcoholes, preferiblemente, un monoalcohol, la reacción posiblemente es total o parcial (llevada a cabo en todos o algunos de los OH libres del alcohol).

Entre los polioles que se pueden usar para preparar los ésteres o éteres mencionados anteriormente, se puede hacer mencionar a propilenglicol, glicerol, neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano, poligliceroles y especialmente poliglicerol-2, poliglicerol-3 y poliglicerol-10; eritritol, dipentaeritritol, pentaeritritol, bis(trimetilolpropano), fitantriol, sacarosa, glucosa, metilglucosa, sorbitol, fructosa, xilosa, manitol o glucosamina; y también dímeros de diol obtenidos especialmente de dímeros de ácido graso, especialmente dioles C32-C38 y especialmente C36 ramificados alifáticos y/o alicíclicos, tales como los definidos en el artículo Hofer et al., European Coating Journal (March 2000), páginas 26-37; y mezclas de estos.

Entre los monoalcoholes que se pueden usar para preparar los ésteres o éteres mencionados anteriormente, se pueden mencionar los alcoholes C3-C50 lineales o ramificados, preferiblemente ramificados, y especialmente 2-etilhexanol, octanol y alcohol isostearílico, y mezclas de estos.

Entre los ácidos carboxílicos que se pueden usar para preparar los ésteres o éteres mencionados anteriormente, se pueden mencionar monoácidos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que contienen 6 a 50 átomos de carbono y diácidos que contienen 3 a 12 átomos de carbono, entre los cuales se pueden mencionar ácido octilneodecanoico, ácido hexildecanoico, ácido etilhexanoico, ácido isostearico, ácido nonanoico, ácido isononanoico, ácido araquídico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido oxálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido cáprico, ácido hexanodioico y ácido decanoico, y mezclas de estos.

Entre los ácidos carboxílicos hidroxilados que se puede usar para preparar los ésteres o éteres mencionados anteriormente, se pueden mencionar ácidos monohidroxilados o polihidroxilados, preferiblemente, ácidos monohidroxilados, que contienen, por ejemplo, 4 a 28 átomos de carbono, y especialmente ácido 12-hidroxiesteárico, ácido ricinoleico, ácido málico, ácido láctico y ácido cítrico; y mezclas de estos.

Por lo tanto, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular en la presente invención se puede elegir, solo o como una mezcla, de:

- ésteres de pentaeritritol parciales y, especialmente, adipato de pentaeritritilo, caprato de pentaeritritilo, succinato de pentaeritritilo, tetraisononanoato de pentaeritritilo, triisononanoato de pentaeritritilo, tetraisoestearato de pentaeritritilo, tetrakis(2-decil)tetradecanoato de pentaeritritilo, tetrakis(etil)hexanoato de pentaeritritilo y tetrakis(octil)dodecanoato de pentaeritritilo;
- diésteres, triésteres, tetraésteres o pentaésteres de dipentaeritritol y, especialmente, pentaisononanoato de dipentaeritritilo, pentaisoestearato de dipentaeritritilo, tetraisoestearato de dipentaeritritilo y tris(polihidroxiestearato) de dipentaeritritilo;
- monoésteres y diésteres de trimetilolpropano, por ejemplo, monoisoestearato de trimetilolpropano, diisoestearato de trimetilolpropano, mono-2-etilhexanoato de trimetilolpropano y bis(2-etilhexanoato) de trimetilolpropano;
  - monoésteres, diésteres y triésteres de (bis)trimetilolpropano, por ejemplo, diisoestearato de (bis)trimetilolpropano, triisoestearato de (bis)trimetilolpropano y trietilhexanoato de (bis)trimetilolpropano:
  - monoésteres o poliésteres parciales de glicerol o de poligliceroles, y especialmente:
    - diisoestearato de glicerilo y diisononanoato de glicerilo;
    - monoésteres, diésteres y triésteres de poliglicerol-2; por ejemplo, con ácido isoesteárico, ácido 2etilhexanoico y/o ácido isononanoico; y especialmente isoestearato de poligliceril-2; diisoestearato de poligliceril-2; triisoestearato de poligliceril-2; nonanoato de poligliceril-2;
  - monoésteres, diésteres, triésteres o tetraésteres de poliglicerol-3; por ejemplo, con ácido isoesteárico, ácido
     2-etilhexanoico y/o ácido isononanoico; y especialmente isoestearato de poligliceril-3; diisoestearato de poligliceril-3; ronanoato de poligliceril-3; nonanoato de poligliceril-3;

- ésteres de poliglicerol-10 parciales y, en particular, nonaisoestearato de poligliceril-10; nonanoato de poligliceril-10; isoestearato de poligliceril-10; diisoestearato de poligliceril-10; triisoestearato de poligliceril-10;
- monoésteres de propilenglicol, por ejemplo, monoisoestearato de propilenglicol, neopentanoato de propilenglicol o monooctanoato de propilenglicol;
  - monoésteres de dímero de diol, por ejemplo, dilinoleato de dímero de isoestearilo y dilinoleato de dímero de octildodecilo:
  - éteres de glicerol, tales como éter de oleil poligliceril-2, éter de cetil poligliceril-3, éter de decil tetradecil poligliceril-3 y éter de estearil poligliceril-2;
- 10 ésteres entre un ácido monocarboxílico, dicarboxílico o tricarboxílico hidroxilado y monoalcoholes, y en particular:
  - ésteres, especialmente monoésteres, de ácido 12-hidroxiesteárico; tales como hidroxiestearato de octilo y hidroxiestearato de 2-octildodecilo; también se pueden mencionar los correspondientes polihidroxiestearatos oligoméricos, especialmente con un grado de polimerización de 1 a 10, que contienen al menos un OH residual:
  - ésteres de ácido láctico, especialmente lactatos de alquilo C4-40, tales como lactato de 2-etilohexilo, lactato de diisoestearilo, lactato de isoestearilo, lactato de isononilo y lactato de 2-octildodecilo;
    - ésteres de ácido málico, y especialmente malatos de alquilo C4-40, malato de bis(2-etil)hexilo, malato de diisoestearilo y malato de bis(2-octil)dodecilo;
  - ésteres de ácido cítrico y, especialmente, citrato de alquilo C4-40, tal como citrato de triisoestearilo, citrato de triisocetil, citrato de triisoaraquidilo;
  - (iii) aceites naturales hidroxilados, aceites naturales y aceites vegetales modificados, y especialmente:
  - ésteres de triglicerilo que cargan uno o más OH;

5

15

20

25

30

- aceite de ricino hidrogenado o no hidrogenado, y también derivados de estos, derivados especialmente de la transesterificación del aceite de ricino; por ejemplo, los productos Polycin M-365 o Polycin 2525 comercializados por Vertellus:
- aceites epoxidizados modificados, la modificación consiste en abrir la función epoxi para obtener un diol, y especialmente aceite de semilla de soja modificado hidroxilado; aceites de semilla de soja hidroxilados (directamente hidroxilado o epoxidizado de antemano); y especialmente los aceites Agrol 2.0, Agrol 3.0 y Agrol 7.0 comercializados por Bio-Based Technologies, LLC; el aceite Soyol R2-052 de la compañía Urethane Soy System; los aceites Renuva comercializados por Dow Chemical; los aceites BioH Polyol 210 y 500 comercializados por Cargill.

Según una primera realización particularmente preferida, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular en el contexto de la presente invención se elige de alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono, que comprenden uno o más OH; opcionalmente que comprenden uno o más NH<sub>2</sub>, tales como:

- monoalcoholes C6-C50, especialmente C6-C32 y en particular C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente alcohol isostearílico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitoílico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildecanol, 2-octildecanol, 2-octildecanol, 2-octiltetradecanol, 2-deciltetradecanol y 2-dodecilhexadecanol, y especialmente los alcoholes comercializados con el nombre Jarcol por la compañía Jarchem Industries, tales como Jarcol I-12, Jarcol I-16, Jarcol I-20 y Jarcol I-24;
- dioles C6-C50, especialmente C6-C40 y, en particular, C8-C38, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente dioles C32-36 ramificados y, en particular, el producto comercial Pripol 2033 de Uniqema;
  - trioles C6-C50, especialmente C6-C32 y en particular C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente fitantriol.
- Según esta primera realización preferida, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular en el contexto de la presente invención se elige preferiblemente de monoalcoholes C6-C50, especialmente C6-C32 y en particular C8-C28, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y especialmente alcohol isostearílico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitoílico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildodecanol, 2-octildodecanol, 2-octiltetradecanol, 2-deciltetra-decanol y 2-dodecilhexadecanol, y especialmente los alcoholes comercializados con el nombre Jarcol por la compañía Jarchem Industries, tales como Jarcol I-12, Jarcol I-16, Jarcol I-20 y Jarcol I-24.

Según un modo preferido, se usarán los alcoholes comercializados con el nombre Jarcol I-24.

Según una segunda realización particularmente preferida, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular en el contexto de la presente invención se elige de ésteres entre un ácido mono, di o tricarboxílico hidroxilado y monoalcoholes, y en particular:

- 5 ésteres, especialmente monoésteres, de ácido 12-hidroxiesteárico; tales como hidroxiestearato de octilo y hidroxiestearato de 2-octildodecilo; también se pueden mencionar los correspondientes polihidroxiestearatos oligoméricos, especialmente con un grado de polimerización de 1 a 10, que contienen al menos un OH residual;
  - ésteres de ácido láctico, especialmente lactatos de alquilo C4-40, tales como lactato de 2-etilohexilo, lactato de diisoestearilo, lactato de isoestearilo, lactato de is
- ésteres de ácido málico, y especialmente malatos de alquilo C4-40, malato de bis(2-etil)hexilo, malato de diisoestearilo y malato de bis(2-octil)dodecilo;
  - ésteres de ácido cítrico y, especialmente, citrato de alquilo C4-40, tal como citrato de triisoestearilo, citrato de triisoestearilo;
- Según esta segunda realización preferida, el aceite que se puede usar en el contexto de la presente invención se elige preferiblemente de ésteres entre un ácido dicarboxílico hidroxilado y monoalcoholes, y en particular de ácido málico, y especialmente malatos de alquilo C4-40, tales como malato de bis(2-etil)hexilo, malato de diisoestearilo y malato de bis(2-octil)dodecilo.
  - En particular, cuando se usan aceites brillantes, se pueden usar los siguientes aceites brillantes, para los cuales se indica el índice de refracción a 25 °C entre paréntesis: diisoestearato de poligliceril-3 (1,472), fitantriol (1,467), aceite de ricino (1,475), 2-octildodecanol (1,46), alcohol oleílico (1,461), hidroxiestearato de octilo (1,46), isoestearato de poligliceril-2 (1,468), diisoestearato de poligliceril-2 (1,464), malato de diisoestearilo (1,462), 2-butiloctanol, 2-hexildecanol (1,45), 2-deciltetradecanol (1,457) y también mezclas de estos.
  - Preferiblemente, los aceites que se pueden usar en la presente invención se eligen de 2-octildodecanol, malato de disoestearilo, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-deciltetradecanol; aceite de ricino hidrogenado o no hidrogenado, y también derivados de estos; aceite de semilla de soja modificado hidroxilado, y mezclas de estos.

#### Grupo de unión

20

25

40

El grupo de unión que se puede usar para formar el compuesto supramolecular carga al menos un grupo reactivo, especialmente isocianato, capaz de hacer reacción con las funciones reactivas, especialmente OH, del aceite, para formar un enlace covalente, especialmente de tipo uretano, entre el dicho aceite y el dicho grupo de unión.

- Preferiblemente, el grupo de unión que se puede usar para formar el compuesto supramolecular de las composiciones según la invención carga al menos un grupo reactivo, especialmente isocianato.
  - El dicho grupo de unión es capaz de establecer enlaces H con uno o más grupos de unión colaboradores, de naturaleza química idéntica o diferente, cada apareamiento de grupo de unión implica al menos 3 enlaces H (hidrógeno), preferiblemente al menos 4 enlaces H y preferencialmente 4 enlaces H.
- A los efectos de la invención, el término «grupo de unión» significa cualquier grupo funcional que comprende grupos que son donantes o aceptores de enlace H, y que son capaces de establecer al menos 3 enlaces H, preferiblemente al menos 4 enlaces H, preferencialmente 4 enlaces H, con un grupo de unión colaborador idéntico o diferente.
  - A los efectos de la invención, el término «grupo de unión colaborador» significa cualquier grupo de unión que puede establecer enlaces H con uno o más grupos de unión del mismo o de otro polímero según la invención. Los grupos de unión pueden ser de naturaleza química idéntica o diferente. Si son idénticos, entonces pueden establecer enlaces H entre ellos y se denominan grupos de unión autocomplementarios. Si son diferentes, se eligen de manera que sean complementarios con respecto a las interacciones de H.
  - El dicho grupo de unión, que carga grupos isocianato, por lo tanto, puede representarse esquemáticamente como (G)-(NCO)<sub>p</sub>, p es un número entero distinto de cero, preferiblemente igual a 1 o 2.
- 45 Además, el grupo de unión comprende al menos una unidad monovalente de fórmula (I) y/o al menos una unidad divalente de fórmula (II), según se definen a continuación:

en la que:

5

- R1 y R3, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical basado en carbono divalente elegido de (i) un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{32}$  lineal o ramificado, (ii) un grupo cicloalquilo  $C_4$ - $C_{16}$  y (iii) un grupo arilo  $C_4$ - $C_{16}$ ; que comprende opcionalmente 1 a 8 heteroátomos elegidos de O, N, S, F, Si y P; y/u opcionalmente sustituido con una función de éster o amida o con un radical alquilo  $C_1$ - $C_{12}$ ; o una mezcla de estos grupos;
- R2 representa un átomo de hidrógeno o un radical basado en carbono y especialmente basado en hidrocarburo (alquilo) C1-C32 lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, opcionalmente aromático, que puede comprender uno o más heteroátomos elegidos de O, N, S, F, Si y P.
- 10 Preferiblemente, el grupo de unión comprende, además, al menos una unidad monovalente de fórmula (I).

El radical R1 puede ser especialmente:

- un grupo alquileno C2-C12 divalente, lineal o ramificado, especialmente un grupo 1,2-etileno, 1,6-hexileno, 1,4-butileno, 1,6-(2,4,4-trimetilhexileno), 1,4-(4-metilpentileno), 1,5-(5-metilhexileno), 1,6-(6-metilheptileno), 1,5-(2,2,5-trimetilhexileno) o 1,7-(3,7-dimetiloctileno);
- un grupo cicloalquileno o arileno C4-C12 divalente, elegido especialmente entre los siguientes radicales: isoforona-, tolileno, 2-metil-1,3-fenileno, 4-metil-1,3-fenileno; 4,4'-metilenobisciclohexileno; 4,4-bisfenilenometileno; o de estructura:

$$^{*}$$
— $CH_{2}$ — $CH_{2}$ — $CH_{2}$ — $CH_{2}$ — $^{*}$ 

El término «-isoforona-» significa el radical divalente que tiene la estructura:

20

Preferencialmente, R1 representa -isoforona-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- o 4,4'-metilenobisciclohexileno.

El radical R2 puede ser especialmente H o:

- un grupo alquilo  $C_1\text{-}C_{32}$ , en particular  $C_1\text{-}C_{16}$  o incluso  $C_1\text{-}C_{10}$ ;
- un grupo cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>;
- un grupo arilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>;
  - un grupo  $(C_4-C_{12})$ aril $(C_1-C_{18})$ alquilo;
  - un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
  - un grupo arilalcoxi, en particular un grupo aril(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi;
  - un heterociclo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>;

o una combinación de estos radicales, que opcionalmente se puede sustituir con una función amino, éster y/o hidroxilo.

Preferiblemente, R2 representa H, CH<sub>3</sub>, etilo,  $C_{13}H_{27}$ ,  $C_7H_{15}$ , fenilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, terc-butilo, n-propilo o  $-CH(C_2H_5)(C_4H_9)$ .

Preferiblemente, R3 representa un radical divalente -R'3-O-C(O)-NH-R'4- en el que R'3 y R'4, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical basado en carbono divalente elegido de un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>, un grupo cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> y un grupo arilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> lineal o ramificado; o una mezcla de estos.

En particular, R'3 y R'4 pueden representar metileno, 1,2-etileno, 1,6-hexileno, 1,4-butileno, 1,6-(2,4,4-trimetilhexileno), 1,4-(4-metilpentileno), 1,5-(5-metilhexileno); 1,6-(6-metilheptileno); 1,5-(2,2,5-trimetilhexileno), 1,7-(3,7-dimetiloctileno); 4,4'-metilenobisciclohexileno; 2-metil-1,3-fenileno; 4-metil-1,3-fenileno; 4,4'-bisfenilenometileno; 1,2-tolileno, 1,4-tolileno, 2,4-tolileno, 2,6-tolileno; 1,5-naftileno; tetrametilxilileno; isoforona.

Lo más particularmente, R'3 puede representar un alquileno C1-C4, especialmente 1,2-etileno. Preferiblemente, R'4 puede representar el radical divalente derivado de isoforona.

Lo más particularmente, R3 puede tener la estructura:

10

15

20

En un modo particularmente preferido, los siguiente puede aplicarse en la fórmula (I):

-  $R_1$  = -isoforona-,  $R_2$  = metilo, que proporciona la unidad de fórmula:

$$\begin{array}{c|c} & H_3C & CH_3 \\ & H & H \\ & H_3C \\ & NH & O \\ & CH_3 \end{array}$$

-  $R_1$  = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, R2 = metilo, que proporciona la unidad de fórmula:

-  $R_1$  = -( $CH_2$ )<sub>6</sub>-,  $R_2$  = isopropilo, que proporciona la unidad de fórmula:

- R<sub>1</sub> = 4,4'-metilenobisciclohexileno y R2 = metilo, que proporciona la unidad de fórmula:

En un modo particularmente preferido, en la fórmula (II), R1 representa el radical -isoforona-, R2 = metilo y R3 = - $(CH_2)_2OCO$ -NH-isoforona-, que proporciona la unidad divalente de fórmula:

5 Los grupos de unión que cargan solo una función isocianato pueden tener la fórmula:

en la que R1 y R2 son según se definieron anteriormente; y en particular:

- R1 representa -isoforona-, - $(CH_2)_6$ -, - $CH_2CH(CH_3)$ - $CH_2$ - $C(CH_3)_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ , 4,4'- metilenobisciclohexileno o 2-metil-1,3-fenileno; y/o
- R2 representa H,  $CH_3$ , etilo,  $C_{13}H_{27}$ ,  $C_7H_{15}$ , fenilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, terc-butilo, n-propilo o  $CH(C_2H_5)(C_4H_9)$ .

Preferiblemente, los grupos de unión se pueden elegir de los siguientes grupos:

Los grupos de unión que cargan dos funciones isocianato pueden tener la fórmula:

en la que R1, R2 y R3 son según se definieron anteriormente; y en particular:

- 5 R1 representa -isoforona-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, 4,4'- metilenobisciclohexileno o 2-metil-1,3-fenileno; y/o
  - R2 representa H, CH<sub>3</sub>, etilo,  $C_{13}H_{27}$ ,  $C_{7}H_{15}$ , fenilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, terc-butilo, n-propilo o  $CH(C_2H_5)(C_4H_9)$ ; y/o
- R3 representa un radical divalente -R'3-O-C(O)-NH-R'4- en el que R'3 y R'4, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical basado en carbono divalente elegido de un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, un grupo cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> y un grupo arilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado; o una mezcla de estos; y especialmente R'3 representa un alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, especialmente 1,2-etileno, y R'4 representa el radical divalente derivado de isoforona.

Un grupo de unión que es lo más particularmente preferido es el que tiene la fórmula:

Según una realización particular de la invención, los grupos de unión se pueden acoplar al aceite mediante funcionalización del grupo de unión con un isocianato.

Según otra realización, es posible llevar a cabo la reacción inversa mediante prefuncionalización del aceite con un diisocianato.

Según se mencionó anteriormente (primer modo), el compuesto supramolecular, por lo tanto, puede resultar de la reacción química entre un aceite (HB)-(OH)<sub>m</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> y un grupo de unión (G)-(NCO)<sub>p</sub>. Preferiblemente, el aceite comprende solo funciones de hidroxilo y el grupo de unión comprende 1 o 2 funciones de isocianato, lo que conduce a las siguientes reacciones:

$$(HB)$$
- $(OH)_m$  +  $OCN$ - $(G)$ - $NCO$   $\rightarrow$   $(HB)$ - $OC(O)NH$ - $(G)$ - $NHC(O)$ - $(HB)$ 
 $(HB)$ - $(OH)_m$  +  $(G)$ - $NCO$   $\rightarrow$   $(HB)$ - $OC(O)NH$ - $(G)$ 

25 con m = número entero mayor o igual a 1.

Preferiblemente, el grado en que se injertan los OH libres del aceite es entre 1 % y 100 %, especialmente entre 20 % y 99 % y todavía mejor entre 50 % y 95 %; preferiblemente, este grado es 100 % (todos los OH libres se funcionalizan con un grupo de unión), especialmente cuando el aceite inicialmente comprende solo una función de OH.

- 5 El compuesto supramolecular puede prepararse a través de procesos normalmente usados por los expertos en la técnica para formar un enlace de uretano, entre las funciones de OH libres del aceite y las funciones de isocianato cargadas por el grupo de unión. A modo de ilustración, un proceso de preparación general consiste en:
  - garantizar que el aceite que se va a funcionalizar no comprende ninguna agua residual,
- calentar el aceite que comprende al menos una función reactiva, especialmente OH, hasta una temperatura que 10 puede estar entre 60 °C y 140 °C;
  - agregar el grupo de unión que carga las funciones reactivas, especialmente isocianato;
  - opcionalmente agitar la mezcla, en una atmósfera controlada, a una temperatura de aproximadamente 100-130 °C; durante 1 a 24 horas:
- monitorizar mediante espectroscopía infrarroja la desaparición de la banda característica para isocianatos (entre 2500 y 2800 cm<sup>-1</sup>) para detener la reacción en la desaparición total del pico y luego dejar que el producto final se enfríe hasta temperatura ambiente.

La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, especialmente metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, tolueno o acetato de butilo; la reacción también se puede llevar a cabo sin disolvente, en cuyo caso el aceite puede servir como disolvente.

También se puede agregar un catalizador convencional para formar un enlace de uretano. Un ejemplo que se puede mencionar es dilaurato de dibutilestaño.

Finalmente, el compuesto supramolecular se puede lavar y secar, o incluso purificar, según el conocimiento general de un experto en la técnica.

Según una segunda realización, la reacción puede incluir las siguientes etapas:

(i) funcionalización del aceite con un diisocianato según el esquema de reacción:

(HB)-OH (1 eq.) + NCO-X-NCO (1 eq.) 
$$\rightarrow$$
 (HB)-OC(O)-NH-X-NCO

y a continuación

(iia) reacción con 6-metilisocitosina:

30 o

25

(iib) o reacción con 5-hidroxietil-6-metilisocitosina:

$$(HB)\text{-O-C(O)-N-X-NCO} + \bigvee_{NH_2} \bigvee_{N} \bigvee_{O} \bigvee_{N} \bigvee_{N} \bigvee_{N} \bigvee_{N} \bigvee_{N} \bigvee_{N} \bigvee_{O} \bigvee_{O} \bigvee_{N} \bigvee_{N}$$

Una ilustración de tal reacción se proporciona en Folmer et al., Adv. Mater., 12, 874-78 (2000).

Los compuestos supramoleculares de las composiciones según la invención pueden corresponder especialmente a las siguientes estructuras:

- octildodecanol funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:

#### 5 o de estructura

- malato de diisoestearilo funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:

#### o de estructura

10

- aceite de ricino funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:

o de estructura

- 2-hexildodecanol funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:

o de estructura

- 2-deciltetradecanol funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:

o de estructura

5

Se ha hallado que el uso de los compuestos según la invención pueden conducir, después de la aplicación de la composición a los materiales queratinosos, a la formación de un polímero supramolecular en forma de una red físicamente reticulada, especialmente por medio de enlaces de hidrógeno, que está generalmente en forma de una película y que tiene muy buena resistencia mecánica.

10

A los efectos de la invención, el término «polímero supramolecular» significa una cadena o red polimérica formada a partir del ensamblaje de compuestos supramoleculares no poliméricos con al menos un otro compuesto supramolecular no polimérico idéntico o diferente, cada ensamblaje comprende al menos un par de grupos de unión apareados idénticos o diferentes.

15

A los efectos de la invención, el término «par de grupos de unión apareados» significa dos grupos de unión, cada uno de los cuales puede estar cargado opcionalmente por el mismo compuesto supramolecular, los dos grupos se conectan entre sí a través de 4 enlaces de H.

Por lo tanto, el polímero supramolecular tendrá puntos de reticulación física proporcionados por los enlaces de H entre estos pares de grupos de unión. La reticulación física garantizará el mantenimiento y la persistencia del efecto cosmético de manera similar a la reticulación química, mientras que el mismo tiempo permite la reversibilidad, es decir, la posibilidad de retirar totalmente el depósito.

20

Preferiblemente, el compuesto supramolecular según la invención tiene una viscosidad, medida a 125 °C, de entre 30 y 6000 mPa.s, especialmente entre 150 y 4000 mPa.s, o incluso entre 500 y 3500 mPa.s y todavía mejor entre 750 y 3000 mPa.s.

25

La masa molecular promedio en número (Mn) del compuesto supramolecular de acuerdo con la invención está preferiblemente entre 180 y 8000, preferiblemente de 200 a 6000, o incluso de 300 a 4000, todavía mejor de 400 a 3000 y preferencialmente de 500 a 1500.

30

El compuesto supramolecular según la invención es ventajosamente soluble en los medios oleosos cosméticos usados habitualmente, especialmente en aceites vegetales, alcanos C6-C32, ésteres grasos C8-C32, ésteres cortos C2-C7, alcoholes grasos C8-C32, y más particularmente en medios que comprenden al menos isododecano, Parleam, isononanoato de isononilo, octildodecanol, un benzoato de alquilo C12-C15, acetato de butilo o acetato de etilo, solos o como una mezcla.

El término «soluble» significa que el compuesto formar una disolución transparente en al menos un disolvente elegido de isododecano, Parleam, isononanoato de isononilo, octildodecanol, un benzoato de alquilo C12-C15, acetato de butilo o acetato de etilo, en una proporción de al menos 50 % en peso, a 25 °C.

Los compuestos supramoleculares según la invención se pueden usar ventajosamente en una composición cosmética, que comprende, además, un medio cosméticamente aceptable, es decir, un medio que es compatible con materiales gueratinosos tales como la piel del rostro o cuerpo, las pestañas, las cejas, los labios y las uñas.

Según un modo particular, la composición según la invención tiene un contenido de compuesto supramolecular (como material de partida) de entre 5 % y 95 % en peso, preferiblemente, entre 10 % y 95 % en peso y, todavía mejor, preferiblemente, entre 20 % y 90 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Preferiblemente, la composición según la invención tiene un contenido de compuesto supramolecular de entre 4 % y 20 % en peso de material activo, preferiblemente, entre 6 % y 15 % en peso de material activo y, todavía mejor, preferiblemente, entre 8 % y 13 % en peso de material activo, con respecto al peso total de la composición. Específicamente, el solicitante ha observado que estos contenidos de compuesto supramolecular en la composición de la invención corresponden al mejor arreglo entre permanencia deseada/efecto no pegajoso.

Como ejemplos de compuestos supramoleculares que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden mencionar los siguientes compuestos:

Compuesto 1: Octildodecanol funcionalizado con ureidopirimidona

5

10

15

20

25

30

35

Se disuelven 70 g de diisocianato de ureidopirimidona en metiltetrahidrofurano, en argón. Se agregan 80,3 g de octildodecanol en 100 ml de diclorometano, en argón, y posteriormente se agregan 15 microlitros de dilaurato de dibutilestaño (catalizador). La mezcla de reacción se somete a reflujo hasta que el pico de isocianato (2250-2265 cm<sup>-1</sup>) haya desaparecido en la espectrometría IR.

El exceso de octildodecanol se retira mediante lavado sucesivo del medio de reacción con metanol y posteriormente tres extracciones y secado sobre MgSO<sub>4</sub>. Después de la evaporación de la fase orgánica, se obtienen 103 g de un polvo amarillo pálido, caracterizado mediante 1H NMR (estructura conforme).

Este polvo se puede transportar en isododecano, por ejemplo, a una concentración de 10 % en peso; esta concentración puede ser de especialmente hasta 60 % en peso en isododecano, que a continuación conduce a una disolución que es viscosa, pero todavía manipulable. Por lo tanto, se halla que, mediante la funcionalización con una ureidopirimidona, el aceite cambia de un líquido a un sólido, que se puede transportar en isododecano a concentraciones superiores a 30 %.

Cuando se aplica una disolución que comprende 50 % en peso de compuesto en isododecano, después de retirar el disolvente mediante evaporación, se obtiene una película transparente brillante, que exhibe buena adhesión mediante fragmentación y baja resistencia a la fricción.

Compuesto 2: Malato de diisoestearilo funcionalizado con una ureidopirimidona

Se secan 15 g (0,0234 mol) de malato de diisoestearilo a presión reducida a 80 °C durante 4 horas. Se agregan 7,21 g (0,0117 mol) de diisocianato de ureidopirimidona disueltos en 60 ml de metiltetrahidrofurano, y 12 µl del catalizador dilaurato de dibutilestaño. La mezcla se calienta a 95 °C, en argón, durante 26 horas (desaparición de la banda característica de isocianatos en la espectroscopía IR). Se agregan 20 ml de metiltetrahidrofurano a la mezcla de reacción y la mezcla resultante a continuación se filtra a través de Celite. Después de retirar por evaporación el disolvente y secar a presión reducida, se obtiene un sólido amarillo pálido.

Compuesto 3: Aceite de ricino funcionalizado con una ureidopirimidona

40 Se secan 15 g de aceite de ricino (0,016 mol) a presión reducida a 80 °C durante 4 horas. Se agrega una disolución de 4,9 g de diisocianato de ureidopirimidona (0,008 mol) en 60 ml de metiltetrahidrofurano, y 12 μl del catalizador dilaurato de dibutilestaño. La mezcla se calienta a 90 °C durante 19 horas (desaparición total de la banda

característica de isocianatos en la espectroscopía IR). Al finalizar la reacción, el disolvente se retira por evaporación y el producto resultante se seca a presión reducida a 35 °C durante toda la noche.

Se obtiene una goma sólida amarilla pálida.

5

10

15

20

Compuesto 4 (comparativo con el Ejemplo 1): Octildodecanol funcionalizado con isoforona

OH+
OCN
NCO
ON
H

Se secan 10 g de octildodecanol a presión reducida a 80 °C durante 2 horas, posteriormente se agregan 3,72 g de diisocianato de isoforona y 25 microlitros del catalizador dilaurato de dibutilestaño. La mezcla se calienta a 95 °C en argón. La desaparición del isocianato se monitoriza mediante espectroscopía IR (desaparición de la banda entre 2250 y 2265 cm<sup>-1</sup>, después de calentamiento durante 12 horas).

Se obtiene un aceite viscoso que no forma un material cohesivo.

Compuesto 5 (comparativo con el Ejemplo 2): Malato de diisoestearilo funcionalizado con isoforona

Se secan 10 g (0,0159 mol) de malato de diisoestearilo a presión reducida a 80 °C durante 3 horas. Se agregan 1,77 g (0,079 mol) de diisocianato de isoforona y 2,5 µl de catalizador (dilaurato de dibutilestaño) en argón, y la mezcla de reacción se calienta a 95 °C durante 16 horas. Durante la reacción, aumenta la viscosidad del medio de reacción. La reacción se detiene después de la desaparición del pico característico para los isocianatos en la espectroscopía IR.

Compuesto 6 (comparativo con el Ejemplo 3): Aceite de ricino funcionalizado con isoforona

Se secan 15 g (0,016 mol) de aceite de ricino a presión reducida a 80 °C durante 6 horas. Se agregan 1,78 g (0,008 mol) de diisocianato de isoforona y 12 µl de catalizador dilaurato de dibutilestaño y la mezcla se calienta a 90 °C durante 16 horas. La reacción se detiene después de la desaparición del pico característico para los isocianatos en la espectroscopía IR.

# Ejemplo 7

Los compuestos preparados en los Ejemplos 1 a 6 se observan, visualmente y se palpan, y los resultados se resumen en la siguiente tabla:

	Aspecto físico del compuesto	El aspecto de la película * Índice de refracción** (índice de refracción del aceite no funcionalizado)
Compuesto 1	Sólido amarillo	Película pegajosa brillante, que no se deshumidifica; depósito uniforme. Sin transferencia a los dedos. 1,488 (1,46)
Compuesto 4 (comparativo):	Aceite viscoso transparente	Película que se deshumidifica; depósito no uniforme. Se transfiere a los dedos. 1,474 (1,46)
Compuesto 2	Sólido amarillo	Película moderadamente pegajosa, brillante, que no se deshumidifica; depósito uniforme. Sin transferencia a los dedos. 1,478 (1,462)

	Aspecto físico del compuesto	El aspecto de la película * Índice de refracción** (índice de refracción del aceite no funcionalizado)
Compuesto 5 (comparativo)	Aceite viscoso transparente	Película pegajosa brillante que se deshumidifica; depósito no uniforme. Sin transferencia a los dedos. 1,4598 (1,462)
Compuesto 3	Sólido amarillo (goma sólida)	Película ligeramente pegajosa, brillante; comportamiento de un sólido frágil que no se deshumidifica; depósito uniforme. Sin transferencia a los dedos. 1,4852 (1,48)
Compuesto 6 (comparativo)	Aceite viscoso transparente	Película muy pegajosa, brillante, que se deshumidifica; depósito no uniforme. Se transfiere a los dedos. 1,4813 (1,48)

<sup>\*</sup> Las películas se forman a partir de una disolución que contiene 40 % en peso del compuesto, en isododecano para los Ejemplos 1-2 y 4-5, o en tetrahidrofurano para los compuestos 3 y 6.

\*\* Para las mediciones del índice de refracción, todas las películas se forman a partir de una disolución que contiene 40 % en peso del compuesto en tetrahidrofurano; el índice de refracción se mide después de retirar por evaporación el disolvente.

El término «película que no se deshumidifica» significa que, después del depósito y la evaporación del disolvente, se obtiene una película «verdadera», continua, uniforme.

El término «película que se deshumidifica» significa que, después del depósito y la evaporación del disolvente, se obtiene una película «con huecos», discontinua, no uniforme.

10

Se lleva a cabo una prueba de tribometría en estos depósitos/películas: las películas se forman a partir de una disolución a 40 % en peso en tetrahidrofurano, mediante depósito sobre un elastómero de nitrilo y posteriormente secado durante 24 horas a 25 °C.

Las pruebas se llevan a cabo usando un tribómetro CSEM y equipado con una bola de 6 mm de diámetro. Esta bola, sometida a una carga de 0,15 N, se frota repetidamente sobre una película (10 a 20 µm de espesor). La velocidad de rotación del disco se fija a 6,3 cm/s, que corresponde a una frecuencia de una revolución por segundo. La prueba se termina cuando el desgaste se ha completado o se detiene después de 1000 revoluciones de estrés.

		Observaciones
Compuesto 1		La película permanece incambiada (uniforme) durante 300 revoluciones (sin desgaste ni fragilidad); por lo tanto, el material es cohesivo; comportamiento de un sólido.
Compuesto (comparativo):	4	No se pudo medir: el material no tiene cohesión y se comporta como un aceite.
Compuesto 2		La película permanece incambiada (uniforme) durante 1000 revoluciones (sin desgaste ni fragilidad); por lo tanto, el material es cohesivo y no se desgasta.
Compuesto (comparativo)	5	El material se comporta como un aceite, con un efecto mantecoso cuando se somete a la prueba de desgaste.
Ejemplo 3		La película es moderadamente frágil, pero permanece incambiada durante 10 revoluciones; después de 10 revoluciones, el desgaste es más pronunciado; esto refleja el comportamiento de un sólido.
Compuesto	6	No se pudo medir porque no se formó una película inicialmente:

	Observaciones
(comparativo)	comportamiento de un aceite

Por lo tanto, se halló que no hay reducción en el índice de refracción después de la funcionalización. El aceite mantiene su naturaleza brillante, incluso cuando está funcionalizado. También se halló que la funcionalización con ureidopirimidonas conduce a películas que son más o menos pegajosas, pero que no se transfieren a los dedos, a diferencia de las películas comparativas.

Además, y principalmente, en el caso de los aceites funcionalizados con isoforona (comparativos), las películas se deshumidifican y no forman un depósito uniforme. En cambio, las películas obtenidas con los compuestos según la invención no se deshumidifican y son uniformes y cohesivas. Los resultados de la tribometría confirman las propiedades de cohesión obtenidas con los compuestos de la invención.

La funcionalización con ureidopirimidonas conduce, por lo tanto, a materiales que son suficientemente cohesivos para poder garantizar la permanencia del depósito, que, incidentalmente, es brillante, superior a la permanencia de la técnica anterior (isoforona).

En resumen, el brillo se mantiene, la cohesión del depósito se mejora y, por lo tanto, la permanencia se mejora.

Compuesto 8: Malato de diisoestearilo funcionalizado con una ureidopirimidona

#### 15 Protocolo de preparación

5

20

25

30

35

40

Preparación del aceite supramolecular: Malato de diisoestearilo funcionalizado con una ureidopirimidona Se agregaron 150 g de malato de diisoestearilo durante 1 hora 20 minutos a 50 °C a una disolución de 57,4 g de diisocianato de isoforona y 38,18 g de isocitosina de metilo, en presencia del catalizador dilaurato de dibutilestaño, con control de la exotermicidad y en atmósfera inerte. Se continuó con la agitación durante 55 minutos a 50 °C después de la adición, y a continuación se agregaron 50 ml de carbonato de propileno. La temperatura del medio de reacción se elevó hasta 140 °C con un tiempo de contacto de 2 horas, con agitación. La temperatura del medio de reacción a continuación se redujo hasta 70 °C, el medio se neutralizó mediante la adición de 30 ml de etanol y se continuó con la agitación durante 1 hora.

Después de agregar 780 ml de acetato de etilo, el medio se filtró a través de Celite. Después de retirar por evaporación el acetato de etilo, se agregaron 400 ml de ciclohexano al medio de reacción y la mezcla se lavó dos veces con una mezcla de H<sub>2</sub>O/EtOH (2v/1v) saturada con NaCl. La fase orgánica a continuación se dividió con isododecano, hasta un líquido viscoso, correspondiente a la molécula deseada en un contenido de sólidos de 50 %. A los efectos de la formulación, este extracto seco se puede modificar opcionalmente mediante la adición de isododecano al medio.

#### Compuesto 9: 2-Hexildecanol funcionalizado con ureidopirimidona

Se calientan 126,4 g de 2-hexildecanol a 60 °C, a presión reducida, durante 2 horas para secarlos. Después de 2 horas, el aceite se deja enfriar hasta alcanzar 20 °C en argón, y después se agrega lentamente, en 5 horas, a una mezcla de 116 g de diisocianato de isoforona y 55 mg de catalizador DBTL a 50 °C. Al finalizar la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se lleva hasta 110 °C, y a continuación se agregan 90 ml de carbonato de propileno y 78,4 g de 6-metilisocitosina, que produce una suspensión blanca homogénea. Se continúa con la agitación a 110 °C durante 2 horas, y la desaparición del isocianato se monitoriza mediante espectroscopía infrarroja. Se observa la desaparición del pico a 2250 cm<sup>-1</sup>. En paralelo, la desaparición de la amina que surge de la isocitosina se monitoriza por medio de un ensayo de amina. Al finalizar la reacción, se agregan 500 g de isododecano, a 100 °C, y se obtiene una disolución amarilla pálida ligeramente turbia. Se agregan 300 ml de etanol y se continúa agitando durante 2 horas. Después de filtrar a través de Celite, la mezcla de reacción se divide con isododecano a 80 °C para retirar el alcohol y el carbonato de propileno.

Finalmente, se obtiene el producto deseado transportado en isododecano, en un contenido de sólidos de 50 %. El producto se caracteriza especialmente mediante HPLC y GPC (estructura confirmada).

Compuesto 10: 2-Hexildecanol funcionalizado con ureidopirimidona

Se calientan 173,1 g de 2-hexildecanol a 60 °C, a presión reducida, durante 2 horas para secarlos. Después de 2 horas, el aceite se deja enfriar hasta alcanzar 50 °C en argón, y después se agrega lentamente, en 5 horas, a una mezcla de 158,7 g de diisocianato de isoforona y 77 mg de catalizador DBTL a 50 °C. Al finalizar la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se lleva hasta 110 °C, y se agregan 150 ml de carbonato de propileno y 60,3 g de 5-hidroxietil-6-metilisocitosina, que produce una suspensión blanca homogénea. Se continúa con la agitación a 110 °C durante 5 horas, y la desaparición del isocianato se monitoriza mediante espectroscopía infrarroja. Se observa la desaparición del pico a 2250 cm<sup>-1</sup>. Al finalizar la reacción, la temperatura del medio de reacción se reduce hasta 100 °C y se agregan 780 g de isododecano; se obtiene una mezcla turbia amarilla pálida. Se agregan 100 ml de etanol y se continúa agitando durante 2 horas. Después de filtrar a través de Celite, la mezcla de reacción se divide con isododecano a 80 °C para retirar el alcohol y el carbonato de propileno.

Finalmente, se obtiene el producto deseado transportado en isododecano, en un contenido de sólidos de 50 %. El producto se caracteriza especialmente mediante HPLC y GPC (estructura confirmada).

Compuesto 11: 2-Deciltetradecanol funcionalizado con ureidopirimidona

20

25

45

Se calientan 126 g de 2-deciltetradecanol a 100 °C, a presión reducida, durante 4 horas para secarlos. Después de 2 horas, se agrega el aceite, en 4 horas, a 50 °C en argón, a una mezcla de 94,7 g de diisocianato de isoforona y de catalizador DBTL (qs). La monitorización mediante ensayo de isocianato permite seguir el progreso de la reacción; a mitad de equivalencia, se agregan 126 g de carbonato de propileno y 53,3 g de 6-metilisocitosina. Se continúa con la agitación y el calentamiento a 100 °C durante 16 horas, y la desaparición del isocianato se monitoriza mediante espectroscopía infrarroja. Se observa la desaparición del pico a 2250 cm<sup>-1</sup>. En paralelo, la desaparición de la amina que surge de la isocitosina se monitoriza por medio de un ensayo de amina. Al finalizar la reacción, la temperatura se enfría hasta 50 °C, se agregan 100 ml de etanol y se continúa agitando durante 5 horas. Después de la filtración a través de Celite y la división con isododecano, se obtiene el producto deseado transportado en isododecano, con un contenido de sólidos de 50 %. El producto se caracteriza especialmente mediante GPC y HPLC acoplado a espectroscopía de masas.

Compuesto 12: Jarcol 24 (J24) funcionalizado con ureidopirimidona

Se agregan 200 g de Jarcol I-24 a 50 °C a IPDI (1,1 eq. IPDI) en presencia del catalizador, con control de la exotermicidad y en una atmósfera inerte. Se continúa con la agitación después de la adición durante 30 minutos a 50 °C. A continuación, se agregan 1,3 equivalentes de metilisocitosina (MIC) a la mezcla y posteriormente se agregan 100 ml de carbonato de propileno. La temperatura del medio de reacción a continuación se eleva hasta 140 °C, con un tiempo de contacto de 1 hora a 140 °C. La desaparición de las funciones de isocianato se monitoriza mediante espectroscopía infrarroja y la temperatura del medio después se reduce hasta 70 °C, con la posterior adición de 30 ml de etanol y agitación durante 1 hora. Después de la adición del acetato de etilo, el medio se filtra a través de papel filtro. Después de retirar por evaporación el acetato de etilo, se agrega ciclohexano, y posteriormente 5 lavados con una mezcla de agua saturada con NaCl/etanol (2v/1v). A continuación, la fase orgánica se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtra y se divide con isododecano. Después, se obtiene una disolución con un contenido de sólidos de 50 % de aceite funcionalizado con una ureidopirimidona.

Compuesto 13: Jarcol 20 (J20) funcionalizado con ureidopirimidona

Se agregan 180 g de Jarcol I-20 a 50 °C a IPDI (1,1 eq. IPDI) en presencia del catalizador, con control de la exotermicidad y en una atmósfera inerte.

Se continúa con la agitación durante 30 minutos a 50 °C. Se agregan 1,3 equivalentes de MIC al medio de reacción y posteriormente se agregan 100 ml de carbonato de propileno.

La temperatura del medio de reacción a continuación se eleva hasta 140 °C y se continúa con la agitación durante 1 hora a 140 °C. La reacción se monitoriza mediante espectroscopía infrarroja, con la monitorización de la reducción del pico característico de la función de isocianato. La temperatura se reduce hasta 70 °C, a continuación, se agregan 30 ml de etanol y se continúa agitando durante 1 hora. Después de la adición del acetato de etilo, el medio se filtra a

través de papel filtro. Después de retirar por evaporación el acetato de etilo, se agrega ciclohexano, y posteriormente 5 lavados con una mezcla de agua saturada con NaCl/etanol (2v/1v). A continuación, la fase orgánica se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtra y se divide con isododecano. Después, se obtiene una disolución con un contenido de sólidos de 50 % de aceite funcionalizado con una ureidopirimidona.

5 Según un segundo modo, la composición de la invención comprende al menos un compuesto supramolecular tal como el aceite Jarcol 24 funcionalizada con una ureidopirimidona, tal como el producto descrito en el Ejemplo 12 anteriormente.

Según un modo particular, la composición según la invención tiene un contenido de compuesto supramolecular de entre 5 % y 95 % en peso, preferiblemente, entre 10 % y 95 % en peso y, todavía mejor, preferiblemente, entre 20 % y 90 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Preferiblemente, la composición según la invención tiene un contenido de compuesto supramolecular de entre 4 % y 20 % en peso de material activo, preferiblemente, entre 6 % y 15 % en peso de material activo y, todavía mejor, preferiblemente, entre 8 % y 13 % en peso de material activo, con respecto al peso total de la composición.

Medio fisiológicamente aceptable

15 El término «medio fisiológicamente aceptable» pretende denotar un medio que es particularmente adecuado para aplicar una composición de la invención a la piel y/o los labios, por ejemplo, los aceites o disolventes orgánicos comúnmente usados en composiciones cosméticas.

El medio fisiológicamente aceptable (tolerancia, toxicología y percepción aceptables) se adapta generalmente a la naturaleza del soporte sobre el cual se va a aplicar la composición y también a la forma en que se va a acondicionar la composición.

#### Aceites de silicona

10

20

25

La composición según la invención comprende al menos dos aceites de silicona no volátiles distintos según se definen en la reivindicación 1.

La composición según la invención comprende al menos un primer aceite de silicona y al menos un segundo aceite de silicona que es diferente del primero.

El término «aceite» significa un compuesto no acuoso inmiscible en agua que es líquido a temperatura ambiente (25 °C) y a presión atmosférica (760 mmHg).

Los aceites de silicona que se pueden usar según la invención pueden ser volátiles y/o no volátiles. Por lo tanto, una composición según la invención puede contener una mezcla de aceite de silicona volátil y no volátil.

- 30 En particular, los aceites de silicona volátiles o no volátiles que se pueden usar en la invención preferiblemente tienen una viscosidad a 25 °C menor que 800 000 cSt, preferiblemente menor o igual que 600 000 cSt y preferiblemente menor o igual que 500 000 cSt. La viscosidad de estos aceites de silicona se puede medir según la norma ASTM D-445.
- El término «aceite volátil» significa un aceite que se puede evaporar en contacto con la piel en menos de una hora, a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica. El aceite volátil es un aceite cosmético volátil, que es líquido a temperatura ambiente, especialmente que tiene un presión de vapor distinta de cero, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en particular que tiene una presión de vapor que varía de 0,13 Pa a 40 000 Pa (10<sup>-3</sup> a 300 mmHg), preferiblemente, que varía de 1,3 Pa a 13 000 Pa (0,01 a 100 mmHg) y preferencialmente, que varía de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,1 a 10 mmHg).
- 40 El término «no volátil» se refiere a un aceite cuya presión de vapor a temperatura ambiente y presión atmosférica es distinta de cero y es menor que 0,02 mmHg (2,66 Pa) y todavía mejor, menor que 10<sup>-3</sup> mmHg (0,13 Pa).

La composición según la invención comprende al menos un primer aceite de silicona no volátil y un segundo aceite de silicona no volátil que es diferente del primero.

Los dos aceites de silicona no volátiles son fenilados.

45 Aceite de silicona no volátil

El aceite de silicona no volátil que se puede usar en la invención puede elegirse especialmente de aceites de silicona especialmente con una viscosidad a 25 °C mayor o igual que 9 centistokes (cSt) (9 x 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s) y preferiblemente menor que 800 000 cSt, preferiblemente entre 50 y 600 000 cSt y preferiblemente entre 100 y 500 000 cSt. La viscosidad de esta silicona se puede medir según la norma ASTM D-445.

Entre estos aceites de silicona, se pueden distinguir dos tipos de aceite, según contengan o no fenilo.

Según una primera realización, la composición puede comprender un aceite de silicona sin fenilo.

Los aceites de silicona no volátiles sin fenilo que se pueden mencionar incluyen:

- polidimetilsiloxanos no volátiles (PDMS, por sus siglas en inglés),
- 5 PDMS que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono,
  - PDMS que comprenden grupos alifáticos y/o aromáticos, o grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, tiol y/o amina.
  - polialquilmetilsiloxanos opcionalmente sustituidos con un grupo fluorado, tal como polimetiltrifluoropropildimetilsiloxanos,
    - polialquilmetilsiloxanos sustituidos con grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, tiol y/o amina,
    - polisiloxanos modificados con ácidos grasos, alcoholes grasos o polioxialquilenos, y mezclas de estos.

Según una realización, una composición según la invención puede contener al menos un aceite de silicona lineal sin fenilo.

Los ejemplos representativos de estos aceites de silicona lineales no volátiles que se pueden mencionar incluyen polidimetilsiloxanos; alquil dimeticonas; vinil metil meticonas; y también siliconas modificadas con grupos alifáticos opcionalmente fluorados, o con grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, tiol y/o amina.

El aceite de silicona lineal sin fenilo se puede elegir especialmente de las siliconas de fórmula (I):

(l)

20 en la que:

25

30

35

10

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son, juntos o por separado, un radical alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono,

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son, juntos o por separado, un radical alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical vinilo, un radical amina o un radical hidroxilo,

X es un radical alguilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical hidroxilo o un radical amina,

n y p son números enteros elegidos para tener un compuesto fluido, en particular cuya viscosidad a 25 °C es entre 9 centistokes (cSt) (9 x  $10^{-6}$  m²/s) y 800 000 cSt.

Como aceites de silicona no volátiles que se pueden usar según la invención, se pueden mencionar aquellos en los que:

- los sustituyentes R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> y X representan un grupo metilo, y p y n son tal que la viscosidad es 500 000 cSt, tal como el producto comercializado con el nombre SE30 por la compañía General Electric, el producto comercializado con el nombre AK 500000 por la compañía Wacker, el producto comercializado con el nombre Mirasil DM 500 000 por la compañía Bluestar y el producto comercializado con el nombre Dow Corning 200 Fluid 500 000 cSt por la compañía Dow Corning,
- los sustituyentes R₁ a R₆ y X representan un grupo metilo, y p y n son tal que la viscosidad es 60 000 cSt, tal como el producto comercializado con el nombre Dow Corning 200 Fluid 60000 CS por la compañía Dow Corning y el producto comercializado con el nombre Wacker Belsil DM 60 000 por la compañía Wacker,
  - los sustituyentes R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> y X representan un grupo metilo, y p y n son tal que la viscosidad es 350 cSt, tal como el producto comercializado con el nombre Dow Corning 200 Fluid 350 CS por la compañía Dow Corning,

- los sustituyentes  $R_1$  a  $R_6$  representan un grupo metilo, el grupo X representa un grupo hidroxilo, y n y p son tal que la viscosidad es 700 cSt, tal como el producto comercializado con el nombre Baysilone Fluid T0.7 por la compañía Momentive.
- Según una realización preferida, una composición según la invención puede comprender al menos un aceite de silicona lineal sin fenilo.

Según se indicó anteriormente, una composición según la invención contiene al menos dos aceites de fenil silicona no volátiles elegidos de la fórmula (II) o (VII).

Los ejemplos representativos de aceites de fenil silicona no volátiles que se pueden mencionar incluyen:

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la siguiente fórmula:

5

10

15

20

25

en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, un metilo o un fenilo, con la condición de que al menos un grupo R represente un fenilo. Preferiblemente, en esta fórmula, el aceite de fenil silicona comprende al menos tres grupos fenilo, por ejemplo, al menos cuatro, al menos cinco o al menos seis.

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la siguiente fórmula:

en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, o un fenilo, con la condición de que al menos un grupo R sea un grupo fenilo. Preferiblemente, en esta fórmula, el dicho organopolisiloxano comprende al menos tres grupos fenilo, por ejemplo, al menos cuatro o al menos cinco. Se pueden usar mezclas de los fenil organopolisiloxanos descritos anteriormente.

Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen mezclas de organopolisiloxanos trifenilo, tetrafenilo o pentafenilo.

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la siguiente fórmula:

en la que Me representa metilo, Ph representa fenilo. Dicha fenil silicona es fabricada especialmente por Dow Corning con la referencia PH-1555 HRI o Dow Corning 555 Cosmetic Fluid (nombre químico: 1,3,5-trimetil-1,1,3,5,5-pentafenil trisiloxano; nombre de INCI: trimetil pentafenil trisiloxano). También se puede usar el Dow Corning 554 Cosmetic Fluid de referencia.

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la siguiente fórmula:

en la que Me representa metilo, y es entre 1 y 1000 y X representa -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)(Ph).

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la fórmula (V) a continuación:

$$Me - Si - O - Si -$$

en la que Me es metilo y Ph es fenilo, OR' representa un grupo -OSiMe<sub>3</sub> e y es 0 o varía entre 1 y 1000, y z varía entre 1 y 1000, de manera que el compuesto (V) sea un aceite no volátil.

Según una primera realización, y varía entre 1 y 1000. Se puede usar, por ejemplo, trimetil siloxifenil dimeticona, comercializado especialmente con la referencia Belsil PDM 1000 comercializado por la compañía Wacker.

Según una segunda realización, y es igual a 0. Se puede usar, por ejemplo, fenil trimetilsiloxi trisiloxano, comercializado especialmente con la referencia Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid.

10 - los aceites de fenil silicona correspondientes a la fórmula (VI) a continuación, y mezclas de estos:

$$R_{\mathbf{s}} = S_{\mathbf{i}} = 0$$

$$S_{\mathbf{i}} = 0$$

$$S_$$

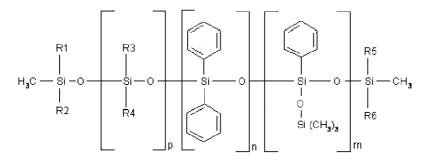
en la que:

5

- $R_1$  a  $R_{10}$ , independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados,
- m, n, p y q son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 900, con la condición de que la suma m+n+q sea distinta de 0.

Preferiblemente, la suma m+n+q es entre 1 y 100. Preferiblemente, la suma m+n+p+q es entre 1 y 900 y todavía mejor entre 1 y 800. Preferiblemente, q es igual a 0.

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la fórmula (VII) a continuación, y mezclas de estos:



.

lineales, cíclicos o ramificados,

en la que:
-  $R_1$  a  $R_6$ , independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  saturados o insaturados,

- m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100.

(VII)

25

20

Preferiblemente,  $R_1$  a  $R_6$ , independientemente entre sí, representan un radical basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturado, lineal o ramificado, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo.

R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> pueden ser especialmente idénticos, y además, pueden ser un radical metilo.

Preferiblemente, m = 1 o 2 o 3, y/o n = 0 y/o p = 0 o 1 pueden aplicar, en la fórmula (VII).

5 - los aceites de fenil silicona correspondientes a la fórmula (VIII), y mezclas de estos:

$$CH_{3} - S_{i} - O$$

$$CH_{3} - S_{i} - O$$

$$CH_{3} - S_{i} - CH_{3}$$

$$CH_{3} - S_{i} - CH_{3}$$

$$CH_{3} - S_{i} - CH_{3}$$

$$CH_{3} - CH_{3}$$

en la que:

- R es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, un radical arilo o un radical aralquilo,
- n es un número entero que varía de 0 a 100, y
- 10 m es un número entero que varía de 0 a 100, con la condición de que la suma n+m varíe de 1 a 100.

En particular, los radicales R de fórmula (VIII) y  $R_1$  a  $R_{10}$  definidos anteriormente pueden representar cada uno un radical alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente de  $C_2$ - $C_{20}$ , en particular  $C_3$ - $C_{16}$  y más particularmente  $C_4$ - $C_{10}$ , o un radical arilo  $C_6$ - $C_{14}$  y especialmente  $C_{10}$ - $C_{13}$  monocíclico o policíclico o un radical aralquilo cuyos residuos arilo y alquilo son como se definieron anteriormente.

Preferiblemente, R de fórmula (VIII) y R<sub>1</sub> a R<sub>10</sub> pueden representar un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, decilo, dodecilo u octadecilo, o alternativamente un radical fenilo, tolilo, bencilo o fenetilo.

Según una realización, se puede usar un aceite de fenil silicona de fórmula (VIII) con una viscosidad a 25 °C de entre 5 y 1500 mm²/s (es decir 5 a 1500 cSt), y preferiblemente con una viscosidad de entre 5 y 1000 mm²/s (es decir 5 a 1000 cSt).

- Como aceites de fenil silicona de fórmula (VIII), es especialmente posible usar fenil trimeticonas tales como DC556 de Dow Corning (22,5 cSt), el aceite Silbione 70663V30 de Rhône-Poulenc (28 cSt) o difenil dimeticonas tales como los aceites Belsil, especialmente Belsil PDM1000 (1000 cSt), Belsil PDM 200 (200 cSt) y Belsil PDM 20 (20 cSt) de Wacker. Los valores entre paréntesis representan las viscosidades a 25 °C.
  - los aceites de fenil silicona correspondientes a la siguiente fórmula, y las mezclas de estos:

(IX)

en la que:

25

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son, juntos o por separado, un radical alguilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono,

R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son, juntos o por separado, un radical alguilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono o un radical arilo,

X es un radical alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical hidroxilo o un radical vinilo,

30 n y p se eligen para proporcionar al aceite una masa molecular promedio en peso menor que 200 000 g/mol, preferiblemente menor que 150 000 g/mol y, más preferiblemente, menor que 100 000 g/mol.

- las fenil siliconas se eligen más particularmente de fenil trimeticonas, fenil dimeticonas, feniltrimetilsiloxados, difenil dimeticonas, difenilmetildifeniltrisiloxados y 2-feniletil trimetilsiloxisilicatos, y mezclas de estos.
- Más particularmente, las fenil siliconas se eligen de fenil trimeticonas, fenil dimeticonas, feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, difenil dimeticonas, difenilmetildifeniltrisiloxanos y 2-feniletil trimetilsiloxisilicatos, y mezclas de estos.

Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso del aceite de fenil silicona no volátil según la invención varía de 500 a 10 000 g/mol.

Según la invención, los aceites de silicona se eligen de:

i) aceites de fenil silicona, en particular de fórmula (II) o (VII) a continuación:

en la que:

10

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados,
- m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;

en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, un metilo o un fenilo, al menos un grupo R es un fenilo

- 20 ii) polidimetilsiloxanos (PDMS) lineales o cíclicos,
  - iii) polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono.

entendiéndose que:

25

- al menos uno de los aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (II) o de fórmula (VII) con p = 0 («primer» aceite de silicona no volátil) y
- al menos uno de los dichos aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (VII) con p  $\neq$  0 y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son radicales basados en hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> y especialmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- Un aceite de fenil silicona que se usa preferiblemente es un aceite de fórmula (V) o de fórmula (II) (preferiblemente 30 de fórmula (III)).

Como aceites de silicona no volátiles preferidos, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen aceites de silicona tales como:

- fenil siliconas (también conocidos como aceite de fenil silicona), por ejemplo, Belsil PDM 1000 de la compañía Wacker (MW = 9000 g/mol) (cf. fórmula (V) anterior), fenil trimeticonas (tal como la fenil trimeticona comercializada

con el nombre comercial DC556 de Dow Corning), fenil dimeticonas, feniltrimetilsiloxadifenilsiloxanos, difenil dimeticonas, difenilmetildifeniltrisiloxanos, 2-feniletil trimetilsiloxisilicatos, trimetilpentafenil trisiloxano (tal como el producto comercializado con el nombre Dow Corning PH-1555 HRI Cosmetic fluid de Dow Corning) (cf. fórmula (III) anterior),

- polidimetilsiloxanos no volátiles (PDMS), polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono,
  - y mezclas de estos.

10

15

20

25

35

Una composición según la invención comprende al menos un primer aceite de fenil silicona no volátil y un segundo aceite de silicona no volátil que es diferente del primero.

Ventajosamente, el primer y segundo aceites de silicona usados en la composición de la invención son tales que son mutuamente incompatibles, al menos en ciertas relaciones definidas (forman una mezcla homogénea transparente que es incolora a temperatura ambiente, al menos en ciertas relaciones entre el primer aceite/segundo aceite) y forman, en presencia del compuesto supramolecular según la invención, una mezcla de dos fases a temperatura ambiente (al menos uno de los aceites de silicona no volátiles de la combinación usados es incompatible con el dicho compuesto supramolecular).

Después de la aplicación a materiales queratinosos, en particular los labios, la combinación de estos dos aceites de silicona no volátiles y el compuesto supramolecular posibilitan obtener una película delgada que es cómoda (no es pegajosa, no se seca y sale), que exhibe brillo satisfactorio y tiene buena permanencia (del brillo y del color cuando la composición contiene materias colorantes) y homogeneidad del depósito.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es una composición cosmética, preferiblemente para maquillar y/o cuidar materiales queratinosos, especialmente la piel o los labios, en particular los labios, que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos:

- (a) un compuesto A (denominado, en el contexto de la presente solicitud de patente, compuesto supramolecular) que se puede obtener mediante la reacción entre:
  - al menos un aceite que carga al menos una función reactiva nucleófila elegida de OH, en el que el aceite que carga la función reactiva se elige, solo o como una mezcla, de:
  - (i) alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono y que comprenden uno o más OH;
- (ii) ésteres y éteres que cargan al menos un grupo OH libre, especialmente ésteres y éteres de poliol parciales, y ésteres de ácido carboxílico hidroxilados;
  - (iii) aceites naturales hidroxilados, aceites naturales y aceites vegetales modificados; y
  - al menos un grupo de unión capaz de establecer enlaces de hidrógeno con uno o más grupos de unión colaboradores, cada apareamiento de un grupo de unión implica al menos tres enlaces de hidrógeno, el dicho grupo de unión carga al menos una función reactiva de isocianato o imidazol capaz de hacer reacción con la función reactiva cargada por el aceite, el dicho grupo de unión comprende además al menos una unidad de fórmula (I) o (II):

en la que:

- (a) en la fórmula (I), los siguientes están presentes:
- 40  $R_1$  = isoforona- y R2 = metilo,
  - $R_1 = -(CH_2)_{6}$  y  $R_2 = metilo$ ,

- $-R_1 = -(CH_2)_{6}$  y R2 = isopropilo, o
- R1 = 4,4'-metilenobisciclohexileno y R2 = metilo,

o alternativamente

- (b) en la fórmula (II), R1 representa el radical -isoforona-, R2 = metilo y R3 = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCO-NH-isoforona-;
- 5 (b) al menos dos aceites de silicona no volátiles distintos elegidos de:
  - i) aceites de fenil silicona de fórmula (II) o (VII) a continuación:

en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, o un fenilo, al menos uno de los grupos R es un grupo fenilo,

en la que:

10

15

20

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;
- ii) polidimetilsiloxanos (PDMS) lineales o cíclicos,
- iii) polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono,

entendiéndose que:

- al menos uno de los aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (II) o de fórmula (VII) con p=0 (también conocido como aceite que es «compatible» con el compuesto supramolecular en la descripción) y
- al menos uno de los dichos aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (VII) con p ≠ 0 y R₃ y R₄ son radicales basados en hidrocarburo C₁-C₃₀ y especialmente C₁-C₁₂ saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, (también conocido como aceite que es «incompatible» con el compuesto supramolecular en la descripción) («segundo» aceite de silicona no volátil),
- el dicho «primero» aceite de silicona no volátil está presente en un contenido mayor o igual que el dicho «segundo» aceite de silicona no volátil,

У

(c) de manera ventajosa al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, elegido especialmente de sustancias grasas sólidas y/o pastosas, en particular ceras, preferiblemente ceras apolares en un contenido menor o igual que 20 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

Preferiblemente, la composición según se describe en las realizaciones anteriores comprende al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, elegido especialmente de ceras y/o sustancias grasas pastosas, en particular ceras, en un contenido menor o igual que 20 % en peso con respecto al peso total de la composición, especialmente que varía de 1 % a 20 % en peso, en particular, de 1 % a 15 % en peso, y todavía mejor de 1 % a 10 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

Los ejemplos de aceites correspondientes se describieron anteriormente.

#### 10 Primer aceite de silicona no volátil

5

Según un modo particular, la composición según la invención puede comprender como primer aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (II)

en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, radicales basados en hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> y especialmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, o un fenilo, al menos uno de los grupos R es un grupo fenilo.

Según otro modo particular, la composición según la invención puede comprender como primer aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (VII)

#### 20 en la que:

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- m y n son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;

$$-p = 0.$$

25

35

En particular, R1, R2, R5 y R6 son idénticos y son grupos metilo; se puede mencionar especialmente Difenilsiloxifenil trimeticona (nombre de la US INCI) comercializada especialmente con el nombre comercial KF-56A por Shin-Etsu.

30 Según un modo particular preferido, la composición comprende al menos, como primer aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (VII), según se definió anteriormente, con p = 0 y n = 0 y R1, R2, R5 y R6 son idénticos y son grupos metilo; se puede mencionar especialmente Feniltrimetilsiloxitrisiloxano (nombre de la US INCI) comercializado especialmente con la referencia Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid.

Según otro modo particular, la composición puede comprender, como primer aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (X)

$$\begin{bmatrix} CH_3 \\ CH_2 \\ SiO_{4/2} \end{bmatrix}_y = \begin{bmatrix} SiO_{4/2} \end{bmatrix}_y$$

$$CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{bmatrix}_x (X)$$

en la que x/y es igual a 2 con y que varía de 1 a 30.

Estos aceites de fenil silicona no volátiles de fórmula (X) también se conocen como resinas de fenil silicona de baja viscosidad (50 a 1000 cSt) y se describen especialmente en las patentes US 5 338 538 y US 5 397 566.

5 Se puede mencionar especialmente siloxisilicato de fenilpropildimetilo (nombre de la US INCI) comercializado especialmente con el nombre comercial Silshine 151 por la compañía Momentive Performance Materials.

Según otro modo particular, la composición puede comprender al menos, como primer aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (III)

10 en la que Me representa metilo, Ph representa fenilo.

El solicitante ha exhibido, específicamente, que según la relación entre el compuesto supramolecular/aceite de fórmula (III), este aceite podría ser compatible (relación 50/50 y 70/30) o incompatible (relación 30/70). En consecuencia, para estar en la condición de un primer aceite «compatible», se hará uso especialmente de un contenido de aceite de fórmula (III) que es menor o igual que el contenido de compuesto supramolecular.

Según un modo particular, el primer aceite de silicona no volátil está presente en la composición en un contenido que varía de 10 % a 60 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición, en particular, de 20 % a 50 % en peso y, especialmente, de 25 % a 40 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

Segundo aceite de silicona no volátil

Según un modo particular, la composición según la invención <u>puede</u> comprender, como segundo aceite de silicona no volátil, un aceite elegido de polidimetilsiloxanos (PDMS) lineales o cíclicos, en particular los polidimetilsiloxanos lineales de fórmula (XI)

$$(CH_3)_3SiO - \begin{bmatrix} CH_3 \\ \\ \\ SiO \end{bmatrix}_X Si(CH_3)_3$$

$$CH_3 \end{bmatrix}_X (XI)$$

cuyo nombre de la US INCI es Dimeticona.

25

La composición según la invención comprende, como segundo aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (VII).

en la que:

5

20

25

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- m y n son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;
- p  $\neq$  0 y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son radicales basados en hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> y especialmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo.
- Según un modo particular, n = 0 y R1 a R6 son idénticos y son radicales metilo; se puede mencionar especialmente Trimetilsiloxífenil dimeticona (nombre de la US INCI) comercializada especialmente con la referencia Wacker-Belsil PDM 1000 por Wacker. Según otro modo particular, m = 0 y R1 a R6 son idénticos y son radicales metilo; se puede mencionar especialmente Difenil dimeticona 400 cSt (nombre de la US INCI) comercializada especialmente con el nombre KF-54 por Shin-Etsu.
- 15 Según otro modo particular, la composición puede comprender al menos, como segundo aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (III)

en la que Me representa metilo, Ph representa fenilo.

En este caso particular, para estar en la condición de «incompatible», se hará uso especialmente de un contenido de aceite de fórmula (III) que es mayor o igual que el contenido de compuesto supramolecular.

Según un modo particular, el segundo aceite de silicona no volátil está presente en la composición en un contenido que varía de 1 % a 40 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición, en particular, de 5 % a 30 % en peso y, especialmente, de 10 % a 25 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

Según una realización particularmente preferida, la composición de la invención comprende al menos una combinación de un primer aceite de silicona no volátil de fórmula (VII)

en la que:

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- m y n son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;

con p = 0 y n = 0 y R1, R2, R5 y R6 son idénticos y son grupos metilo; se puede mencionar especialmente Fenil trimetilsiloxi trisiloxano (nombre de la US INCI) comercializado especialmente con la referencia Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid.

y de un segundo aceite de silicona no volátil de fórmula (VII)

en la que:

5

10

25

30

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo.
- m y n son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;
  - p  $\neq$  0 y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son radicales basados en hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> y especialmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,

con n = 0 y R1 a R6 son idénticos y son radicales metilo;

tal como especialmente Trimetilsiloxifenil dimeticona (nombre de la US INCI) comercializada especialmente con la referencia Wacker-Belsil PDM 1000 por Wacker.

Esta composición también comprende ventajosamente al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida y, en particular, una cera apolar, tal como una cera de polietileno.

Además, los inventores han observado que las propiedades de aplicación y las propiedades cosméticas de la composición (espesor y homogeneidad del depósito, comodidad - ausencia de pegajosidad y ausencia de efecto de secarse y salirse) se mejoraron adicionalmente con relaciones optimizadas de compuesto supramolecular/aceite de silicona y primer aceite de silicona/segundo aceite de silicona.

Por lo tanto, el contenido del(de los) primer(os) aceite(s) de silicona no volátil(es) que se dice que son «compatibles» con el compuesto supramolecular es mayor o igual que el contenido del(de los) segundo(s) aceite(s) de silicona no volátil(es) que se dice que es «incompatible» con el compuesto supramolecular.

En particular, la relación en peso del primer aceite de silicona no volátil («compatible»)/segundo aceite de silicona no volátil («incompatible») variará de 2,5/1 a 1/1 y especialmente de 2/1 a 1/1.

De hecho, el solicitante ha observado que esta relación en peso permite obtener el mejor arreglo de brillo/homogeneidad del resultado del maquillaje con buena permanencia.

Ventajosamente, el contenido total del primer y segundo aceites de silicona no volátiles, según se definieron, es menor o igual que 75 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición y, en particular, menor o igual que 65 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición. En particular, el contenido total del primer y segundo aceites de silicona no volátiles, según se definieron anteriormente, variará de 10 % a 75 % en peso, en particular, de 20 % a 65 % en peso y, especialmente, de 40 % a 65 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

Viscosidad de los aceites de silicona no volátiles 25 °C

Los aceites de silicona no volátiles que se pueden usar en la invención preferiblemente tienen una viscosidad a 25 °C menor que 10 000 cSt y preferiblemente menor o igual que 5000 cSt. La viscosidad de estos aceites de silicona se puede medir según la norma ASTM D-445.

- Ventajosamente, los dos aceites de silicona no volátiles tendrán viscosidades diferentes, el primer aceite de silicona no volátil según se definió anteriormente preferiblemente tiene una viscosidad a 25 °C menor o igual que 100 cSt y en particular menor o igual que 60 cSt, y el segundo aceite de silicona no volátil según se definió anteriormente tiene una viscosidad a 25 °C mayor o igual que 150 cSt, en particular una viscosidad que varía de 150 cSt a 10 000 cSt, especialmente de 200 cSt a 5000 cSt y preferiblemente de 300 a 2000 cSt.
- De hecho, el solicitante ha observado que esta relación en peso entre los aceites y el uso de un segundo aceite de silicona no volátil de viscosidad más alta que el primer aceite de silicona no volátil permite obtener el mejor arreglo de brillo/homogeneidad del resultado del maquillaje con buena permanencia.
  - Ventajosamente, una composición según la invención puede comprender de 0,1 % a 60 % en peso o incluso de 1 % a 50 % o incluso de 2 % a 40 % en peso de aceite(s) de silicona, y especialmente de aceite(s) de fenil silicona, con respecto al peso total de la dicha composición.
  - Cabe señalar que, entre los aceites de silicona mencionados anteriormente, los aceites de fenil silicona demuestran ser particularmente ventajosos. Estos aceites posibilitan especialmente proporcionar un buen nivel de brillo al depósito sobre la piel o los labios producido con la composición según la invención, sin generar ninguna pegajosidad.
- Preferiblemente, la composición según la invención contiene ventajosamente de 1 % a 80 % en peso, en particular, de 5 % a 70 % en peso y, preferiblemente, de 10 % a 60 % en peso de aceites de silicona, preferiblemente aceite de silicona no volátil, con respecto al peso total de la composición.

Preferiblemente, la composición según la invención contiene de 20 % a 50 % en peso total del aceite de silicona, preferiblemente aceite de silicona no volátil, con respecto al peso total de la composición.

Aceite adicional:

15

Según una realización, la composición según la invención está libre de aceite adicional, diferente del dicho aceite de silicona.

Según una realización, la composición según la invención puede comprender al menos un aceite adicional, diferente del dicho aceite de silicona.

El aceite adicional puede elegirse de aceites de silicona que son diferentes de los aceites precedentes, aceites basados en hidrocarburos polares y apolares, y mezclas de estos.

Ventajosamente, la composición de la invención comprende al menos un aceite basado en hidrocarburo polar adicional.

Aceite no volátil adicional:

Según otra realización, el aceite adicional es un aceite no volátil, diferente del aceite de silicona.

- El término «aceite no volátil» significa un aceite que permanece sobre los materiales queratinosos a temperatura ambiente y presión atmosférica durante al menos varias horas y que tiene, especialmente, una presión de vapor menor que 10<sup>-3</sup> mmHg (0,13 Pa). También se puede definir que un aceite no volátil tiene una velocidad de evaporación tal que, en las condiciones definidas anteriormente, la cantidad evaporada después de 30 minutos es menor que 0,07 mg/cm<sup>2</sup>.
- 40 Preferiblemente, el aceite adicional es un aceite basado en hidrocarburo.

Aceites apolares basados en hidrocarburo

Según una primera realización, el aceite presente en la composición según la invención es un aceite apolar basado en hidrocarburo.

Estos aceites pueden ser de origen vegetal, mineral o sintético.

45 A los efectos de la presente invención, el término «aceite apolar» significa un aceite cuyo parámetro de solubilidad a 25 °C, δ<sub>a</sub>, es igual a 0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

La definición y el cálculo de los parámetros de solubilidad en el espacio de solubilidad tridimensional de Hansen se describen en el artículo por C.M. Hansen: "The three dimensional solubility parameters", J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

Según este espacio de Hansen:

- δ<sub>D</sub> caracteriza las fuerzas de dispersión de London derivadas de la formación de dipolos inducida durante impactos moleculares:
  - ō<sub>p</sub> caracteriza las fuerzas de interacción de Debye entre dipolos permanentes y también las fuerzas de interacción de Keesom entre dipolos inducidos y dipolos permanentes;
- $\delta_h$  caracteriza las fuerzas de interacción específicas (tales como enlaces de hidrógeno, ácido/base, donante/aceptor, etc.); y
  - $\delta_a$  se determina mediante la ecuación:  $\delta_a = (\delta_n^2 + \delta_h^2)^{1/2}$ .

Los parámetros  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ,  $\delta_D$  y  $\delta_a$  se expresan en  $(J/cm^3)^{1/2}$ .

El término «aceite basado en hidrocarburo» significa un aceite formado esencialmente a partir de, o incluso constituido por, átomos de carbono e hidrógeno y, opcionalmente, átomos de oxígeno y nitrógeno, y no contiene ningún átomo de silicio ni flúor. Puede contener grupos alcohol, éster, éter, ácido carboxílico, amina y/o amida.

Preferiblemente, el aceite basado en hidrocarburo no volátil está libre de átomos de oxígeno.

Preferiblemente, el aceite basado en hidrocarburo apolar no volátil puede elegirse de hidrocarburos lineales o ramificados de origen mineral o sintético, tales como:

- parafina líquida o derivados de esta,
- 20 escualano.

15

- isoeicosano.
- vaselina líquida,
- aceite de naftaleno,
- polibutilenos tales como Indopol H-100 (masa molar o MW = 965 g/mol), Indopol H-300 (MW = 1340 g/mol) e Indopol H-1500 (MW = 2160 g/mol) comercializado o fabricado por la compañía Amoco,
  - poliisobutilenos hidrogenados tales como Parleam® comercializado por la compañía Nippon Oil Fats, Panalane H-300 E comercializado o fabricado por la compañía Amoco (MW = 1340 g/mol), Viseal 20000 comercializado o fabricado por la compañía Synteal (MW = 6000 g/mol) y Rewopal PIB 1000 comercializado o fabricado por la compañía Witco (MW = 1000 g/mol),
- 30 copolímeros de deceno/buteno, copolímeros de polibuteno/poliisobuteno, especialmente Indopol L-14,
  - polidecenos y polidecenos hidrogenados tales como: Puresyn 10 (MW = 723 g/mol) and Puresyn 150 (MW = 9200 g/mol) comercializado o fabricado por la compañía Mobil Chemicals,
  - y mezclas de estos.

Aceites polares:

35 Según una segunda realización preferida, el dicho aceite no volátil es un aceite polar de silicona o fluoro basado en hidrocarburo.

El término «aceite de silicona» significa un aceite que contiene al menos un átomo de silicio, y especialmente que contiene grupos Si-O.

El término «aceite de fluoro» significa un aceite que contiene al menos un átomo de fluor.

40 Según una primera realización preferida, el dicho aceite polar no volátil es un aceite basado en hidrocarburo.

A los efectos de la presente invención, el término «aceite polar» significa un aceite cuyo parámetro de solubilidad a 25 °C,  $\delta_a$ , es distinto de 0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

Estos aceites pueden ser de origen vegetal, mineral o sintético.

El término «aceite basado en hidrocarburo polar» significa un aceite formado esencialmente a partir de, o incluso constituido por, átomos de carbono e hidrógeno y, opcionalmente, átomos de oxígeno y nitrógeno, y no contiene ningún átomo de silicio ni flúor. Puede contener grupos alcohol, éster, éter, ácido carboxílico, amina y/o amida.

En particular, el aceite polar no volátil basado en hidrocarburo se puede elegir de la lista de aceites a continuación, y mezclas de estos:

- aceites vegetales basados en hidrocarburo tales como triglicéridos líquidos de ácidos grasos que contienen de 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, triglicéridos de ácido heptanoico u octanoico o aceite de jojoba;
- ésteres basados en hidrocarburo de fórmula RCOOR' en los que RCOO representa un residuo de ácido carboxílico que contiene de 2 a 30 átomos de carbono, y R' representa una cadena basada en hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, tal como isononanoato de isononilo, erucato de oleilo o neopentanoato de 2-octildodecilo; miristato de isopropilo:
- poliésteres obtenidos por condensación de un dímero y/o trímero de ácido graso insaturado y de diol, tales como los descritos en la solicitud de patente FR 0 853 634, en particular tal como ácido dilinoleico y 1,4-butanodiol. Se puede mencionar especialmente en este sentido el polímero comercializado por Biosynthis con el nombre Viscoplast 14436H (nombre de la INCI: copolímero de ácido dilinoleico/butanodiol), o copolímeros de polioles y de diácidos diméricos, y ésteres de estos, tales como Hailuscent ISDA;
- alcoholes grasos que contienen de 12 a 26 átomos de carbono, que son preferiblemente ramificados, por ejemplo, octildodecanol, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-undecilpentadecanol y alcohol oleílico;
- ácidos grasos superiores C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, tales como ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico, y mezclas de estos;
- aceites de origen vegetal, tales como aceites de sésamo (820,6 g/mol);
  - ácidos grasos que contienen de 12 a 26 átomos de carbono, por ejemplo, ácido oleico;
  - carbonatos de dialquilo, las dos cadenas alquilo son posiblemente idénticas o diferentes, tal como carbonato dicaprililo comercializado con el nombre Cetiol CC® por Cognis; y
  - aceites no volátiles de masa molecular alta, por ejemplo, entre 650 y 10 000 g/mol, por ejemplo:
- i) copolímeros de vinilpirrolidona tales como el copolímero de vinilpirrolidona/1-hexadeceno, Antaron V-216 comercializado o fabricado por la compañía ISP (MW = 7300 g/mol),
  - ii) ésteres tales como:

5

10

15

35

40

- a) ésteres de ácido graso lineales con una cantidad de carbonos total que varía de 35 a 70, por ejemplo, tetrapelargonato de pentaeritritilo (MW = 697,05 g/mol),
- 30 b) ésteres hidroxilados tales como triisoestearato de poliglicerol-2 (MW = 965,58 g/mol),
  - c) ésteres aromáticos tales como trimelitato de tridecilo (MW = 757,19 g/mol),
  - d) ésteres de ácidos grasos o alcoholes grasos ramificados  $C_{24}$ - $C_{28}$  tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0 955 039, y especialmente citrato de triisoaraquidilo (MW = 1033,76 g/mol), tetraisononanoato de pentaeritritilo (MW = 697,05 g/mol), triisoestearato de glicerilo (MW = 891,51 g/mol), tris(2-decil)tetradecanoato de glicerilo (MW = 1143,98 g/mol), tetraisoestearato de pentaeritritilo (MW = 1202,02 g/mol), tetraisoestearato de poligliceril-2 (MW = 1232,04 g/mol) o tetrakis(2-decil)tetradecanoato de pentaeritritilo (MW = 1538,66 g/mol),
  - e) ésteres y poliésteres de un dímero de diol y de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico, tales como ésteres de un dímero de diol y de un ácido graso y ésteres de un dímero de diol y de un dímero de ácido dicarboxílico; se pueden mencionar especialmente los ésteres de diácidos dilinoleicos y de dímeros de diol dilinoleilo comercializados por la compañía Nippon Fine Chemical con los nombres comerciales Lusplan DD-DA5® y DD-DA7®,
  - f) ésteres de ácido graso de alcoholes C12-C15, tales como el benzoato de alquilo C12-15 comercializado especialmente con el nombre Tegosoft TN de Evonik Goldschmidt;
  - y mezclas de estos.
- Los ésteres de un dímero de diol y de un ácido monocarboxílico se pueden obtener de un ácido monocarboxílico que contiene de 4 a 34 átomos de carbono y especialmente de 10 a 32 átomos de carbono, cuyos ácidos son lineales o ramificados, y saturados o insaturados.

Como ejemplos ilustrativos de ácidos monocarboxílicos que son adecuados para su uso en la invención, se pueden mencionar especialmente los ácidos grasos.

Los ésteres de dímero de diol y de ácido dicarboxílico se pueden obtener de un dímero de ácido dicarboxílico derivado en particular de la dimerización de un ácido graso insaturado especialmente de  $C_8$  a  $C_{34}$ , especialmente  $C_{12}$  a  $C_{22}$ , en particular  $C_{16}$  a  $C_{20}$  y más particularmente  $C_{18}$ .

Según una variante particular, es más particularmente el dímero de ácido dicarboxílico del cual el dímero de diol que se va a esterificar también deriva. Los ésteres de un dímero de diol y de un ácido carboxílico se pueden obtener de un dímero de diol producido mediante hidrogenación catalítica de un dímero de ácido dicarboxílico, según se describió anteriormente, por ejemplo, diácido dilinoleico hidrogenado.

Las ilustraciones de ésteres de un dímero de diol que se pueden mencionar incluyen los ésteres de diácidos dilinoleicos y de dímeros de diol dilinoleilo comercializados por la compañía Nippon Fine Chemical con los nombres comerciales Lusplan DD-DA5® y DD-DA7®.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos un aceite no volátil elegido de aceites polares. Preferiblemente, el aceite no volátil se elige de alcoholes grasos que contienen de 12 a 26 átomos de carbono, que son preferiblemente monoalcoholes, y preferiblemente ramificados, por ejemplo, octildodecanol, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-undecilpentadecanol y alcohol oleílico; según otra realización, el dicho aceite no volátil polar adicional es un aceite fluoro.

Según un modo particular, la composición de la invención comprende, como aceite basado en hidrocarburo no volátil, al menos un aceite elegido de ésteres de ácido graso de alcoholes C12-C15, tales como el benzoato de alquilo C12-15 comercializado especialmente con el nombre Tegosoft TN de Evonik Goldschmidt.

Aceite de fluoro no volátil

5

15

20

25

35

40

45

Según una segunda realización, el segundo aceite no volátil es un aceite de fluoro.

El término «aceite de fluoro» significa un aceite que contiene al menos un átomo de flúor.

Los aceites de fluoro que se pueden usar según la invención se pueden elegir de aceites de fluorosilicona, fluoro poliéteres y fluorosiliconas, según se describen en el documento EP-A-847 752, y compuestos de perfluoro.

Según la invención, el término «compuestos de perfluoro» significa compuestos en los que todos los átomos de hidrógeno se han reemplazado con átomos de flúor.

Según una realización particularmente preferida, el aceite de fluoro según la invención se elige de aceites de perfluoro.

30 Como ejemplos de aceites de perfluoro que se pueden usar en la invención, se pueden mencionar perfluorodecalinas y perfluoroperhidrofenantrenos.

Según una realización particularmente preferida, el aceite de fluoro se elige de perfluoroperhidrofenantrenos, y especialmente los productos Fiflow® comercializados por la compañía Creations Couleurs. En particular, se puede hacer uso del aceite de fluoro cuyo nombre de la INCI es perfluoroperhidrofenantreno, comercializado con la referencia Fiflow 220 por la compañía F2 Chemicals.

Preferiblemente, la composición según la invención contiene ventajosamente de 1 % a 40 % en peso, en particular, de 3 % a 30 % en peso de aceite no volátil adicional con respecto al peso total de la composición.

Según un modo particular, la composición comprende un aceite basado en hidrocarburo polar adicional en un contenido que varía de 1 % a 20 % en peso, especialmente de 5 % a 15 % en peso y, todavía mejor, de 7 % a 12 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

Aceite volátil adicional

Según una segunda realización, el aceite adicional es un aceite volátil, diferente del aceite de silicona.

El término «aceite volátil» significa un aceite (o medio no acuoso) que se puede evaporar en contacto con la piel en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica. El aceite volátil es un aceite cosmético volátil, que es líquido a temperatura ambiente, especialmente que tiene un presión de vapor distinta de cero, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en particular que tiene una presión de vapor que varía de 0,13 Pa a 40 000 Pa (10<sup>-3</sup> a 300 mmHg), preferiblemente, que varía de 1,3 Pa a 13 000 Pa (0,01 a 100 mmHg) y preferencialmente, que varía de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,1 a 10 mmHg).

Estos aceites pueden ser aceites de silicona, aceites basados en hidrocarburo o aceites de fluoro, o mezclas de estos.

El aceite de silicona volátil adicional que se puede usar en la invención se puede elegir de aceites de silicona que tienen especialmente una viscosidad ≤8 centistokes (cSt) (8 x 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s).

Además, el aceite de silicona volátil que se puede usar en la invención se puede elegir preferiblemente de aceites de silicona con un punto de inflamación que varía de 40 °C a 102 °C, preferiblemente con un punto de inflamación mayor que 55 °C y menor o igual que 95 °C, y preferencialmente menor que 80 °C.

Los aceites de silicona volátiles que se pueden mencionar incluyen:

aceites de silicona volátiles lineales o cíclicos, especialmente aquellos con una viscosidad ≤ 8 centistokes (cSt) (8 x 10<sup>-6</sup> m²/s), y especialmente que contienen de 2 a 10 átomos de silicio y en particular de 2 a 7 átomos de silicio, estas siliconas opcionalmente comprenden grupos alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 10 átomos de carbono.

Más particularmente, los aceites de silicona volátiles son no cíclicos y se eligen en particular de:

- las siliconas lineales no cíclicas de fórmula (I):

$$R_3SiO-(R_2SiO)_n-SiR_3$$
 (I)

- en la que R, que puede ser idéntico o diferente, denota:
  - un radical basado en hidrocarburo saturado o insaturado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de flúor o con uno o más grupos hidroxilo, o
- un grupo hidroxilo, uno de los radicales R es posiblemente un grupo fenilo, n es un número entero que varía de 0 a
   8, preferiblemente, que varía de 2 a 6 y, todavía mejor, que varía de 3 a 5, el compuesto de silicona de fórmula (I) que no contiene más de 15 átomos de carbono,
  - las siliconas ramificadas de fórmula (II) o (III) a continuación:

$$R_3SiO-[(R_3SiO)RSiO]-(R_2SiO)_x-SiR_3$$
 (II)   
  $[R_3SiO]4Si$  (III)

- en la que R, que puede ser idéntico o diferente, denota:
  - un radical basado en hidrocarburo saturado o insaturado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de flúor o con uno o más grupos hidroxilo, o
  - un grupo hidroxilo, uno de los radicales R es posiblemente un grupo fenilo, x es un número entero que varía de 0 a 8, el compuesto de silicona de fórmula (II) o (III) que no contiene más de 15 átomos de carbono.
- Preferiblemente, para los compuestos de fórmulas (I), (II) y (III), la relación entre la cantidad de átomos de carbono y la cantidad de átomos de silicio es entre 2,25 y 4,33.

Las siliconas de fórmulas (I) a (III) se pueden preparar según procesos conocidos para sintetizar compuestos de silicona.

Entre las siliconas de fórmula (I) que se pueden mencionar están:

35 - los siguientes disiloxanos: hexametildisiloxano (tensión superficial = 15,9 mN/m), comercializado especialmente con el nombre DC 200 Fluid 0. 65 cSt por la compañía Dow Corning, 1,3-di-terc-butil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano; 1,3-dipropil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano; heptilpentametildisiloxano; 1,1,1-trietil-3,3,3-trimetildisiloxano; hexaetildisiloxano; 1,1,3,3-tetrametil-1,3-bis(2-metilpropil)disiloxano; pentametiloctildisiloxano; 1,1,1-trimetil-3,3,3tris(1-metiletil)disiloxano; 1-butil-3-etil-1,1,3-trimetil-3-propildisiloxano; pentametilpentildisiloxano; 1-butil-1,1,3,3-40 tetrametil-3-(1-metiletil)disiloxano; 1,1,3,3-tetrametil-1,3-bis(1-metilpropil)disiloxano; 1,1,3-trietil-1,3,3-(3,3-dimetilbutil)pentametildisiloxano; (3-metilbutil)pentametildisiloxano; tripropildisiloxano: 1,1,1-trietil-3,3-dimetil-3-propildisiloxano; metilpentil)pentametildisiloxano: 1-(1,1-dimetiletil)-1,1,3,3,3pentametildisiloxano; 1,1,1-trimetil-3,3,3-tripropildisiloxano; 1,3-dimetil-1,1,3,3-tetrakis(1-metiletil)disiloxano; 1,1,3,3-tetrametil-1,3-bis(1-metiletil)disiloxano; dibutil-1,3,3,3-tetrametildisiloxano; 1,1,1,3-tetrametil-3,3-bis(1-45 metiletil)disiloxano: 1,1,1,3-tetrametil-3,3-dipropildisiloxano; 1,1,3,3-tetrametil-1,3-bis(3-metilbutil)disiloxano; butilpentametildisiloxano; pentaetilmetildisiloxano; 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dipentildisiloxano; 1,3-dimetil-1,1,3,3tetrapropildisiloxano; 1,1,1,3-tetraetil-3,3-dimetildisiloxano; 1,1,1-trietil-3,3,3-tripropildisiloxano; 1,3-dibutil-1,1,3,3tetrametildisiloxano y hexilpentametildisiloxano;

- los siguientes trisiloxanos: octametiltrisiloxano (tensión superficial = 17,4 mN/m), comercializado especialmente con el nombre DC 200 Fluid 1 cSt por la compañía Dow Corning, 3-pentil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1-hexil-1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1,1,1,3,3,5,5-heptametil-5-octiltrisiloxano; 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3octiltrisiloxano, comercializado con el nombre Silsoft 034 por la compañía OSI; 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-5 hexiltrisiloxano (tensión superficial = 20,5 mN/m), comercializado especialmente con el nombre DC 2-1731 por la compañía Dow Corning; 1,1,3,3,5,5-hexametil-1,5-dipropiltrisiloxano; 3-(1-etilbutil)-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(1-metilpentil)trisiloxano; 1,5-dietil-1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano; heptametil-3-(1-metilpropil)trisiloxano; 3-(1,1-dimetiletil)-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1,1,1,5,5,5-hexametil-3,3bis(1-metiletil)trisiloxano; 1,1,1,3,3,5,5-hexametil-1,5-bis(1-metilpropil)trisiloxano; 1,5-bis(1,1-dimetiletil)-1,1,3,3,5,5-hexametil-1,5-bis(1-metilpropil)trisiloxano; 1,5-bis(1,1-dimetiletil)-1,1,3,3,5,5-hexametil-1,5-bis(1-metilpropil)trisiloxano; 1,5-bis(1,1-dimetiletil)-1,1,3,3,5,5-hexametil-1,5-bis(1-metilpropil)trisiloxano; 1,5-bis(1,1-dimetiletil)-1,1,3,3,5,5-hexametil-1,5-bis(1-metilpropil)trisiloxano; 1,5-bis(1,1-dimetiletil)-1,1,3,3,5,5-hexametil-1,5-bis(1-metilpropil)trisiloxano; 1,5-bis(1,1-dimetiletil)-1,1,3,3,5,5-hexametil-1,5-bis(1-metilpropil)trisiloxano; 1,5-bis(1,1-dimetiletil)-1,1,3,3,5,5-hexametil-1,5-bis(1-metilpropil)trisiloxano; 1,5-bis(1,1-dimetiletil)-1,1,3,3,5,5-hexametil-1,5-bis(1-metilpropil)trisiloxano; 1,5-bis(1,1-dimetiletil)-1,1,3,3,5,5-hexametil-1,5-bis(1-metilpropil)trisiloxano; 1,5-bis(1-metilpropil)trisiloxano; 1,5-bis(1-metilpropil)trisilox hexametiltrisiloxano: 3-(3,3-dimetilbutil)-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(3-10 metilbutil)trisiloxano; 1.1.1.3.5.5.5-heptametil-3-(3-metilpentil)trisiloxano; 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(2metilpropil)trisiloxano; 1-butil-1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-propiltrisiloxano; 1,3,5-trietil-1,1,3,5,5-pentametiltrisiloxano; isohexil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 3-butil-1,1,1,3,5,5,5heptametiltrisiloxano; 3-tert-pentil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1,1,1,5,5,5-hexametil-3,3-dipropiltrisiloxano; 15 3,3-dietil-1,1,1,5,5,5-hexametiltrisiloxano; 1,5-dibutil-1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano; 1,1,1,5,5,5-hexaetil-3,3-3,3-dibutil-1,1,1,5,5,5-hexametiltrisiloxano; 3-etil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; dimetiltrisiloxano: 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano y 1-etil-1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano;
  - los siguientes tetrasiloxanos: decametiltetrasiloxano (tensión superficial = 18 mN/m), comercializado especialmente con el nombre DC 200 Fluid 1.5 cSt por la compañía Dow Corning; 1,1,3,3,5,5,7,7-octametil-1,7-dipropiltetrasiloxano; 1,1,1,3,3,5,7,7,7-nonametil-5-(1-metiletil)tetrasiloxano; 1-butil-1,1,3,5,5,7,7-nonametiltetrasiloxano; 3,5-dietil-1,1,1,3,5,7,7,7-octametiltetrasiloxano; 1,3,5,7-tetraetil-1,1,3,5,7,7-hexametiltetrasiloxano; 3,3-dietil-1,1,1,5,5,7,7-hexametiltetrasiloxano; 1,1,1,3,3,5,5,7,7-nonametil-7-feniltetrasiloxano; 3,3-dietil-1,1,1,5,5,7,7-octametiltetrasiloxano; 1,1,1,3,3,5,7,7-nonametil-5-feniltetrasiloxano; d)
- los siguientes pentasiloxanos: dodecametilpentasiloxano (tensión superficial = 18,7 mN/m), comercializado especialmente con el nombre DC 200 Fluid 2 cSt por la compañía Dow Corning; 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decametil-1,9-dipropilpentasiloxano; 3,3,5,5,7,7-hexaetil-1,1,1,9,9,9-hexametilpentasiloxano; 1,1,1,3,3,5,7,7,9,9,9-undecametil-5-fenilpentasiloxano; 1-butil-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,9-undecametilpentasiloxano; 3,3-dietil-1,1,1,5,5,7,7,9,9,9-decametilpentasiloxano; 1,3,5,7,9-pentaetil-1,1,3,5,7,9,9-heptametilpentasiloxano; 3,5,7-trietil-1,1,1,3,5,7,9,9,9-nonametilpentasiloxano; 3,5,7-trietil-1,1,1,3,5,7,9,9,9-nonametilpentasiloxano;
- los siguientes hexasiloxanos: 1-butil-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,11-tridecametilhexasiloxano; 3,5,7,9-tetraetil-1,1,1,3,5,7,9,11,11,11-decametilhexasiloxano y tetradecametilhexasiloxano;
  - hexadecametilheptasiloxano;
  - octadecametiloctasiloxano:

20

40

45

- eicosametilnonasiloxano.
- 35 Entre las siliconas de fórmula (II) que se pueden mencionar están:
  - los siguientes tetrasiloxanos: 2-[3,3,3-trimetil-1,1-bis[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]etil; 1,1,1,5,5,5-hexametil-3-(2-metilpropil)-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 3-(1,1-dimetiletil)-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 3-butil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 3-etil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 1,1,1-trietil-3,5,5,5-tetrametil-3-(trimetilsililoxi)trisiloxano; 3-metil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 3-[(dimetilphenilsilil)oxi]-1,1,1,3,5,5,5-hexametil-3-(4-metilpentil)-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 1,1,1,5,5,5-hexametil-3-(4-metilpentil)-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 3-hexil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 3-hexil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisil
  - los siguientes pentasiloxanos: 1,1,1,3,5,5,7,7,7-nonametil-3-(trimetilsiloxi)tetrasiloxano y 1,1,1,3,3,7,7,7-octametil-5-fenil-5-[(trimetilsilil)oxi]tetrasiloxano;
    - los siguientes hexasiloxano: 1,1,1,3,5,5,7,7,9,9,11,11,11-tridecametil-3-[(trimetilsilil)oxi]hexasiloxano.

Entre las siliconas de fórmula (III), se pueden mencionar:

- 1,1,1,5,5,5-hexametil-3,3-bis(trimetilsiloxi)trisiloxano.

También se pueden usar aceites de silicona volátiles elegidos de:

- los siguientes tetrasiloxanos: 2,2,8,8-tetrametil-5-[(pentametildisiloxanil)metil]-3,7-dioxa-2,8-disilanonano; 2,2,5,8,8-pentametil-5-[(trimetilsilil)metoxi]-4,6-dioxa-2,5,8-trisilanonano; 1,3-dimetil-1,3-bis[(trimetilsilil)metil]-1,3-disiloxanodiol;

3-etil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[3-(trimetilsiloxi)propil]trisiloxano y 1,1,1,5,5,5-hexametil-3-fenil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano (Dow 556 Fluid);

- los siguientes pentasiloxanos: 2,2,7,7,9,9,11,11,16,16-decametil-3,8,10,15-tetraoxa-2,7,9,11,16-pentasilaheptadecano y el tetrakis[(trimetilsilil)metil] éster de ácido silícico;
- los siguientes hexasiloxanos: 3,5-dietil-1,1,1,7,7,7-hexametil-3,5-bis[(trimetilsilil)oxi]tetrasiloxano y 1,1,1,3,5,7,7,7-octametil-3,5-bis[(trimetilsilil)oxi]tetrasiloxano;
  - el heptasiloxano: 1,1,1,3,7,7,7-heptametil-3,5,5-tris[(trimetilsilyl)oxi]tetrasiloxano;
  - los siguientes octasiloxanos: 1,1,1,3,5,5,9,9,9-nonametil-3,7,7-tris[(trimetilsilil)oxi]pentasiloxano; 1,1,1,3,5,7,9,9,9-nonametil-3,5,7-tris[(trimetilsilil)oxi]pentasiloxano y 1,1,1,7,7,7-hexametil-3,3,5,5-tetrakis[(trimetilsilil)oxi]tetrasiloxano.
- Los aceites de silicona volátiles que se pueden mencionar más particularmente incluyen decametilciclopentasiloxano comercializado especialmente con el nombre DC-245 por la compañía Dow Corning, dodecametilciclohexasiloxano comercializado especialmente con el nombre DC-246 por la compañía Dow Corning, octametiltrisiloxano comercializado especialmente con el nombre DC-200 Fluid 1 cSt por la compañía Dow Corning, decametiltetrasiloxano comercializado especialmente con el nombre DC-200 Fluid 1.5 cSt por la compañía Dow Corning y DC-200 Fluid 5 cSt comercializado por la compañía Dow Corning, octametilciclotetrasiloxano, heptametilhexiltrisiloxano, heptametilletiltrisiloxano, heptametilloctiltrisiloxano y dodecametilpentasiloxano, y mezclas de estos.

En particular, los aceites volátiles que se pueden mencionar incluyen aceites basados en hidrocarburo volátiles y especialmente aceites basados en hidrocarburo volátiles apolares (el punto de inflamación se mide en particular según ISO Standard 3679), tal como aceites basados en hidrocarburo que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, y especialmente:

- alcanos C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> ramificados, por ejemplo, isoalcanos C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> de origen petrolífero (también conocidos como isoparafinas), por ejemplo, isododecano (también conocido como 2,2,4,4,6-pentametilheptano), isohexadecano y isodecano, y, por ejemplo, los aceites comercializados con el nombre comercial Isopar o Permethyl,
- 25 alcanos lineales, por ejemplo, tales como n-dodecano (C12) y n-tetradecano (C14) comercializados por Sasol con las referencias, respectivamente, Parafol 12-97 y Parafol 14-97, y también mezclas de estos, la mezcla undecano-tridecano (Cetiol UT), mezclas de n-undecano (C11) y de n-tridecano (C13) obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 de la solicitud de patente WO 2008/155 059 de la compañía Cognis, y mezclas de estos.
- El disolvente volátil se elige preferiblemente de aceites basados en hidrocarburo volátiles que contienen de 8 a 14 átomos de carbono, y mezclas de estos.

Como otros aceites basados en hidrocarburo volátiles, y especialmente como aceites basados en hidrocarburo volátiles polares, también se pueden mencionar las cetonas que son líquidas a temperatura ambiente, tal como metil etil cetona o acetona; ésteres de cadena corta (que contiene de 3 a 8 átomos de carbono en total) tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo o acetato de n-butil; éteres que son líquidos a temperatura ambiente, tales como éter dietílico, éter dimetílico o éter diclorodietílico; alcoholes y especialmente monoalcoholes inferiores lineales o ramificados que contienen de 2 a 5 átomos de carbono, tales como etanol, isopropanol o n-propanol.

Preferiblemente, la composición comprende al menos un aceite volátil sin silicona adicional.

Preferiblemente, el dicho aceite adicional es un aceite basado en hidrocarburo volátil. Preferiblemente, es 40 isododecano.

Preferiblemente, la composición según la invención contiene de 1 % a 50 % en peso y en particular de 3 % a 40 % en peso de aceite volátil adicional con respecto al peso total de la composición.

Sustancia grasa sólida

20

35

Aparte de los aceites descritos anteriormente, la composición según la invención puede comprender al menos un agente para estructurar la fase grasa, en particular al menos una sustancia grasa que no es líquida a temperatura ambiente (25 °C) y a presión atmosférica, conocida como una sustancia grasa sólida, elegida especialmente de ceras y sustancias pastosas grasas, y mezclas de estas.

Según un modo, la composición de la invención comprende al menos una cera.

Preferiblemente, la composición de la invención comprende al menos una cera apolar.

Según un modo particular, la invención se refiere a una composición cosmética, preferiblemente para maquillar y/o cuidar materiales queratinosos, especialmente la piel o los labios, en particular los labios, que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos:

- (a) un compuesto A (denominado, en el contexto de la presente solicitud de patente, compuesto supramolecular) que se puede obtener mediante la reacción entre:
  - al menos un aceite que carga al menos una función reactiva nucleófila elegida de OH, en el que el aceite que carga la función reactiva se elige, solo o como una mezcla, de:
  - (i) alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono y que comprenden uno o más OH;
- 10 (ii) ésteres y éteres que cargan al menos un grupo OH libre, especialmente ésteres y éteres de poliol parciales, y ésteres de ácido carboxílico hidroxilados:
  - (iii) aceites naturales hidroxilados, aceites naturales y aceites vegetales modificados; y
  - al menos un grupo de unión capaz de establecer enlaces de hidrógeno con uno o más grupos de unión colaboradores, cada apareamiento de un grupo de unión implica al menos tres enlaces de hidrógeno, el dicho grupo de unión carga al menos una función reactiva de isocianato capaz de hacer reacción con la función reactiva cargada por el aceite, el dicho grupo de unión comprende además al menos una unidad de fórmula (I) o (II):

en la que:

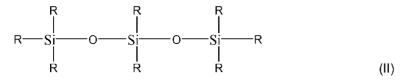
5

15

- (a) en la fórmula (I), los siguientes están presentes:
- 20  $R_1$  = isoforona- y  $R_2$  = metilo,
  - $R_1 = -(CH_2)_{6}$  y  $R_2 = metilo$ ,
  - $R_1 = -(CH_2)_{6}$  y R2 = isopropilo, o
  - R1 = 4,4'-metilenobisciclohexileno y R2 = metilo,

o alternativamente

- 25 (b) en la fórmula (II), R1 representa el radical -isoforona-, R2 = metilo y R3 = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCO-NH-isoforona-;
  - (b) al menos dos aceites de silicona no volátiles distintos elegidos de:
  - i) aceites de fenil silicona de fórmula (II) o, (VII) a continuación:



en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y 30 especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, o un fenilo, al menos uno de los grupos R es un grupo fenilo,

en la que:

5

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo.
- m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;
- ii) polidimetilsiloxanos (PDMS) lineales o cíclicos,
- iii) polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono,

entendiéndose que:

- al menos uno de los aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (II) o de fórmula (VII) con p = 0 (también conocido como aceite que es «compatible» con el compuesto supramolecular en la descripción) y
- al menos uno de los dichos aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (VII) con p ≠ 0 y R₃ y R₄ son radicales basados en hidrocarburo C₁-C₃₀ y especialmente C₁-C₁₂ saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, (también conocido como aceite que es «incompatible» con el compuesto supramolecular en la descripción) («segundo» aceite de silicona no volátil),
- el dicho «primero» aceite de silicona no volátil está presente en un contenido mayor o igual que el dicho «segundo» aceite de silicona no volátil.

у

25

(c) al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, elegido especialmente de ceras y/o sustancias grasas pastosas, en particular ceras, en un contenido que varía de 1 % a 20 % en peso, en particular, de 1 % a 15 % en peso, y todavía mejor de 1 % a 10 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

#### Ceras

A los efectos de la presente invención, el término «cera» significa un compuesto lipófilo, que es sólido a temperatura ambiente (25 °C), con un cambio de estado sólido/líquido reversible, que tiene un punto de fusión mayor o igual que 30 °C, que puede ser de hasta 200 °C y especialmente hasta 120 °C.

30 En particular, las ceras que son adecuadas para su uso en la invención pueden tener un punto de fusión mayor o igual que 45 °C y en particular mayor o igual que 55 °C.

A los efectos de la invención, el punto de fusión corresponde a la temperatura del pico más endotérmico observado en el análisis térmico (DSC), según se describe en la norma ISO 11357-3; 1999.

El punto de fusión de la cera se puede medir usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), por ejemplo, el calorímetro comercializado con el nombre DSC 30 por la compañía Mettler, o en particular el calorímetro comercializado con el nombre DSC Q2000 por la compañía TA Instruments.

Preferiblemente, las ceras tienen un calor de fusión ΔHf mayor o igual que 70 J/g.

Preferiblemente, las ceras comprenden al menos una parte cristalizable, que es visible mediante observación por rayos X.

Preferiblemente, el protocolo de medición es el siguiente:

Una muestra de 5 mg de cera colocada en un crisol se somete a una primera elevación de temperatura que varía de -20 °C a 100 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, después se enfría de 100 °C a -20 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y finalmente se somete a una segunda elevación de temperatura que varía de -20 °C a 100 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto. Durante la segunda elevación de la temperatura, la variación en la diferencia en la energía absorbida por el crisol vacío y por el crisol que contenía la muestra de cera se mide como una función de la temperatura. El punto de fusión del compuesto es el valor de temperatura correspondiente a la parte superior del pico de la curva que representa la variación en la diferencia en la energía absorbida como una función de la temperatura.

La cera puede tener especialmente una dureza que varía de 0,05 MPa a 15 MPa y preferiblemente varía de 6 MPa a 15 MPa. La dureza se determina al medir la fuerza de compresión, medida a 20 °C usando el analizador de textura comercializado con el nombre TA-TX2i por la compañía Rheo, equipado con un cilindro de acero inoxidable con un diámetro de 2 mm, que se desplaza a una velocidad de medición de 0,1 mm/segundo, y penetra la cera hasta una profundidad de penetración de 0,3 mm.

Según otro protocolo de medición preferido:

Una muestra de 5 mg de cera colocada en un crisol se somete a una primera elevación de temperatura que varía de -20 °C a 120 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, después se enfría de 120 °C a -20 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y finalmente se somete a una segunda elevación de temperatura que varía de -20 °C a 120 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto. Durante la segunda elevación de temperatura, se miden los siguientes parámetros:

- el punto de fusión (T<sub>f</sub>) de la cera, según se mencionó anteriormente, correspondiente a la temperatura del pico más endotérmico de la curva de fusión observada, que representa la variación en la diferencia en la energía absorbida como una función de la temperatura,
- ΔHf: el calor de fusión de la cera, correspondiente a la curva de fusión entera integral obtenida. Este calor de fusión de la cera es la cantidad de energía necesaria para hacer que el compuesto cambie del estado sólido al estado líquido. Se expresa en J/g.
- Las ceras que se pueden usar en las composiciones según la invención se eligen de ceras que son sólidas a temperatura ambiente de origen animal, vegetal, mineral o sintético, y mezclas de estas.

Las ceras pueden ser ceras basadas en hidrocarburo, ceras de silicona o ceras de fluoro, y pueden ser de origen vegetal, mineral, animal y/o sintético. En particular, las ceras tienen un punto de fusión mayor o igual que 25 °C y, todavía mejor, mayor que 45 °C.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende un contenido de cera de entre 1 % y 40 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferiblemente, entre 3 % y 30 % en peso y, todavía mejor, de 5 % a 20 % e incluso todavía mejor, de 7 % a 15 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Ventajosamente, la composición según la invención comprende un contenido de cera de entre 1 % y 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferiblemente, entre 3 % y 15 % en peso y, todavía mejor, de 5 % a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

40 Ceras apolares:

50

15

20

25

Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos una cera apolar.

A los efectos de la presente invención, el término «cera apolar» significa una cera cuyo parámetro de solubilidad a 25 °C, según se definió anteriormente,  $\delta_a$ , es igual a 0 (J/cm³) ½.

Las ceras apolares son en particular ceras basadas en hidrocarburo constituidas exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno, y sin heteroátomos tales como N, O, Si y P.

En particular, la expresión «cera apolar» se entiende que significa una cera que está constituida exclusivamente por cera apolar, en lugar de una mezcla que comprende también otros tipos de ceras que no son ceras apolares.

Como ilustraciones de ceras apolares que son adecuadas para su uso en la invención, se pueden mencionar especialmente las ceras basadas en hidrocarburo, por ejemplo, ceras microcristalinas, ceras de parafina, ceras de ozoquerita y polietileno.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos una cera basada en hidrocarburo apolar elegida de ceras microcristalinas, ceras de parafina, ceras de ozoquerita y polietileno.

Las ceras de polietileno que se pueden mencionar incluyen Performalene 500-L Polyethylene y Performalene 400 Polyethylene comercializadas por New Phase Technologies.

5 Una ozoquerita que se puede mencionar es Ozokerite Wax SP 1020 P de Strahl & Pitsch.

Como ceras microcristalinas que se pueden usar se pueden mencionar Multiwax W 445® comercializada por la compañía Sonneborn, y Microwax HW® y Base Wax 30540® comercializadas por la compañía Paramelt.

Como microceras que se pueden usar en las composiciones según la invención como cera apolar, se pueden mencionar especialmente las microceras de polietileno tales como las comercializadas con los nombres Micropoly 200®, 220®, 220L® y 250S® por la compañía Micro Powders.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos una cera apolar elegida de ceras microcristalinas, ceras de polietileno y ceras de ozoquerita.

Según un modo particular, la composición de la invención comprende al menos una cera apolar elegida de ceras polietileno (Performalene 500L polyethylene de New Phase Technologies), ceras microcristalinas (Microwax HW de Paramelt) y ceras de alcano (Ozokerite Wax SP 1020 P de Strahl & Pitsch).

La composición según la invención puede comprender un contenido de ceras apolares que varía de 0,1 % a 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición; puede contener en particular de 0,5 % a 20 % y, más particularmente, de 1 % a 15 % de estas.

Ventajosamente, la composición según la invención comprende un contenido de cera apolar de entre 1 % y 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferiblemente, entre 3 % y 15 % en peso y, todavía mejor, de 5 % a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Cera polar

10

15

20

30

Según una realización, la composición según la invención puede comprender al menos una cera polar.

A los efectos de la presente invención, el término «cera polar» significa una cera cuyo parámetro de solubilidad a 25 °C,  $\delta_a$ , es distinto de 0 (J/cm<sup>3</sup>) ½.

En particular, el término «cera polar» significa una cerca cuya estructura química se forma esencialmente a partir de, o incluso está constituida por, átomos de carbono e hidrógeno, y que comprende al menos un heteroátomo altamente electronegativo tal como un átomo de oxígeno, nitrógeno, silicio o fósforo.

La definición y el cálculo de los parámetros de solubilidad en el espacio de solubilidad tridimensional de Hansen se describen en el artículo por C.M. Hansen: "The three dimensional solubility parameters", J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

Según este espacio de Hansen:

- δ<sub>D</sub> caracteriza las fuerzas de dispersión de London derivadas de la formación de dipolos inducida durante impactos moleculares;
- δ<sub>p</sub> caracteriza las fuerzas de interacción de Debye entre dipolos permanentes y también las fuerzas de interacción de Keesom entre dipolos inducidos y dipolos permanentes;
  - $\delta_h$  caracteriza las fuerzas de interacción específicas (tales como enlaces de hidrógeno, ácido/base, donante/aceptor, etc.); y
  - $\delta_a$  se determina mediante la ecuación:  $\delta_a = ({\delta_{\scriptscriptstyle D}}^2 + {\delta_{\scriptscriptstyle h}}^2)^{1\!/2}.$
- 40 Los parámetros  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ,  $\delta_D$  y  $\delta_a$  se expresan en (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

Las ceras polares pueden ser especialmente ceras basadas en hidrocarburo, fluoro o silicona.

El término «cera de silicona» significa una cera que comprende al menos un átomo de silicio, especialmente que comprende grupos Si-O.

El término «cera basada en hidrocarburo» significa una cera formada esencialmente a partir de, o incluso constituida por, átomos de carbono e hidrógeno y, opcionalmente, átomos de oxígeno y nitrógeno, y que no contiene ningún átomo de silicio ni flúor. Puede contener grupos alcohol, éster, éter, ácido carboxílico, amina y/o amida.

Según una primera realización preferida, la cera polar es una cera basada en hidrocarburo. Como una cera polar basada en hidrocarburo, se prefiere en particular una cera elegida de ceras de éster y ceras de alcohol.

La expresión «cera de éster» se entiende según la invención que significa una cera que comprende al menos una función de éster. Según la invención, el término «cera de alcohol» significa una cera que comprende al menos una función de alcohol, es decir, que comprende al menos un grupo hidroxilo libre (OH).

Las siguientes pueden usarse especialmente como cera de éster:

- ceras de éster tales como las elegidas de:

5

10

15

20

25

50

- i) ceras de fórmula R<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub> en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan cadenas alifáticas lineales, ramificadas o cíclicas, cuya cantidad de átomos varía de 10 a 50, que pueden contener un heteroátomo tal como O, N o P y el punto de fusión varía de 25 °C a 120 °C. En particular, se puede usar como una cera de éster un (hidroxiesteariloxi)estearato de alquilo C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> (el grupo alquilo comprende de 20 a 40 átomos de carbono), solo o como una mezcla, o un estearato de alquilo C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>. Dichas ceras son especialmente comercializadas con los nombres Kester Wax K 82 P®, Hydroxypolyester K 82 P®, Kester Wax K 80 P® y Kester Wax K82H por la compañía Koster Keunen.
- También se puede usar un montanato de glicol y butilenglicol (octacosanoato) tal como la cera Licowax KPS Flakes (nombre de la INCI: montanato de glicol) comercializada por la compañía Clariant.
  - ii) tetraestearato de bis(1,1,1-trimetilolpropano), comercializada con el nombre Hest 2T-4S® por la compañía Heterene.
  - iii) ceras de diéster de un ácido dicarboxílico de fórmula general  $R^3$ -(-OCO- $R^4$ -COO- $R^5$ ), en la que  $R^3$  y  $R^5$  son idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, y representan un grupo alquilo  $C_4$ - $C_{30}$  (el grupo alquilo comprende de 4 a 30 átomos de carbono) y  $R^4$  representa un grupo alifático  $C_4$ - $C_{30}$  lineal o ramificado (el grupo alquilo comprende de 4 a 30 átomos de carbono) que puede o no contener uno o más grupos insaturados, y preferiblemente que es lineal e insaturado,
- iv) también se pueden mencionar las ceras obtenidas por hidrogenación catalítica de aceites animales o vegetales que tienen cadenas grasas C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub> lineales o ramificadas, por ejemplo, tal como aceite de jojoba hidrogenado, aceite de girasol hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado, aceite de coco hidrogenado y también las ceras obtenidas por hidrogenación del aceite de ricino esterificado con alcohol cetílico, tales como las comercializadas con los nombres Phytowax ricin 16L64® y 22L73® por la compañía Sophim. Dichas ceras se describen en la solicitud de patente FR-A-2 792 190 y las ceras obtenidas por hidrogenación de aceite de oliva esterificado con alcohol estearílico tal como la comercializada con el nombre Phytowax Olive 18 L 57, u otra;
- v) cera de abejas, cera de abejas sintética, cerca de abejas poliglicerolada, cera de carnauba, cera de candelilla, cera de lanolina oxipropilenatda, cera de salvado de arroz, cera de uricuri, cera de esparto, cera de fibra de corcho, cera de caña de azúcar, cera de Japón, cera de zumaque; cera de lignito, cera de naranja, cera de laurel y cera de jojoba hidrogenada.
- Según otra realización, la cera polar puede ser una cera de alcohol. La expresión «cera de alcohol» se entiende según la invención que significa una cera que comprende al menos una función de alcohol, es decir, que comprende al menos un grupo hidroxilo libre (OH).
  - Las ceras de alcohol que se pueden mencionar incluyen, por ejemplo, la cera Performacol 550-L Alcohol de New Phase Technologies, alcohol estearílico y alcohol cetílico.
- Según una segunda realización, la cera polar puede ser una cera de silicona tal como la cera de abeja siliconada, o una alquil dimeticona tal como alquil C<sub>30</sub>-C<sub>45</sub> dimeticona comercializada con la referencia SF1642 por Momentive Performance Materiales.
  - Según una realización particular, la composición según la invención comprende al menos una cera apolar (preferiblemente una cera basada en hidrocarburo) y una cera polar (preferiblemente una cera de silicona).
- Preferiblemente, la composición según la invención comprende un contenido de cera polar que varía de 1 % a 40 % en peso de cera con respecto al peso total de la composición, todavía mejor, de 1 % a 30 % en peso y, en particular, de 5 % a 20 %, en peso, con respecto al peso total de la composición según la invención.
  - Según un modo particular, la composición no comprende ninguna cera polar.
  - Sustancias pastosas grasas
  - La composición según la invención puede comprender, aparte de la(s) cera(s) al menos una sustancia grasa sólida adicional, preferiblemente elegida de sustancias pastosas grasas.

A los efectos de la presente invención, el término «sustancia pastosa grasa» significa un compuesto graso lipófilo con un cambio de estado sólido/líquido reversible, que comprende a una temperatura de 23 °C una fracción líquida y una fracción sólida.

En otras palabras, el punto de fusión de partida del compuesto pastoso puede ser menor que 23 °C. La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 23 °C puede representar el 9 % a 97 % en peso del compuesto. Esta fracción líquida a 23 °C preferiblemente representa entre 15 % y 85 % y más preferiblemente entre 40 % y 85 % en peso.

Preferiblemente, las sustancias pastosas grasas tienen un punto de fusión final menor que 60 °C.

Preferiblemente, las sustancias pastosas grasas tienen una dureza menor o igual que 6 MPa.

5

15

20

25

30

35

40

45

50

Preferiblemente, las sustancias pastosas grasas tienen, en estado sólido, una organización de cristal anisotrópica, que es visible mediante observación por rayos X.

A los efectos de la invención, el punto de fusión corresponde a la temperatura del pico más endotérmico observado en el análisis térmico (DSC), según se describe en la norma ISO 11357-3; 1999. El punto de fusión de la sustancia pastosa o de una cera se puede medir usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC), por ejemplo, el calorímetro comercializado con el nombre DSC Q2000 por la compañía TA Instruments.

En relación con la medición del punto de fusión y la determinación del punto de fusión final, los protocolos de preparación y medición de muestra son los siguientes:

Una muestra de 5 mg de sustancia pastosa grasa, precalentada hasta 80 °C y extraída con agitación magnética usando una espátula que también se calienta, se coloca en una cápsula de aluminio hermética o un crisol. Se llevan a cabo dos pruebas para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

Las mediciones se llevan a cabo en el calorímetro mencionado anteriormente. El horno se purga con nitrógeno. El enfriamiento se lleva a cabo en un intercambiador de calor RCS 90. A continuación, la muestra se somete al siguiente protocolo: primero se coloca a una temperatura de 20 °C, y después se somete a una primera elevación de temperatura que pasa de 20 °C a 80 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto, luego se enfría de 80 °C hasta -80 °C a una velocidad de enfriamiento de 5 °C/minuto y finalmente se somete a una segunda elevación de temperatura que pasa de -80 °C a 80 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto. Durante la segunda elevación de la temperatura, la variación en la diferencia entre la energía absorbida por el crisol vacío y por el crisol que contenía la muestra de pasta o cera se mide como una función de la temperatura. El punto de fusión del compuesto es el valor de temperatura correspondiente a la parte superior del pico de la curva que representa la variación en la diferencia en la energía absorbida como una función de la temperatura.

El punto de fusión final corresponde a la temperatura en la que se ha fundido el 95 % de la muestra.

La fracción líquida en peso del compuesto pastoso a 23 °C es igual a la relación entre el calor de fusión consumido a 23 °C y el calor de fusión del compuesto pastoso.

El calor de fusión del compuesto pastoso es el calor consumido por el compuesto para pasar del estado sólido al estado líquido. Se dice que el compuesto pastoso está en estado sólido cuando toda su masa está en forma de sólido cristalino. Se dice que el compuesto pastoso está en estado líquido cuando toda su masa está en forma líquida.

El calor de fusión del compuesto pastoso es igual a la integral de la curva de fusión entera obtenida usando el calorímetro mencionado anteriormente, con una elevación de temperatura de 5 o 10°C/minuto, según la norma ISO 11357-3:1999. El calor de fusión del compuesto pastoso es la cantidad de energía necesaria para hacer que el compuesto cambie de estado sólido a estado líquido. Se expresa en J/g.

El calor de fusión consumido a 23 °C es la cantidad de energía absorbida por la muestra para cambiar del estado sólido al estado que tiene a 23°C, constituido por una fracción líquida y una fracción sólida.

La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32 °C preferiblemente representa de 30 % a 100 % en peso del compuesto, preferiblemente de 50 % a 100 %, más preferiblemente, de 60 % a 100% en peso del compuesto. Cuando la fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32 °C es igual a 100 %, la temperatura del final del intervalo de fusión del compuesto pastoso es menor o igual que 32 °C.

La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32 °C es igual a la relación entre el calor de fusión consumido a 32 °C y el calor de fusión del compuesto pastoso. El calor de fusión consumido a 32 °C se calcula del mismo modo que el calor de fusión consumido a 23 °C.

En relación con la medición de la dureza, los protocolos de preparación y medición de muestra son los siguientes:

La sustancia pastosa grasa se coloca en un molde de 75 mm de diámetro que se llena hasta aproximadamente 75 % de su altura. Para superar la historia térmica y controlar la cristalización, el molde se coloca en un horno programable Vötsch VC 0018, donde primero se coloca a una temperatura de 80 °C durante 60 minutos, después se enfría de 80 °C a 0 °C a una velocidad de enfriamiento de 5°C/minuto, y a continuación se deja a una temperatura estabilizada de 0 °C durante 60 minutos, y después se somete a una elevación de temperatura que varía de 0 °C a 20 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto, y a continuación se deja a una temperatura estabilizada de 20 °C durante 180 minutos.

La medición de la fuerza de compresión se toma usando un texturómetro TA/TX2i de Swantech. El huso usado se elige según la textura:

- 10 huso de acero cilíndrico de 2 mm de diámetro para materiales de partida muy rígidos;
  - huso de acero cilíndrico de 12 mm de diámetro para materiales de partida ligeramente rígidos.

La medición comprende tres etapas: una primera etapa después de la detección automática de la superficie de la muestra, donde el huso se mueve a una velocidad de medición de 0,1 mm/s, y penetra la sustancia pastosa grasa hasta una profundidad de penetración de 0,3 mm, el programa informático toma nota del valor de fuerza máxima alcanzado; una segunda etapa de «relajación» donde el huso permanece en esta posición durante un segundo y se toma nota de la fuerza después de 1 segundo de relajación; finalmente, una tercera etapa de «extracción» en la que el huso vuelve a su posición inicial a una velocidad de 1 mm/s, y se toma nota de la energía de extracción de la sonda (fuerza negativa).

El valor de dureza medido durante la primera etapa corresponde a la fuerza de compresión máxima medida en newtons dividida entre el área del cilindro del texturómetro expresada en mm² en contacto con la sustancia pastosa grasa. El valor de dureza obtenido se expresa en megapascales o MPa.

El compuesto pastoso preferiblemente se elige de compuestos sintéticos y compuestos de origen vegetal. Un compuesto pastoso se puede obtener mediante síntesis a partir de materiales de partida de origen vegetal.

El compuesto pastoso se elige ventajosamente de:

25 - lanolina y sus derivados,

15

30

40

- éteres de poliol elegidos de éteres de pentaeritritol y de polialquilenglicol, éteres de alcohol graso y de azúcar, y mezclas de estos, los éteres de pentaeritritol y de polietilenglicol comprenden 5 unidades de oxietileno (5 OE) (nombre de CTFA: Éter de pentaeritritilo PEG-5), éter de polipropilenglicol pentaeritritilo que comprende cinco unidades de oxipropileno (5 OP) (nombre de CTFA: Éter de pentaeritritilo PPG-5) y mezclas de estos, y más especialmente la mezcla de Éter de pentaeritritilo PEG-5, Éter de pentaeritritilo PPG-5 y aceite de semilla de soja, comercializado con el nombre Lanolide por la compañía Vevy, que es una mezcla en la que los constituyentes están en una relación en peso 46/46/8: 46 % de Éter de pentaeritritilo PEG-5, 46 % de Éter de pentaeritritilo PPG-5 y 8 % de aceite de semilla de soja;
- compuestos de silicona poliméricos o no poliméricos
- 35 compuestos de fluoro poliméricos o no poliméricos
  - polímeros vinílicos, especialmente:
    - homopolímeros y copolímeros de olefina,
    - homopolímeros y copolímeros de dieno hidrogenado,
    - oligómero, homopolímeros o copolímeros lineales o ramificados de alquil(met)acrilatos preferiblemente que contienen un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>,
    - oligómeros, homopolímeros y copolímeros de ésteres vinílicos que contienen grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>,
    - oligómeros, homopolímeros y copolímeros de éteres vinílicos que contienen grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>,
  - poliéteres liposolubles que resultan de la polieterificación entre uno o más dioles C2-C100 y preferiblemente C2-C50,
  - ésteres,
- 45 y/o mezclas de estos.

El compuesto pastoso es preferiblemente un polímero, especialmente un polímero basado en hidrocarburo.

Entre los poliéteres liposolubles que son particularmente preferidos están los copolímeros de óxido de etileno y/o de óxido de propileno con óxidos de alquileno de cadena larga C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, más preferiblemente, de manera que la relación en peso entre el óxido de etileno y/o el óxido de propileno y los óxidos de alquileno en el copolímero sea de 5:95 a 70:30. En esta familia, se mencionarán especialmente los copolímeros tales como los óxidos de alquileno de cadena larga que se disponen en bloques que tienen un peso molecular promedio de 1000 a 10 000, por ejemplo, un copolímero en bloque de polioxietileno/polidodecilglicol tal como los éteres de dodecanodiol (22 mol) y de polietilenglicol (45 OE) comercializados con el nombre comercial Elfacos ST9 por Akzo Nobel.

Entre los ésteres, los siguientes se prefieren especialmente:

- ésteres de un oligómero de glicerol, especialmente ésteres de diglicerol, en particular condensados de ácido adípico y de glicerol, para los cuales algunos de los grupos hidroxilo de los gliceroles han hecho reacción con una mezcla de ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido cáprico, ácido esteárico y ácido isoesteárico y ácido 12hidroxiesteárico, especialmente como los comercializados con el nombre comercial Softisan 649 por la compañía Sasol,
  - el propionato de araquidilo comercializado con el nombre comercial Waxenol 801 por Alzo,
- 15 ésteres de fitoesterol,

25

30

40

- triglicéridos de ácido graso y derivados de estos, por ejemplo, triglicéridos de ácidos grasos, que son especialmente  $C_{10}$ - $C_{18}$ , y parcialmente o totalmente hidrogenados tales como los comercializados con la referencia Softisan 100 por la compañía Sasol,
- ésteres de pentaeritritol,
- poliésteres no reticulados que resultan de la policondensación entre un ácido dicarboxílico o ácido policarboxílico
   C4-C50 lineal o ramificado y un diol o poliol C2-C50,

ésteres alifáticos de un éster que resulta de la esterificación de un éster de ácido hidroxicarboxílico alifático con un ácido carboxílico alifático. Preferiblemente, el ácido carboxílico alifático comprende de 4 a 30 y preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono. Se elige preferiblemente de ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico, ácido hexildecanoico, ácido heptadecanoico, ácido octadecanoico, ácido isoesteárico, ácido nonadecanoico, ácido eicosanoico, ácido isoaraquídico, ácido octildodecanoico, ácido heneicosanoico y ácido docosanoico, y mezclas de estos. El ácido carboxílico alifático es preferiblemente ramificado. El éster de ácido hidroxicarboxílico alifático es ventajosamente derivado de un ácido carboxílico alifático hidroxilado que contiene de 2 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 34 átomos de carbono y, todavía mejor, de 12 a 28 átomos de carbono, y de 1 a 20 grupos hidroxilo, preferiblemente, de 1 a 10 grupos hidroxilo y, todavía mejor, de 1 a 6 grupos hidroxilo. El éster de ácido hidroxicarboxílico alifático se elige de:

- a) ésteres parciales o totales de ácidos monocarboxílicos alifáticos monohidroxilados lineales saturados:
- b) ésteres parciales o totales de ácidos policarboxílicos alifáticos polihidroxilados saturados;
- 35 c) ésteres parciales o totales de polioles alifáticos de C<sub>2</sub> a C<sub>16</sub> que han hecho reacción con un ácido monocarboxílico o policarboxílico alifático monohidroxilado o polihidroxilado,
  - ésteres de un dímero de diol y de un dímero de diácido, cuando corresponda esterificados en su función(es) de alcohol o ácido libre(s) con radicales ácido o alcohol, especialmente ésteres de dilinoleato de dímero; dichos ésteres se pueden elegir especialmente de ésteres que tienen la siguiente nomenclatura de INCI: dilinoleatro de dímero de bis-behenilo/isoestearilo/fitoesterilo (Plandool G), dilinoleatro de dímero de fitoesterilo/isoestearilo/cetilo/estearolo/behenolo (Plandool H o Plandool S), y mezclas de estos,
  - ésteres de rosinato hidrogenados, tales como dímeros de dilinoleolo de rosinato hidrogenado (Lusplan DD-DHR o DD-DHR de Nippon Fine Chemical);
  - y mezclas de estos.
- Ventajosamente, el(los) compuesto(s) pastoso(s) representa(n) 0,1 % a 80 %, todavía mejor, 0,5 % a 60 %, todavía mejor, 1 % a 30 % e, incluso todavía mejor, 1 % a 20 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Según un modo particular, la composición no comprende ninguna sustancia pastosa grasa adicional.

Polímero formador de película adicional

Además del copolímero descrito anteriormente, la composición puede comprender un polímero adicional tal como un polímero formador de película.

Según la presente invención, el término «polímero formador de película» significa un polímero que es capaz de formar, por sí mismo o en presencia de un agente formador de película auxiliar, un depósito continuo sobre un soporte, especialmente sobre materiales queratinosos.

Entre los polímeros formadores de película que se pueden usar en la composición de la presente invención, se pueden mencionar los polímeros sintéticos, del tipo de radical libre o de tipo policondensado, polímeros de origen natural o mezclas de estos. Los polímeros formadores de película que se pueden mencionar en particular incluyen polímeros de acrílico, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliureas y polímeros basados en celulosa, por ejemplo, nitrocelulosa.

El polímero se puede combinar con uno o más agentes formadores de película auxiliares. Un agente formador de película de este tipo se puede elegir de cualquier compuesto conocido por el experto en la técnica como capaz de cumplir la función deseada y se puede elegir especialmente de plastificantes y coalescentes.

Resinas de silicona

5

10

20

25

40

15 Según una realización ventajosa, la composición comprende al menos una resina de silicona.

La presencia de una resina de silicona posibilita especialmente, en particular en composiciones de maquillaje, en particular para la piel o los labios, obtener un depósito que exhibe buena permanencia del color.

Más generalmente, el término «resina» significa un compuesto cuya estructura es tridimensional. Las «resinas de silicona» también se denominan «resinas de siloxano». Por lo tanto, a los efectos de la presente invención, un polidimetilsiloxano no es una resina de silicona.

La nomenclatura de resinas de silicona (también conocidas como resinas de siloxano) se conoce con el nombre «MDTQ», la resina se describe como una función de las diversas unidades monoméricas de siloxano que comprende, cada una de las letras «MDTQ» caracteriza un tipo de unidad.

La letra M representa la unidad monofuncional de fórmula R1R2R3SiO<sub>1/2</sub>, el átomo de silicio está unido solo a un átomo de oxígeno en el polímero que comprende esta unidad.

La letra D significa una unidad difuncional R1R2SiO<sub>2/2</sub> en la que el átomo de silicio está unido a dos átomos de oxígeno.

La letra T representa una unidad trifuncional de fórmula R1SiO<sub>3/2</sub>.

Dichas resinas se describen, por ejemplo, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, tomo 15, John Wiley & Sons, Nueva York, (1989), págs. 265-270, y US 2 676 182, US 3 627 851, US 3 772 247, US 5 248 739 o US 5 082 706, US 5 319 040, US 5 302 685 y US 4 935 484.

En las unidades M, D y T definidas anteriormente, R, a saber R1 y R2, representa un radical basado en hidrocarburo (especialmente alquilo) que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo.

Finalmente, la letra Q significa una unidad tetrafuncional SiO<sub>4/2</sub> en la que el átomo de silicio está unido a cuatro átomos de hidrógeno, que están unidos al resto del polímero.

Se pueden obtener diversas resinas de silicona con diferentes propiedades de estas unidades diferentes, las propiedades de estos polímeros varían como una función del tipo de monómero (o unidad), la naturaleza y la cantidad del radical R, la longitud de la cadena polimérica, el grado de ramificación y el tamaño de las cadenas colgantes.

Como resinas de silicona que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden usar, por ejemplo, las resinas de silicona de tipo MQ, de tipo T o de tipo MQT.

Resina MQ:

Como ejemplos de resinas de silicona de tipo MQ, se pueden mencionar siloxisilicatos de alquilo de fórmula [(R1)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>]<sub>x</sub>(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>y</sub> (unidades MQ) en la que x e y son números enteros que varían de 50 a 80, y de manera que el grupo R1 representa un radical según se definió anteriormente, y es preferiblemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo hidroxilo, preferiblemente un grupo metilo.

- Como ejemplos de resinas de silicona sólidas de tipo MQ de tipo siloxisilicato, se pueden mencionar las comercializadas con la referencia SR1000 por la compañía General Electric, con la referencia TMS 803 por la compañía Wacker, o con el nombre KF-7312J por la compañía Shin-Etsu o DC 749 o DC 593 por la compañía Dow Corning.
- Como resinas de silicona que comprenden unidades de siloxisilcato MQ se pueden mencionar también las resinas de fenilalquilsiloxisilicato, tal como fenilpropildimetilsiloxisilicato (Silshine 151 comercializada por la compañía General Electric). La preparación de dichas resinas se describe especialmente en la patente US 5 817 302.

#### Resinas T:

Los ejemplos de resinas de silicona de tipo T que se pueden mencionar incluyen los polisilsesquioxanos de fórmula (RSiO<sub>3/2</sub>)<sub>x</sub> (unidades T) en la que x es mayor que 100 y de manera que el grupo R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, dichos polisilsesquioxanos también comprenden posiblemente grupos terminales Si-OH

Las resinas de polimetilsilsesquioxano que preferiblemente se pueden usar son aquellas en que R representa un grupo metilo, por ejemplo, las comercializadas:

- por la compañía Wacker con la referencia Resin MK, tal como Belsil PMS MK: polímero que comprende unidades repetitivas CH<sub>3</sub>SiO<sub>32</sub> (unidades T), que también puede comprender hasta 1 % en peso de unidades (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub> (unidades D) y que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 10 000 g/mol, o
  - por la compañía Shin-Etsu con la referencia KR220L, que están compuestas por unidades T de fórmula CH<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub> y tienen grupos terminales Si-OH (silanol), con la referencia KR242A, que comprenden 98 % de unidades T y 2 % de unidades dimetil D y tienen grupos terminales Si-OH, o alternativamente con la referencia KR251 que comprenden 88 % de unidades T y 12 % de unidades de dimetil D y tienen grupos terminales Si-OH.

#### Resinas MQT:

20

Las resinas que comprenden unidades MQT que son especialmente conocidas son las mencionadas en el documento US 5 110 890.

Una forma preferida de resinas de tipo MQT son las resinas MQT-propilo (también conocidas como MQTPr). Dichas resinas que se pueden usar en las composiciones según la invención son especialmente las resinas descritas y preparadas en la solicitud de patente WO 2005/075 542, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria por referencia.

La resina MQ-T-propilo preferiblemente comprende las siguientes unidades:

- $\begin{array}{cccc} 30 & (i) & (R1_3SiO_{1/2})_a \\ & (ii) & (R2_2SiO_{2/2})_b \\ & (iii) & (R3SiO_{3/2})_c \ y \\ & (iv) & (SiO_{4/2})_d \end{array}$ 
  - cor

R1, R2 y R3 que representan independientemente un radical basado en hidrocarburo, especialmente alquilo, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo y preferiblemente un radical alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo fenilo,

a es entre 0,05 y 0,5,

b es entre 0 y 0,3,

40 c es mayor que cero,

d es entre 0,05 y 0,6,

a + b + c + d = 1, y a, b, c y d son fracciones molares,

con la condición de que más de 40 %mol de los grupos R3 de la resina de siloxano sean grupos propilo.

Preferiblemente, la resina de siloxano comprende las siguientes unidades:

- 45 (i) (R1<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>a</sub>
  - (iii) (R3SiO<sub>3/2</sub>)<sub>c</sub> y
  - (iv)  $(SiO_{4/2})_d$

con

R1 y R3 que representan independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,

R1 es preferiblemente un grupo metilo y R3 es preferiblemente un grupo propilo,

a es entre 0,05 y 0,5 y preferiblemente entre 0,15 y 0,4,

5 c es mayor que cero, preferiblemente entre 0,15 y 0,4,

d es entre 0,05 y 0,6, preferiblemente entre 0,2 y 0,6 o alternativamente entre 0,2 y 0,55,

a + b + c + d = 1, y a, b, c y d son fracciones molares,

con la condición de que más de 40 %mol de los grupos R3 de la resina de siloxano sean grupos propilo.

Las resinas de siloxano que se pueden usar según la invención pueden obtenerse a través de un proceso que comprende la reacción de:

A) una resina MQ que comprende al menos 80 %mol de unidades (R1<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>a</sub> y (SiO<sub>4/2</sub>)<sub>d</sub>,

R1 que representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,

a y d son mayores que cero,

15 la relación a/d es entre 0,5 y 1,5;

У

10

25

30

35

40

B) una resina T-propilo que comprende al menos 80 %mol de unidades (R3SiO<sub>3/2</sub>)<sub>c</sub>,

R3 que representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,

20 c es mayor que cero,

con la condición de al menos 40 %mol de los grupos R3 sean grupos propilo,

en la relación en masa A/B es entre 95/5 y 15/85 y preferiblemente la relación en masa A/B es 30/70.

Ventajosamente, la relación en masa A/B es entre 95/5 y 15/85. Preferiblemente, la relación A/B es menor o igual que 70/30. Se ha demostrado que estas relaciones preferidas permiten depósitos cómodos debido a la ausencia de infiltración de las partículas rígidas de la resina MQ en el depósito.

Por lo tanto, preferiblemente, la resina de silicona se elige del grupo que comprende:

a) una resina de tipo MQ, elegida especialmente de (i) siloxisilicatos de alquilo, que pueden ser siloxisilicatos de trimetilo de fórmula  $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$ , en la que x e y son números enteros que varían de 50 a 80, y de manera que el grupo R1 representa un radical basado en hidrocarburo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo, y preferiblemente es un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo, y (ii) resinas de siloxisilicato de fenilalquilo, tal como siloxisilicato de fenilpropilmetilo, y/o

b) una resina de tipo T, elegida especialmente de los polisilsesquioxanos de fórmula (RSiO<sub>3/2</sub>)<sub>x</sub>, en la que x es mayor que 100 y el grupo R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo metilo, dichos polisilsesquioxanos también comprenden posiblemente grupos terminales Si-OH, y/o

c) una resina de tipo MQT, especialmente de tipo MQT-propilo, que puede comprender unidades (i)  $(R1_3SiO_{1/2})_a$ , (ii)  $(R2_2SiO_{2/2})_b$ , (iii)  $(R3SiO_{3/2})_c$  y (iv)  $(SiO_{4/2})_d$ ,

con R1, R2 y R3 que representan independientemente un radical basado en hidrocarburo, especialmente alquilo, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo y preferiblemente un radical alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo fenilo,

a es entre 0,05 y 0,5,

b es entre 0 y 0,3,

c es mayor que cero,

d es entre 0,05 y 0,6,

a + b + c + d = 1, y a, b, c y d son fracciones molares,

con la condición de que más de 40 %mol de los grupos R3 de la resina de siloxano sean grupos propilo.

Preferiblemente, cuando un aceite de fenil silicona está presente, está presente en la composición según la invención en un contenido total de sólidos de resina que varía de 1 % a 40 % en peso, preferiblemente que varía de 2 % a 30 % en peso y, todavía mejor, que varía de 3 % a 25 % en peso, con respecto al peso total de la composición según la invención.

Agentes gelificantes lipófilos

15

20

25

Según una realización, la composición según la invención puede comprender al menos un agente gelificante. Los agentes gelificantes que se pueden usar en las composiciones según la invención pueden ser agentes gelificantes lipófilos orgánicos o minerales, poliméricos o moleculares:

Los agentes gelificantes lipófilos minerales que se pueden mencionar incluyen arcillas opcionalmente modificadas, por ejemplo, hectoritas modificadas con un cloruro de amonio  $C_{10}$ - $C_{22}$ , por ejemplo, hectorita modificada con cloruro de diestearildimetilamonio, por ejemplo, el producto comercializado con el nombre Bentone 38V® por la compañía Elementis.

También se puede mencionar sílice pirógena opcionalmente sometida a un tratamiento superficial hidrófobo, cuyo tamaño de partícula es menor que 1 µm. Específicamente, se puede modificar químicamente la superficie de la sílice, mediante reacción química que genera una cantidad reducida de grupos silanol presentes en la superficie de la sílice. Es especialmente posible sustituir grupos silanol con grupos hidrófobos: a continuación, se obtiene una sílice hidrófoba. Los grupos hidrófobos pueden ser:

- grupos trimetilsiloxilo, que se obtienen especialmente al tratar la sílice pirógena en presencia de hexametildisilazano. Por lo tanto, las sílices tratadas se conocen como «Sililato de sílice» según CTFA (8a edición, 2000). Se comercializan, por ejemplo, con las referencias Aerosil R812® por la compañía Degussa, y Cab-O-Sil TS-530® por la compañía Cabot;
- grupos dimetilsilioxilo o polidimetilsiloxano, que se obtienen especialmente al tratar la sílice pirógena en presencia de polidimetilsiloxano o dimetildiclorosilano. Por lo tanto, las sílices tratadas se conocen como «Dimetil sililato de sílice» según CTFA (8a edición, 2000). Se comercializan, por ejemplo, con las referencias Aerosil R972® y Aerosil R974® por la compañía Degussa, y Cab-O-Sil TS-610® y Cab-O-Sil TS-720® por la compañía Cabot.
- 30 Entre los agentes gelificantes lipófilos que se pueden usar en las composiciones según la invención, también se pueden mencionar ésteres de ácido graso de dextrina, tales como palmitatos de dextrina, especialmente los productos comercializados con el nombre Rheopearl TL® o Rheopearl KL® por la compañía Chiba Flour.

Las poliamidas de silicona del tipo poliorganosiloxano también se pueden usar, tales como las descritas en los documentos US-A-5 874 069, US-A-5 919 441, US-A-6 051 216 y US-A-5 981 680.

- 35 Estos polímeros de silicona pueden pertenecer a las siguientes dos familias:
  - poliorganosiloxanes que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, estos dos grupos están en la cadena del polímero, y/o
  - poliorganosiloxanes que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, estos dos grupos están ubicados en injertos o ramas.
- 40 Colorantes

En un modo particularmente preferido, la composición según la invención comprende al menos una materia colorante. Preferiblemente, la materia colorante está presente en un contenido de al menos 0,1 % en peso con respecto al peso total de la composición. La materia colorante puede elegirse de materias colorantes pulverulentos (especialmente pigmentos y nácares) y materias colorantes solubles en agua o liposolubles.

A los efectos de la invención, el término «pigmentos» significa partículas blancas o coloreadas, minerales u orgánicas, que son insolubles en una disolución acuosa, y que se pretende que coloreen y/u opacifiquen la película de maquillaje resultante. Los pigmentos también incluyen nácares y pigmentos nacarosos.

Los pigmentos pueden estar presentes en una proporción de 0,1 % a 15 % en peso, especialmente de 1 % a 10 % en peso y, en particular, de 2 % a 8 % en peso con respecto al peso total de la composición cosmética.

Como pigmentos inorgánicos que se pueden usar en la invención, se pueden mencionar óxidos de titanio, óxidos de circonio u óxidos de cerio, y también óxidos de zinc, óxidos de hierro u óxidos de cromo, azul férrico, violeta de manganeso, azul ultramarino e hidrato de cromo.

5

15

25

35

40

45

50

Según una realización, los óxidos de titanio y óxidos de hierro son más particularmente considerados en la invención.

Según una realización, un pigmento que es adecuado para su uso en la invención puede en particular basarse en dióxido de titanio y óxido de hierro.

También puede ser un pigmento que tiene una estructura que puede ser, por ejemplo, del tipo sericita/óxido de hierro marrón/dióxido de titanio/sílice. Dicho pigmento se comercializa, por ejemplo, con la referencia Coverleaf NS o JS por la compañía Chemicals and Catalysts, y tiene una relación de contraste en la región de 30.

Un pigmento que es adecuado para su uso en la invención puede comprender una estructura que puede ser, por ejemplo, del tipo microesfera de sílice que contiene óxido de hierro. Un ejemplo de un pigmento que tiene esta estructura es el producto comercializado por la compañía Miyoshi con la referencia PC Ball PC-LL-100 P, este pigmento está constituido por microesferas de sílice que contienen óxido de hierro amarillo.

Entre los pigmentos orgánicos que se pueden usar en la invención, se puede mencionar el negro de carbón, pigmentos de tipo D&C, lacas basadas en carmín de cochinilla o en bario, estroncio, calcio o aluminio, o alternativamente los dicetopirrolopirroles (DPP) descritos en los documentos EP-A-542 669, EP-A-787 730, EP-A-787 731 y WO-A-96/08537.

Los términos «nácares» y «pigmentos nacarosos» debe entenderse que significan partículas coloreadas iridiscentes o no iridiscentes de cualquier forma, especialmente producidas por ciertos moluscos en su concha, o de otra forma sintetizadas, y que tienen un efecto de color por interferencia óptica.

Los nácares se pueden elegir de pigmentos nacarosos tales como mica de titanio recubierta con óxido de hierro, mica de titanio recubierta con oxicloruro de bismuto, mica de titanio recubierta con óxido de cromo, mica de titanio recubierta con un tinte orgánico y también pigmentos nacarosos basados en oxicloruro de bismuto. También pueden ser partículas de mica en la superficie de las cuales se superponen al menos dos capas sucesivas de óxidos metálicos y/o de materias colorantes orgánicas.

Los ejemplos de nácares que también se pueden mencionar incluyen mica natural recubierta con óxido de titanio, con óxido de hierro, con pigmento natural o con oxicloruro de bismuto.

30 Entre los nácares disponibles en el mercado, se pueden mencionar los nácares Timica, Flamenco y Duochrome (basados en mica) comercializados por la compañía Engelhard, los nácares Timiron comercializados por la compañía Merck, los nácares basados en mica Prestige, comercializados por la compañía Eckart, y los nácares basados en mica sintéticos Sunshine, comercializados por la compañía Sun Chemical.

Los nácares pueden tener más particularmente un color o reflejo amarillo, rosa, rojo, bronce, anaranjado, marón, dorado y/o cobre.

Como ilustraciones de nácares que se pueden usar en el contexto de la presente invención, se pueden mencionar los nácares de color dorado comercializados especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Brilliant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) y Monarch gold 233X (Cloisonne); los nácares bronces comercializados especialmente por la compañía Merck con los nombres Bronze fine (17384) (Colorona) y Bronze (17353) (Colorona) y por la compañía Engelhard con el nombre Super bronze (Cloisonne); los nácares anaranjados comercializados especialmente por la compañía Engelhard con los nombres Orange 363C (Cloisonne) y Orange MCR 101 (Cosmica) y por la compañía Merck con los nombres Passion orange (Colorona) y Matte orange (17449) (Microna); los nácares con tinte marrón comercializados especialmente por la compañía Engelhard con los nombres Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) y Brown CL4509 (Chromalite); los nácares con un tinte cobre comercializados especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Copper 340A (Timica); los nácares con un tinte rojo comercializados especialmente por la compañía Merck con el nombre Sienna fine (17386) (Colorona); los nácares con un tinte amarillo comercializados especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Yellow (4502) (Chromalite); los nácares entintados en rojo con un tinte dorado comercializados especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Sunstone G012 (Gemtone); los nácares rosa comercializados especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Tan opale G005 (Gemtone); los nácares negros con un tinte dorado comercializados especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Nu-antique bronze 240 AB (Timica); los nácares azules comercializados especialmente por la compañía Merck con el nombre Matte blue (17433) (Microna); los nácares blancos con un tinte plateado comercializados especialmente por la

compañía Merck con el nombre Xirona Silver; y los nácares dorados-verdes rosas-anaranjados comercializados especialmente por la compañía Merck con el nombre Indian summer (Xirona), y mezclas de estos.

Según una realización variante, una composición de la invención puede comprender como pigmentos un pigmento elegido de dióxido de titanio, pigmentos basados dióxido de titanio y óxido de hierro, o pigmentos basados en dióxido de titanio, por ejemplo, sericita/óxido de hierro marrón/dióxido de titanio/sílice, o mica natural recubierta con óxido de titanio, y mezclas de estos.

Una composición según la invención puede comprender también al menos una materia colorante diferente de los pigmentos, según se definieron anteriormente.

Dicha materia colorante se puede elegir de materias colorantes orgánicas o inorgánicas, liposolubles o solubles en agua, y materiales con un efecto óptico específico, y mezclas de estos.

Una composición cosmética según la invención, por lo tanto, también puede comprender tintes solubles en agua o liposolubles. Los tintes liposolubles son, por ejemplo, Sudan Red, DC Red 17, DC Green 6, β-caroteno, aceite de semilla de soja, Sudan Brown, DC Yellow 11, DC Violet 2, DC Orange 5 y amarillo de quinolina. Los tintes solubles de agua son, por ejemplo, jugo de remolacha o azul de metileno.

15 Una composición cosmética según la invención también puede contener al menos un material con un efecto óptico específico.

Este efecto es diferente de un efecto de tono convencional simple, es decir, un efecto unificado y estabilizado como se produce mediante materias colorantes estándares, por ejemplo, pigmentos monocromáticos. A los efectos de la invención, el término «estabilizado» significa que carece de un efecto de variabilidad del color como una función del ángulo de observación o, alternativamente, en respuesta a un cambio de temperatura.

Por ejemplo, este material se puede elegir de partículas con un tinte metálico, agentes colorantes goniocromáticos, pigmentos de difracción, agentes termocromáticos, abrillantadores ópticos, y también fibras, especialmente fibras de interferencia.

Las partículas con un tinte metálico que se pueden usar en la invención se eligen en particular de:

- partículas de al menos un metal y/o de al menos un derivado de metal,
  - partículas que comprenden un sustrato de un único material o múltiples materiales orgánico o inorgánico, al menos parcialmente recubierto con al menos una capa con un reflejo metálico que comprende al menos un metal y/o al menos un derivado de metal, y
  - mezclas de las dichas partículas.

5

20

40

Entre los metales que pueden estar presentes en las dichas partículas, se pueden mencionar, por ejemplo, Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr, Mo, Ti, Zr, Pt, Va, Rb, W, Zn, Ge, Te y Se, y mezclas o aleaciones de estos. Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo y Cr y mezclas o aleaciones de estos (por ejemplo, bronces y latones) son metales preferidos.

El término «derivados de metal» pretende denotar compuestos derivados de metales, especialmente óxido, fluoruros, cloruros y sulfuros.

Las ilustraciones de estas partículas que se pueden mencionar incluyen partículas de aluminio, tales como las comercializadas con los nombres Starbrite 1200 EAC® por la compañía Siberline y Metalure® por la compañía Eckart

También se pueden mencionar los polvos metálicos de cobre o de mezclas de aleaciones tales como las referencias 2844 comercializadas por la compañía Radium Bronze, pigmentos metálicos, por ejemplo, aluminio o bronce, tales como los comercializados con los nombres Rotosafe 700 de la compañía Eckart, partículas de aluminio recubiertas con sílice comercializadas con el nombre Visionaire Bright Silver de la compañía Eckart, y partículas de aleaciones metálicas, por ejemplo, los polvos de bronce recubiertos con sílice (aleación de cobre y zinc) comercializados con el nombre Visionaire Bright Natural Gold de la compañía Eckart.

También pueden ser partículas que comprenden un sustrato de vidrio, por ejemplo, las comercializadas por la compañía Nippon Sheet Glass con el nombre Microglass Metashine.

El agente colorante goniocromático se puede elegir, por ejemplo, de estructuras de interferencia multicapa y agentes colorantes de cristal líquido.

Los ejemplos de estructuras de interferencia multicapa simétricas que se pueden usar en las composiciones preparadas según la invención son, por ejemplo, las siguientes estructuras: Al/SiO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/Al, los pigmentos que

tienen esta estructura son comercializados por la compañía DuPont de Nemours; Cr/MgF<sub>2</sub>/Al/MgF<sub>2</sub>/Cr, los pigmentos que tienen esta estructura se comercializan con el nombre Chromaflair por la compañía Flex; MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los pigmentos que tienen estas estructuras se comercializan con el nombre Sicopearl por la compañía BASF; MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/óxido de mica/SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>; mica/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>; SnO/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SnO;  $Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3;\ SnO/mica/TiO_2/SiO_2/TiO_2/mica/SnO,\ los\ pigmentos\ que\ tienen\ estas\ estructuras\ se\ comercializan$ con el nombre Xirona por la compañía Merck (Darmstadt). A modo de ejemplo, estos pigmentos pueden ser los pigmentos de la estructura sílice/óxido de titanio/óxido de estaño comercializada con el nombre Xirona Magic por la compañía Merck, los pigmentos de estructura sílice/óxido de hierro marrón comercializados con el nombre Xirona Indian Summer por la compañía Merck y los pigmentos de sílice/óxido de titanio/mica/óxido de estaño comercializados con el nombre Xirona Caribbean Blue por la compañía Merck. También se pueden mencionar los pigmentos Infinite Colors de la compañía Shiseido. Dependiendo del espesor y la naturaleza de los diversos recubrimientos, se obtienen diferentes efectos. Por lo tanto, con la estructura Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al/ SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el color cambia de verde-dorado a rojo-gris para las capas de SiO<sub>2</sub> de 320 a 350 nm; de rojo a dorado para las capas de SiO<sub>2</sub> de 380 a 400 nm; de violeta a verde para las capas de SiO<sub>2</sub> de 410 a 420 nm; de cobre a rojo para las capas de SiO<sub>2</sub> de 430 a 440 nm.

Los ejemplos de pigmentos con una estructura multicapa polimérica que se pueden mencionar incluyen los comercializados por la compañía 3M con el nombre Color Glitter.

Los ejemplos de partículas goniocromáticas de cristal líquido que se pueden usar incluyen las comercializadas por la compañía Chenix y también el producto comercializado con el nombre Helicone® HC por la compañía Wacker.

Las materias colorantes, en particular los pigmentos tratados con un agente hidrófobo, pueden estar presentes en la composición en un contenido que varía de 0,1 % a 50 % en peso, preferiblemente, que varía de 0,5 % a 30 % en peso y, preferencialmente, que varía de 1 % a 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

#### Cargas:

10

15

35

25 La composición según la invención puede comprender al menos una carga.

A los efectos de la presente invención, el término «carga» denota partículas sólidas de cualquier forma, que están en una forma insoluble y dispersadas en el medio de la composición, incluso a temperaturas que pueden alcanzar hasta el punto de fusión de todas las sustancias grasas de la composición.

Generalmente, las cargas usadas según la invención son incoloras o blancas, a saber no pigmentarias, es decir, no se usan para proporcionar un color o tono particular a la composición según la invención, incluso aunque su uso puede conducir inherentemente a dicho resultado. Estas cargas sirven especialmente para modificar la reología o la textura de la composición.

En este sentido, existen diferentes nácares, materiales pigmentarios orgánicos, por ejemplo, negro de carbón, pigmentos de tipo D&C y lacas basadas en carmín de cochinilla o en bario, estroncio, calcio o aluminio, y materiales pigmentarios inorgánicos, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de circonio u óxido de cerio, y también óxidos de hierro (negro, amarillo o rojo), óxido de cromo, violeta de manganeso, azul ultramarino, hidrato de cromo y azul férrico, que se usan por sí mismos para proporcionar un tono y coloración a las composiciones que los incorporan.

A los efectos de la invención, dichos compuestos no están abarcados por la definición de cargas, que, por lo tanto, abarca cargas no pigmentarias, que pueden ser orgánicos o inorgánicas.

40 Las cargas no pigmentarias usadas en las composiciones según la presente invención pueden ser de forma lamelar, globular o esférica, o de tipo fibra, o de cualquier forma intermedia entre estas formas definidas.

El tamaño de las partículas, es decir, su granulometría, se elige para garantizar la buena dispersión de las cargas en la composición según la invención. La granulometría de las partículas se puede distribuir dentro del intervalo de 5 μm a 10 nm y en particular de 10 μm a 10 nm.

Las cargas según la invención pueden o no estar recubiertas en la superficie, en particular, tratadas en la superficie con siliconas, aminoácidos, derivados de fluoro o cualquier otra sustancia que promueva la dispersión y la compatibilidad de la carga en la composición.

#### Cargas minerales

A los efectos de la presente invención, los términos «mineral» e «inorgánico» se usan de manera intercambiable.

50 Entre las cargas minerales no pigmentarias que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden mencionar talco, mica, sílice, perlita, que está comercialmente disponible a través de la compañía World Minerals Europe con el nombre comercial Perlite P1430, Perlite P2550 o Perlite P204, caolín, carbonato de calcio

precipitado, carbonato de magnesio, carbonato de magnesio hidrógeno, hidroxiapatita, nitruro de boro, microesferas de sílice huecas (Silica Beads® de Maprecos), y microcápsulas de vidrio o cerámica, y mezclas de estas. Según una realización, la composición cosmética según la invención comprende al menos una carga mineral no pigmentaria elegida del grupo que comprende caolín, talco, sílice, perlita y arcilla, y mezclas de estos.

#### 5 Cargas orgánicas

10

30

35

Entre las cargas orgánicas que se pueden mencionar están el polvo de poliamida (Orgasol® Nylon® de Atochem), polvo de poli-β-alanina y polvo de polietileno, lauroilisina, almidón, polvos de polímero de tetrafluoroetileno (Teflon®), microesferas poliméricas huecas tales como las de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo, por ejemplo, Expancel® (Nobel Industrie) o de copolímero de ácido acrílico (tal como Polytrap (Dow Corning)), copolímeros de acrilato, PMMA, estearato de oligómero de ácido 12-hidroxiesteárico y microperlas de resina de silicona (por ejemplo, Tospearls® de Toshiba), carbonato de magnesio, carbonato de magnesio hidrógeno y jabones metálicos derivados de ácidos carboxílicos orgánicos que contienen de 8 a 22 átomos de carbono y preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, estearato de zinc, estearato de magnesio, estearato de litio, laurato de zinc o miristato de magnesio, y mezclas de estos.

15 A los efectos de la presente invención, las cargas orgánicas son diferentes de los pigmentos.

También pueden ser partículas que comprenden un copolímero, el dicho copolímero comprende lactona de trimetilol hexilo. En particular, puede ser un copolímero de diisocianato de hexametileno/lactona de trimetilol hexilo. Dichas partículas están especialmente disponibles comercialmente, por ejemplo, con el nombre Plastic Powder D-400® o Plastic Polvo D-800® de la compañía Toshiki.

Según una realización, una composición de la invención puede comprender al menos una carga elegida de talco, sílice, almidón, arcilla, caolín y perlita, y mezclas de estos.

Se pueden usar uno o más dispersantes, según sea apropiado, para proteger las cargas o partículas dispersadas contra la aglomeración o floculación. Se pueden agregar independientemente de las cargas o partículas sólidas o en forma de una dispersión coloidal de partículas.

La concentración de dispersantes se elige para obtener una dispersión satisfactoria de las partículas sólidas (sin floculación).

Este dispersante puede ser un tensioactivo, un oligómero, un polímero o una mezcla de varios de estos, que cargan una o más funcionalidades con intensa afinidad por la superficie de las partículas que se van a dispersar. En particular, se usan ésteres de poli(ácido 12-hidroxiesteárico), tales como estearato de poli(ácido 12-hidroxiesteárico) con un peso molecular de aproximadamente 750 g/mol, tal como el producto comercializado con el nombre Solsperse 21 000® por la compañía Avecia, ésteres de poli(ácido 12-hidroxiesteárico) con polioles tales como glicerol o diglicerol, tales como dipolihidroxiestearato de polygliceril-2 (nombre de CTFA) comercializado con la referencia Dehymuls PGPH® por la compañía Henkel (o poli(12-hidroxiestearato) de diglicerilo), o alternativamente poli(ácido 12-hidroxiesteárico), tal como el producto comercializado con la referencia Arlacel P100 por la compañía Unigema, y mezclas de estos.

Como otros dispersantes que se pueden usar en la composición de la invención, se pueden mencionar los derivados de amonio cuaternario de ácidos grasos policondensados, por ejemplo, Solsperse 17 000® comercializado por la compañía Avecia, y mezclas de polidimetilsiloxano/oxipropileno tales como las comercializadas por la compañía Dow Corning con las referencias DC2-5185 y DC2-5225 C.

40 Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos un compuesto elegido de un aceite basado en hidrocarburo y/o una sustancia pastosa grasa y/o una materia colorante y/o una carga y/o un agente gelificante lipófilo y/o una resina de silicona; y una mezcla de estos.

Ingredientes cosméticos adicionales habituales

La composición según la invención también puede comprender cualquier ingrediente cosmético común, que se puede elegir especialmente de polímeros formadores de película, antioxidantes, fragancias, agentes conservantes, neutralizantes, tensioactivos, pantallas solares, vitaminas, humectantes, compuestos autobronceantes, agentes activos antiarrugas, emolientes, agentes activos hidrófilos o lipófilos, depuradores de radicales libres, desodorantes, secuestrantes, agentes formadores de película y polímeros semicristalinos, y mezclas de estos.

Es evidente que el experto en la técnica tomará el cuidado de seleccionar los ingredientes adicionales opcionales y/o la cantidad de estos, de manera que las propiedades ventajosas de la composición según la invención no sean afectadas o no sean sustancialmente afectadas adversamente por la adición contemplada.

Las composiciones según la invención pueden estar en cualquier forma común aceptable para una composición cosmética. Por lo tanto, pueden estar en forma de una suspensión, una dispersión especialmente de aceite en agua por medio de vesículas, una emulsión aceite en agua, agua en aceite o múltiple; una colada o sólido moldeado especialmente como una barra o una placa, o un sólido compactado.

5 Un experto en la técnica puede seleccionar la forma galénica adecuada, y también el método para prepararla, en función de su conocimiento general, tomando en cuenta en primer lugar la naturaleza de los constituyentes usados, especialmente su solubilidad en el soporte y, en segundo lugar, la aplicación prevista de la composición.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende menos de 3 % y, todavía mejor, menos de 1 % en peso de agua con respecto al peso total de la composición. Incluso más preferiblemente, la composición es totalmente anhidra. El término «anhidro» significa especialmente que no se agrega agua preferiblemente de manera deliberada a la composición, pero puede estar presente en cantidades traza en los diversos compuestos usados en la composición.

Según una realización preferida, la composición según la invención es un lápiz labial.

Según un modo particular, la composición está en forma sólida a 20 °C. En el caso de un lápiz labial, puede ser una barra de lápiz labial o una colada de lápiz labial en una placa, por ejemplo.

El término «sólido» se refiere a una composición cuya dureza, medida según el siguiente protocolo, es mayor o igual que 30 Nm<sup>-1</sup> a una temperatura de 20 °C y a presión atmosférica (760 mmHg).

Protocolo para medir la dureza:

10

30

40

La dureza de la composición se mide según el siguiente protocolo:

20 La barra del lápiz labial se almacena a 20 °C durante 24 horas antes de medir la dureza.

La dureza se puede medir a 20 °C a través del método de «alambre de queso», que consiste en cortar transversamente un varilla de producto, que es preferiblemente un cilindro circular, por medio de un alambre de tungsteno rígido de 250  $\mu$ m de diámetro, al mover el alambre con respecto a la barra a una velocidad de 100 mm/minuto.

La dureza de las muestras de composiciones de la invención, expresada en Nm<sup>-1</sup>, se mide usando una máquina de prueba de tracción DFGHS2 de la compañía Indelco-Chatillon.

La medición se repite tres veces y a continuación se promedia. El promedio de los tres valores leídos usando la máquina de prueba de tracción mencionado anteriormente, indicado Y, se proporciona en gramos. Este promedio se convierte en newtons y luego se divide entre L que representa la distancia más larga a través de la cual pasa el alambre. En el caso de una varilla cilíndrica, L es igual al diámetro (en metros).

La dureza se convierte en Nm<sup>-1</sup> mediante la ecuación a continuación:

$$(Y \times 10^{-3} \times 9.8)/L$$

Para una medición a una temperatura diferente, la barra se almacena durante 24 horas a esta nueva temperatura antes de la medición.

Según este método de medición, la composición según la invención tiene, preferiblemente, una dureza a 20 °C y a presión atmosférica mayor o igual que 40 Nm<sup>-1</sup> y, preferiblemente, mayor que 50 Nm<sup>-1</sup>.

Preferiblemente, la composición según la invención tiene especialmente, según este método de medición, una dureza a 20 °C menor que 500 Nm<sup>-1</sup>, especialmente, menor que 400 Nm<sup>-1</sup> y, preferiblemente, menor que 300 Nm<sup>-1</sup>.

Una composición sólida según la invención tendrá, ventajosamente, según este método de medición, una dureza a 20 °C y a presión atmosférica que varía de 45 a 100 Nm<sup>-1</sup> y, preferiblemente, de 55 a 85 Nm<sup>-1</sup>.

Las composiciones según la invención se pueden usar para cuidar o maquillar materiales queratinosos tales como la piel, las pestañas, las cejas, las uñas o los labios y, más particularmente, para maquillar los labios, las pestañas y/o el rostro.

Según una realización preferida, la composición según la invención es un lápiz labial, en particular, en forma de barra.

Por lo tanto, pueden estar en forma de un producto para el cuidado y/o el maquillaje de la piel corporal o facial, los labios, las pestañas, las cejas o las uñas; un producto protector solar o autobronceante; pueden estar,

ventajosamente, en forma de una composición para maquillaje, especialmente una máscara, un delineador de ojos, un lápiz labial, un polvo facial, una sombra de ojos o una base.

Un objeto de la invención es también un proceso cosmético para tratar materiales queratinosos, especialmente la piel corporal o facial, los labios y/o las pestañas, que comprende la aplicación de dichos materiales de una composición cosmética, según se definieron anteriormente.

Este proceso según la invención posibilita cuidar o maquillar especialmente dichos materiales queratinosos, en particular, los labios, al aplicar una composición, especialmente, una composición de lápiz labial.

La invención se ilustra en mayor detalle en las siguientes realizaciones ejemplares no limitantes.

Ejemplos 1 y 2: Lápices de labios sólidos

5

10 Se prepararon las siguientes composiciones de lápiz de labios sólidas:

Tipo cosmético	US INCI y referencia comercial	Composición 1 según la invención (% en peso)	Composición 2 según la invención (% en peso)
Tinte	Laca amarillo 5	0,86	0,86
Tinte	Óxidos de hierro (y) óxidos de hierro	0,96	0,96
Tinte	Laca azul 1	0,2	0,2
Tinte	Rojo 7	0,45	0,45
Tinte	Dióxido de titanio	0,2	0,2
Nácar	Mica (y) dióxido de titanio	4,3	4,3
Cera	Cera microcristalina (Microwax HW de Paramelt)	10	10
Cera	Alquil C30-45 dimeticona (SF 1642 de Momentive Performance Materiales)	2,5	2,5
Sustancia grasa	Cocoglicéridos hidrogenados (Softisan 100 de Sasol)	10	10
Compuesto supramolecular	Jarcol 24 (51,5 % en isododecano: Compuesto supramolecular 12 preparado anteriormente)	26,45	26,45
Resina de silicona	Siloxisilicato de trimetilo (SR 1000 de Momentive)	-	5
Silicona	Fenil trimeticona (Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning)	17,63	16,38
Silicona	Trimetilsiloxifenil dimeticona (Wacker-Belsil PDM 1000 de Wacker)	26,45	22,70

Tipo cosmético	US INCI y referencia comercial	Composición 1 según la invención (% en peso)	Composición 2 según la invención (% en peso)
	TOTAL:	100	100
	DUREZA	73,1 Nm <sup>-1</sup>	77,9 Nm <sup>-1</sup>

#### Protocolo de preparación:

En una primera etapa, los pigmentos se molieron en un molino de tres rodillos en parte de la fenil trimeticona.

- A continuación, el resto de los ingredientes liposolubles (excepto las ceras) se mezcló en un recipiente de calentamiento a una temperatura de aproximadamente 45 °C usando una mezcladora Rayneri. Una vez que la mezcla se volvió homogénea, la composición se calentó hasta 98 °C y se agregaron las ceras. Una vez que la fase grasa se volvió homogénea, el material pigmentario molido y los nácares, si estaban presentes, se incorporaron a la mezcla.
- Finalmente, la composición se vertió en moldes (precalentados hasta 40 °C) para producir barras de 11,6 mm de diámetro, y todo se dejó enfriar en un congelador durante el tiempo necesario para lograr un endurecimiento eficaz (aproximadamente 1 hora). A continuación, las barras se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 24 horas.

#### Evaluación:

15

20

Para las composiciones 1 y 2, se obtuvieron barras homogéneas sólidas (que no se rompen durante la aplicación) y que son estables a 23 °C y a 45 °C durante 1 mes (no se observó exudación ni separación de fases). Las barras obtenidas se aplican fácilmente sobre los labios (fácil deslizamiento y erosión de barra) y el depósito obtenido es homogéneo y de espesor uniforme.

Después de la aplicación de las composiciones a los labios, se observaron los siguientes resultados:

Para cada una de las composiciones 1 y 2, los depósitos de maquillaje obtenidos son homogéneos, cómodos, de larga duración y no son pegajosos. Además, para cada uno de los depósitos, se obtuvo un nivel satisfactorio de brillo (depósito sedoso), inmediatamente después de la aplicación y 1 hora después de la aplicación.

Ejemplo 3: Estudio de la compatibilidad de los aceites con el compuesto supramolecular (Jarcol 24: 51,5 % en isododecano: Compuesto supramolecular 12 preparado anteriormente)

Se mezclaron el compuesto supramolecular y cada aceite de silicona no volátil en las respectivas relaciones en peso 30/70, 50/50 y 70/30, y se observó el aspecto de la mezcla a temperatura ambiente.

25 Se dice que el aceite es «compatible» con el compuesto supramolecular cuando la mezcla obtenida es líquida, transparente e incolora.

Se dice que el aceite es «incompatible» con el compuesto supramolecular cuando la mezcla obtenida es una mezcla de dos fases.

Los resultados se proporcionan en la tabla a continuación:

Compatibilidad del com aceites de silicona	En las relaciones compuesto supramolecular/aceite de silicona				
			30/70	50/50	70/30
Referencia comercial	Nombre de la US INCI	Fórmula estructural	compatibilidad	compatibilidad	compatibilidad
DC556 de Dow Corning	Fenil trimeticona 20 cSt		Sí	Sí	Sí

Compatibilidad del com aceites de silicona	En las relaciones compuesto supramolecular/aceite de silicona				
			30/70	50/50	70/30
Referencia comercial	Nombre de la US INCI	Fórmula estructural	compatibilidad	compatibilidad	compatibilidad
		S(CH <sub>3</sub> )			
KF-56A de Shin-Etsu	Difenilsiloxifenil trimeticona	(C <sup>11</sup> / <sub>1</sub> / <sub>2</sub> (C) - (C)	Sí	Sí	Sí
PH1555 de Dow Corning	Trisiloxano de trimetil pentafenilo 175 cSt	CH, C	No	Sí	Sí
Belsil PDM1000 de Wacker	Trimetil siloxifenil dimeticona 1000 cSt	C20550 - 500	No	No	No
Silshine 151 de Momentive Performance Materials	Silicato de fenilpropildimetil siloxi	(3) (3) (5) (6) (6)	Sí	Sí	Sí
KF-54 de Shin-Etsu	Difenil dimeticona 400 cSt		No	No	No

Ejemplo 4: Lápiz de labios sólido (barra)

Se preparó la siguiente composición de lápiz de labios sólida:

Nombre	Nombre de LIS INCL y referencia comercial		Cantidad (%)	Fase						
(Jarcol	24:	51,5	%	en	isododecano:	Compuesto	supramolecular	12	21	A1

Nombre de US INCI y referencia comercial	Cantidad (%)	Fase
preparado anteriormente)		
Fenil trimeticona (DC 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning)	32,60	
Trimetilsiloxifenil dimeticona (Wacker-Belsil PDM 1000 de Wacker)	18,90	A2
Cera de polietileno (Performalene 500L polyethylene de New Fase Technologies)	8,00	В
Fenil trimeticona (DC 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning)	11,50	С
Dióxido de titanio	1,82	
Rojo 7	1,51	
Laca rojo 28	1,26	
Laca amarillo 6	2,05	
Óxidos de hierro	1,36	

#### Protocolo de preparación:

En una primera etapa, los pigmentos de fase C se molieron en un molino de tres rodillos en parte de la fenil trimeticona.

- Los ingredientes de fase A1 se mezclaron en un recipiente de calentamiento y se llevaron hasta una temperatura de 100 °C mientras se agitaban con una mezcladora Rayneri. A continuación, se introdujo la fase B muy cuidadosamente, la mezcla se calentó durante 5 minutos, y después la cera se agregó y mezcló hasta que se disolvió totalmente. El material pigmentario molido obtenido anteriormente se introdujo gradualmente y se homogeneizó completamente con calentamiento durante 15 minutos.
- Finalmente, la composición se vertió en moldes (precalentados hasta 40 °C) para producir barras de 11,6 mm de diámetro, y todo se dejó enfriar en un congelador durante el tiempo necesario para lograr un endurecimiento eficaz (aproximadamente 1 hora). A continuación, las barras se dejaron reposar a temperatura ambiente (20 °C) durante 24 horas.

Dureza de la composición

20

25

15 La dureza de la composición se mide según el siguiente protocolo:

La barra del lápiz labial se almacena a 20 °C durante 24 horas antes de medir la dureza.

La dureza se puede medir a 20  $^{\circ}$ C a través del método de «alambre de queso», que consiste en cortar transversamente un varilla de producto, que es preferiblemente un cilindro circular, por medio de un alambre de tungsteno rígido de 250  $\mu$ m de diámetro, al mover el alambre con respecto a la barra a una velocidad de 100 mm/minuto.

La dureza de las muestras de composiciones de la invención, expresada en Nm<sup>-1</sup>, se mide usando una máquina de prueba de tracción DFGHS2 de la compañía Indelco-Chatillon.

La medición se repite tres veces y a continuación se promedia. El promedio de los tres valores leídos usando la máquina de prueba de tracción mencionado anteriormente, indicado Y, se proporciona en gramos. Este promedio se convierte en newtons y luego se divide entre L que representa la distancia más larga a través de la cual pasa el alambre. En el caso de una varilla cilíndrica, L es igual al diámetro (en metros).

La dureza se convierte en Nm<sup>-1</sup> mediante la ecuación a continuación:

$$(Y \times 10^{-3} \times 9.8)/L$$

Para una medición a una temperatura diferente, la barra se almacena durante 24 horas a esta nueva temperatura antes de la medición.

Dureza (Acondicionamiento Ø 11,6 mm)
74 ± 6 g
62 ± 4 N.m <sup>-1</sup>

5

10

#### Evaluación

Se obtuvieron barras homogéneas sólidas (que no se rompen durante la aplicación) y que son estables a 23 °C y a 45 °C durante 1 mes (no se observó exudación ni separación de fases). Las barras obtenidas se aplican fácilmente sobre los labios (fácil deslizamiento y erosión de barra) y el depósito obtenido exhibe un nivel de brillo aceptable (depósito sedoso), inmediatamente después de la aplicación y 1 hora después de la aplicación, y es homogéneo, cómodo y de espesor uniforme.

Se llevó a cabo una evaluación sensorial de las propiedades cosméticas en la aplicación (facilidad de aplicación, deslizamiento, ausencia de pegajosidad) y en el tiempo (permanencia del color, ausencia de efecto de secarse y salirse) en un panel de 10 usuarios habituales de lápiz de labios de larga duración en forma de barra.

Para todos los usos, la composición es de fácil aplicación (se desliza bien en los labios) y tiene un efecto de larga duración (efecto de color permanente). La película depositada se usa de manera ligera, no es grasosa, no es pegajosa y es cómoda; no se seca y sale de los labios, o incluso tiene el efecto de humectarlos.

Ejemplo 5: Lápiz de labios sólido (barra)

Se preparó la siguiente composición de lápiz de labios según el protocolo descrito en el Ejemplo 4.

Nombre químico y referencia comercial	Cantidad (%)	Fase
Jarcol 24 (55,6 % en isododecano) (compuesto supramolecular 12 preparado anteriormente)	21	A1
Fenil trimeticona (Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning) (viscosidad 20 cSt)	20,53	
Benzoato de alquilo C12-15 (Tegosoft TN de Evonik Goldschmidt)	10,67	
Trimetilsiloxifenil dimeticona (Wacker-Belsil PDM 1000 de Wacker)	18,30	A2
Cera de polietileno (Performalene 500L polyethylene de New Fase Technologies)	10,00	В
Fenil trimeticona (Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning) (viscosidad 20 cSt)	11,50	С
Dióxido de titanio	1,82	
Rojo 7 (Unipure Red LC 3079 OR de LCW (Sensient))	1,51	
Laca rojo 28	1,26	

Nombre químico y referencia comercial	Cantidad (%)	Fase
Laca amarillo 6	2,05	
Óxidos de hierro	1,36	

La dureza de la composición se midió según se describe en el Ejemplo 4 anterior: 74 ± 5 N.m<sup>-1</sup>.

15

30

35

40

En la evaluación con los probadores, la textura se desliza fácilmente durante la aplicación. El depósito es fino, brillante, cómodo y no pegajoso. La permanencia del color en el tiempo es buena.

- La composiciones 4 y 5, en las que la fenil trimeticona está en un contenido más alto que la trimetilsiloxifenil dimeticona, y el contenido de agentes para estructurar la fase grasa líquida es menor que 20 %, en comparación con los Ejemplos 1 y 2 descritos anteriormente, posibilitan mejorar adicionalmente las propiedades cosméticas después de la aplicación sobre los labios, en particular, en relación con la ausencia de efecto pegajoso, delgadez de la película depositada y homogeneidad del resultado del maquillaje.
- 10 Composición cosmética que comprende un compuesto supramolecular capaz de establecer enlaces de hidrógeno y dos aceites de silicona particulares distintos
  - La presente invención se refiere a una composición cosmética, especialmente para cuidar y/o maquillar materiales queratinosos, en particular la piel o los labios, especialmente los labios, que comprende nuevos compuestos A (denominados en el contexto de la presente solicitud de patente compuestos supramoleculares) capaces de establecer enlaces de hidrógeno con grupos de unión colaboradores, combinados con una cera y al menos dos aceites distintos, elegidos de aceites de silicona.
  - Según un modo particular, la composición de la invención comprende al menos compuestos supramoleculares nuevos combinados con al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, en particular, una cera y al menos dos aceites de silicona particulares distintos.
- Existen muchas composiciones cosméticas en las que se desean propiedades de brillo y/o permanencia de la película depositada, después de la aplicación sobre los materiales queratinosos. Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen lápices labiales o esmaltes de uñas. Para obtener dicho resultado, se pueden combinar materiales de partida particulares, especialmente lanolinas, con aceites «brillantes» tales como polibutenos, o ésteres de ácido o alcohol graso con un número elevado de carbonos; o alternativamente ciertos aceites vegetales; o alternativamente ésteres que resultan de la esterificación parcial o total de un compuesto alifático hidroxilado con un ácido aromático, según se describen en la solicitud de patente EP 1 097 699.
  - Sin embargo, estos aceites combinados con compuestos obtenidos mediante la modificación de aceites que contienen una función de OH o NH2 pueden producir un problema de pegajosidad. Esta naturaleza pegajosa es desagradable y provoca que estas formulaciones dejen marcas en los soportes, por ejemplo, vasos o tazas de café. Además, la presencia de un agente formador de película para la permanencia de la película sobre los materiales queratinosos puede conducir a composiciones que se secan y salen.
  - Asimismo, cuando se busca obtener composiciones sólidas, es importante que la estructuración de la composición le imparta suficiente resistencia para impedir que se agriete, por ejemplo, durante la aplicación a materiales queratinosos, especialmente la piel o los labios, mientras al mismo tiempo sea estable (sin exudación ni separación de fases) a lo largo del tiempo (especialmente después de 1 mes a 23 °C, y también a 45 °C). Además, la composición también debe ser fácil de aplicar, especialmente en relación con el deslizamiento durante la aplicación y de esparcir la torta (cantidad depositada).
  - Por lo tanto, los formuladores buscan materiales de partida y/o sistemas para obtener composiciones cuyo depósito es fino y cómodo, sin efecto de sacarse y salirse y que se caracteriza por un efecto brillante y sin pegajosidad (o al menos moderadamente sin pegajosidad). En el caso particular de las composiciones sólidas, los formuladores también buscan composiciones que sean fáciles de aplicar, que se puedan esparcir fácilmente y que sean estables a lo largo del tiempo, cuyo depósito sobre la piel o los labios no se transfiera y que exhiban buena permanencia y se caractericen por un efecto sin pegajosidad (o al menos moderadamente sin pegajosidad).
- El objetivo de la presente invención es proponer composiciones cosméticas, especialmente composiciones sólidas, para obtener tal depósito uniforme sobre los materiales queratinosos, que tal depósito tenga buena permanencia (especialmente permanencia del color del depósito y permanencia del brillo a lo largo del tiempo, en particular 1 hora

después de la aplicación), mientras al mismo tiempo sea resistente a la transferencia o de desgaste a largo plazo y no pegajoso (o moderadamente pegajoso) y particularmente cómodo de usar.

Un objeto de la presente invención es una composición cosmética, preferiblemente para maquillar y/o cuidar materiales queratinosos, especialmente la piel o los labios, en particular los labios, que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos:

- (a) un compuesto A (denominado, en el contexto de la presente solicitud de patente, compuesto supramolecular) que se puede obtener mediante la reacción entre:
- al menos un aceite que carga al menos una función reactiva nucleófila elegida de OH, en el que el aceite que carga la función reactiva se elige, solo o como una mezcla, de:
- 10 (i) alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono y que comprenden uno o más OH:
  - (ii) ésteres y éteres que cargan al menos un grupo OH libre, especialmente ésteres y éteres de poliol parciales, y ésteres de ácido carboxílico hidroxilados;
  - (iii) aceites naturales hidroxilados, aceites naturales y aceites vegetales modificados; y
- al menos un grupo de unión capaz de establecer enlaces de hidrógeno con uno o más grupos de unión colaboradores, cada apareamiento de un grupo de unión implica al menos tres enlaces de hidrógeno, el dicho grupo de unión carga al menos una función reactiva de isocianato capaz de hacer reacción con la función reactiva cargada por el aceite, el dicho grupo de unión comprende además al menos una unidad de fórmula (I) o (II):

20 en la que:

25

30

5

(a) en la fórmula (I), los siguientes están presentes:

- R<sub>1</sub> = - isoforona- y R2 = metilo,

 $-R_1 = -(CH_2)_{6}$ - y R2 = metilo,

-  $R_1 = -(CH_2)_{6}$ - y R2 = isopropilo, o

- R1 = 4,4'-metilenobisciclohexileno y R2 = metilo,

o alternativamente

- (b) en la fórmula (II), R1 representa el radical -isoforona-, R2 = metilo y R3 = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCO-NH-isoforona-;
- (b) al menos dos aceites de silicona no volátiles distintos elegidos de:
- i) aceites de fenil silicona, en particular de fórmula (II) o (VII) a continuación:

en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, o un fenilo, al menos uno de los grupos R es un grupo fenilo,

en la que:

5

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo.
- m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;
- ii) polidimetilsiloxanos (PDMS) lineales o cíclicos,
- iii) polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono,

entendiéndose que:

- al menos uno de los aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (II) o de fórmula (VII) con p = 0 (también conocido como aceite que es «compatible» con el compuesto supramolecular en la descripción) y
- al menos uno de los dichos aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (VII) con p ≠ 0 y R₃ y R₄ son radicales basados en hidrocarburo C₁-C₃₀ y especialmente C₁-C₁₂ saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, (también conocido como aceite que es «incompatible» con el compuesto supramolecular en la descripción) («segundo» aceite de silicona no volátil),
- el dicho «primero» aceite de silicona no volátil está presente en un contenido mayor o igual que el dicho «segundo» aceite de silicona no volátil.

У

25

30

35

(c) de manera ventajosa al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, elegido especialmente de ceras y/o sustancias grasas pastosas, en particular ceras, preferiblemente ceras apolares en un contenido menor o igual que 20 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

En particular, el contenido total de los agentes para estructurar la fase grasa líquida es menor o igual que 20 % en peso y preferiblemente menor o igual que 15 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

Preferiblemente, la composición de la invención según las diversas realizaciones descritas anteriormente comprende al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, elegido especialmente de ceras y/o sustancias grasas pastosas, en particular ceras, en un contenido que varía de 1 % a 20 % en peso, en particular, de 1 % a 15 % en peso, y todavía mejor de 1 % a 10 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

En particular, la composición de la invención está en forma sólida, especialmente en la forma de un producto moldeado o una barra.

La invención también se refiere a un proceso cosmético para maquillar materiales queratinosos, especialmente la piel y/o los labios, en particular los labios, que comprende la aplicación a los dichos materiales queratinosos, especialmente la piel y/o los labios, en particular los labios, de una composición según la invención.

Compuestos supramoleculares:

Los compuestos A (también conocidos como compuestos supramoleculares) funcionalizados según la presente invención está en forma de un sólido; esto posibilita especialmente la formación de un material no pegajoso, que no

se transfiere a los dedos tras aplicarse a los materiales queratinosos; este no es el caso para los compuestos funcionalizados de la técnica anterior, especialmente según se describen en US 5 707 612, que están en forma de un líquido más o menos viscoso, y que forman un material pegajoso que se transfiere a los dedos después de la aplicación a los materiales queratinosos.

Además, se halló que la reticulación por medio de cuatro enlaces de hidrógeno, a través de grupos ureidopirimidona, puede aumentar la resistencia de esta reticulación y, por lo tanto, mejorar la permanencia del efecto cosmético deseado, más particularmente la permanencia del depósito o del brillo.

Adicionalmente, los compuestos o aceites funcionalizados, según la invención son fáciles de trasladar a los medios cosméticos habituales, especialmente los medios oleosos cosméticos habituales.

Son ventajosamente compatibles con los aceites normalmente presentes en composiciones cosméticas y también tienen buenas propiedades de pigmentos o cargas de dispersión.

Son fáciles de trasladar en medios oleosos o disolventes cosméticos, especialmente aceites, alcoholes grasos y/o ésteres grasos, lo que facilita su uso en el campo cosmético, especialmente en lápices labiales. Exhiben solubilidad aceptable en variados medios oleosos cosméticos, tales como aceites vegetales, alcanos, ésteres, ya sean ésteres cortos tales como acetato de butilo o etilo, o ésteres grasos, y alcoholes grasos, y lo más particularmente en medios que comprenden isododecano, Parleam, isononanoato de isononilo, octildodecanol y/o un benzoato de alquilo C12-

Las composiciones cosméticas según la invención exhiben, además, buena aplicabilidad y buena cobertura; buena adherencia al soporte, ya sea a las uñas, las pestañas, la piel o los labios; flexibilidad y resistencia adecuadas de la película y también una excelente durabilidad del brillo. Las propiedades de comodidad y deslizamiento son también muy satisfactorias.

En general, en el contexto de la presente solicitud de patente, los compuestos A pueden denominarse sin preferencia «compuestos supramoleculares» por conveniencia y mayor claridad.

Los compuestos A (o compuestos supramoleculares) de las composiciones según la invención se definen en la reivindicación 1.

Más generalmente, los compuestos supramoleculares pueden obtenerse mediante la reacción entre:

- al menos un aceite que incluye al menos una función reactiva nucleófila elegida de OH, y
- al menos un grupo de unión capaz de establecer enlaces de hidrógeno con uno o más grupos de unión colaboradores, cada apareamiento de un grupo de unión implica al menos tres enlaces de hidrógeno, el dicho grupo de unión carga al menos una función reactiva de isocianato capaz de hacer reacción con la función reactiva cargada por el aceite, el dicho grupo de unión comprende además al menos una unidad de fórmula (I) o (II):

$$R2 \xrightarrow{N} NH - C - NH - R1 - *$$

$$(I)$$

$$*- R3 \xrightarrow{N} NH - C - NH - R1 - *$$

$$(II)$$

$$(III)$$

en la que:

15

20

25

30

35

40

- R1 y R3, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical basado en carbono divalente elegido de (i) un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> lineal o ramificado, (ii) un grupo cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> y (iii) un grupo arilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>; que comprende opcionalmente 1 a 8 heteroátomos elegidos de O, N, S, F, Si y P; y/u opcionalmente sustituido con una función de éster o amida o con un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; o una mezcla de estos grupos;
- R2 representa un átomo de hidrógeno o un radical basado en carbono y especialmente basado en hidrocarburo C1-C32 lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, opcionalmente aromático, que puede comprender uno o más heteroátomos elegidos de O, N, S, F, Si y P.

En conclusión, los compuestos supramoleculares comprenden, por lo tanto, al menos una parte (HB) que se origina del aceite y al menos una parte (G) que se origina del grupo de unión, la dicha parte (G) comprende al menos una unidad de fórmula (I) o (II).

En particular, las dichas partes (HB) y (G) se conectan a través de un enlace covalente y pueden conectarse especialmente a través de un enlace covalente formado durante la reacción entre las funciones reactivas de OH cargadas por el aceite y las funciones reactivas de isocianato cargadas por el grupo de unión.

La producción preferencial de los compuestos supramoleculares puede, por lo tanto, representarse especialmente de manera esquemática mediante la reacción química entre las siguientes especies:

$$(HB)-(OH)_m(NH_2)_n + (G)-(NCO)_p o$$
  
 $(HB)-(OH)_m(NH_2)_n +$ 

con m, n y p que son números enteros distintos de cero.

5

20

30

35

40

45

50

El aceite que puede usarse para preparar el compuesto supramolecular, que puede representarse preferiblemente de manera esquemática como (HB)-(OH)<sub>m</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, es una sustancia grasa o una mezcla de sustancias grasas, que no es cristalina a 25 °C, y es líquida a temperatura ambiente y a presión atmosférica (25 °C, 1 atm.); preferiblemente apolar o incluso, preferiblemente, insoluble en agua.

Preferiblemente, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular según la invención es no polimérico.

El término «líquido» significa que la viscosidad del compuesto es menor o igual que 2500 centipoises, a 110 °C y 1 atm., medida con un reómetro Brookfield DV-I o Brookfield Cap 1000+, con un experto en la técnica que selecciona la máquina adecuada para la medición de la viscosidad.

El término «apolar» significa un compuesto cuyo valor HLB (equilibrio hidrófilo/lipófilo) es bajo; especialmente menor o igual que 8, preferiblemente, menor o igual que 4 y todavía mejor, menor o igual que 2; preferencialmente, el valor HLB debe ser suficientemente bajo para posibilitar la obtención de un material supramolecular que no sea higroscópico o no demasiado higroscópico.

El término «insoluble» significa que la fracción de aceite que se puede disolver en agua a 25 °C y 1 atm., es menor que 5 % en peso (es decir, 5 g de aceite en 100 ml de agua); preferiblemente, menor que 3 %.

El término «sustancia grasa» significa especialmente, pero no exclusivamente, un compuesto basado en hidrocarburo que comprende una o más cadenas alquilo saturadas o insaturadas, lineales, cíclicas o ramificadas, que contiene al menos 6 átomos de carbono y posiblemente que comprende grupos polares tales como un grupo ácido, hidroxilo o poliol, amina, amida, ácido fosfórico, fosfato, éster, éter, urea, carbamato, tiol, tioéter o tioéster, esta cadena posiblemente contiene hasta 100 átomos de carbono.

Preferiblemente, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto según la invención es un aceite brillante, es decir, un aceite con un índice de refracción mayor o igual que 1,46 a 25 °C y, en particular, entre 1,46 y 1,55 (el índice de refracción se define con respecto a la línea D de sodio, a 25 °C).

Preferiblemente, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular según la invención es un aceite no volátil. El término «aceite no volátil» significa un aceite que es capaz de permanecer sobre los materiales queratinosos a temperatura ambiente y presión atmosférica durante al menos varias horas y que tiene, especialmente, una presión de vapor menor que 10<sup>-3</sup> mmHg (0,13 Pa).

Preferiblemente, el aceite tiene una masa molar (Mw) de entre 150 y 6000, especialmente entre 170 y 4000, o incluso entre 180 y 2000, más preferencialmente, entre 200 y 1500 y todavía mejor entre 220 y 800 g/mol.

El aceite que se puede usar en el contexto de la presente invención carga al menos una función reactiva capaz de hacer reacción con la función reactiva cargada en el grupo de unión, y es especialmente capaz de hacer reacción química con los grupos isocianato cargados por el grupo de unión; preferiblemente, esta función es una función de OH o NH<sub>2</sub>. Preferiblemente, el aceite comprende solo funciones de OH, en particular, 1 a 3 funciones de OH, preferencialmente funciones de OH primarias o secundarias y, todavía mejor, solo funciones primarias.

El aceite según la presente invención es preferiblemente un aceite basado en carbono y especialmente uno basado en hidrocarburo, que, además de la función reactiva capaz de hacer reacción con el grupo de unión, puede comprender átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o fósforo. El aceite se elige muy preferencialmente de aceites cosméticamente aceptables.

El aceite que se puede usar en el contexto de la presente invención se puede elegir de:

(i) alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono y que comprenden uno o más OH; opcionalmente que comprenden uno o más NH<sub>2</sub>. Se puede hacer mención en particular a:

- monoalcoholes C6-C50, especialmente C6-C32 y en particular C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente alcohol isostearílico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitoílico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildecanol, 2-octildecanol, 2-octildecanol, 2-octildecanol, 2-deciltetradecanol y 2-dodecilhexadecanol, y especialmente los alcoholes comercializados con el nombre Jarcol por la compañía Jarchem Industries, tales como Jarcol I-12, Jarcol I-16, Jarcol I-20 y Jarcol I-24;

5

20

50

- dioles C6-C50, especialmente C6-C40 y, en particular, C8-C38, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente dioles C32-36 ramificados y, en particular, el producto comercial Pripol 2033 de Uniqema;
- trioles C6-C50, especialmente C6-C32 y, en particular, C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente fitantriol;
- (ii) ésteres y éteres que cargan al menos un OH libre, especialmente ésteres y éteres de poliol parciales, y ésteres de ácido carboxílico hidroxilados.
  - El término «éster de poliol parcial» significa ésteres preparados mediante esterificación de un poliol con un ácido carboxílico sustituido o insustituido, la reacción no es total, es decir, no se lleva a cabo en todos los OH libres del poliol; como resultado, por lo tanto, el éster todavía comprende al menos un OH libre.
- Preferiblemente, el ácido carboxílico es un monoácido. También se puede usar una mezcla de ácidos carboxílicos, especialmente ácidos monocarboxílicos.
  - El término «éter de poliol parcial» significa éteres preparados mediante eterificación de un poliol con sí mismo o con al menos un otro alcohol monohidroxilado o polihidroxilado, preferiblemente un monoalcohol, la reacción de eterificación no es total, es decir, no se lleva a cabo en todos los OH libres del poliol; como resultado, por lo tanto, el éter todavía comprende al menos un OH libre.
  - El término «éster de ácido carboxílico hidroxilado» significa (mono y poli)ésteres preparados mediante reacción entre un ácido carboxílico que carga al menos una función OH libre, y uno o más (mono o poli)alcoholes, preferiblemente, un monoalcohol, la reacción posiblemente es total o parcial (llevada a cabo en todos o algunos de los OH libres del alcohol).
- Entre los polioles que se pueden usar para preparar los ésteres o éteres mencionados anteriormente, se puede hacer mencionar a propilenglicol, glicerol, neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano, poligliceroles y especialmente poliglicerol-2, poliglicerol-3 y poliglicerol-10; eritritol, dipentaeritritol, pentaeritritol, bis(trimetilolpropano), fitantriol, sacarosa, glucosa, metilglucosa, sorbitol, fructosa, xilosa, manitol o glucosamina; y también dímeros de diol obtenidos especialmente de dímeros de ácido graso, especialmente dioles C32-C38 y especialmente C36 ramificados alifáticos y/o alicíclicos, tales como los definidos en el artículo Hofer et al., European Coating Journal (March 2000), páginas 26-37; y mezclas de estos.
  - Entre los monoalcoholes que se pueden usar para preparar los ésteres o éteres mencionados anteriormente, se pueden mencionar los alcoholes C3-C50 lineales o ramificados, preferiblemente ramificados, y especialmente 2-etilhexanol, octanol y alcohol isostearílico, y mezclas de estos.
- Entre los ácidos carboxílicos que se pueden usar para preparar los ésteres o éteres mencionados anteriormente, se pueden mencionar monoácidos lineales o ramificados, saturados o insaturados, que contienen 6 a 50 átomos de carbono y diácidos que contienen 3 a 12 átomos de carbono, entre los cuales se pueden mencionar ácido octilneodecanoico, ácido hexildecanoico, ácido etilhexanoico, ácido isostearico, ácido nonanoico, ácido isononanoico, ácido araquídico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido oxálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido cáprico, ácido hexanodioico y ácido decanoico, y mezclas de estos.
  - Entre los ácidos carboxílicos hidroxilados que se puede usar para preparar los ésteres o éteres mencionados anteriormente, se pueden mencionar ácidos monohidroxilados o polihidroxilados, preferiblemente, ácidos monohidroxilados, que contienen, por ejemplo, 4 a 28 átomos de carbono, y especialmente ácido 12-hidroxiesteárico, ácido ricinoleico, ácido málico, ácido láctico y ácido cítrico; y mezclas de estos.
- 45 Por lo tanto, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular en la presente invención se puede elegir, solo o como una mezcla, de:
  - ésteres de pentaeritritol parciales y, especialmente, adipato de pentaeritritilo, caprato de pentaeritritilo, succinato de pentaeritritilo, tetraisononanoato de pentaeritritilo, triisononanoato de pentaeritritilo, tetraisoestearato de pentaeritritilo, tetrakis(2-decil)tetradecanoato de pentaeritritilo, tetrakis(etil)hexanoato de pentaeritritilo y tetrakis(octil)dodecanoato de pentaeritritilo;

- diésteres, triésteres, tetraésteres o pentaésteres de dipentaeritritol y, especialmente, pentaisononanoato de dipentaeritritilo, pentaisoestearato de dipentaeritritilo, tetraisoestearato de dipentaeritritilo y tris(polihidroxiestearato) de dipentaeritritilo;
- monoésteres y diésteres de trimetilolpropano, por ejemplo, monoisoestearato de trimetilolpropano, diisoestearato de trimetilolpropano, mono-2-etilhexanoato de trimetilolpropano y bis(2-etilhexanoato) de trimetilolpropano;
- monoésteres, diésteres y triésteres de (bis)trimetilolpropano, por ejemplo, diisoestearato de (bis)trimetilolpropano, triisoestearato de (bis)trimetilolpropano y trietilhexanoato de (bis)trimetilolpropano;
- monoésteres o poliésteres parciales de glicerol o de poligliceroles, y especialmente:
  - diisoestearato de glicerilo y diisononanoato de glicerilo;

5

10

15

30

35

40

45

- monoésteres, diésteres y triésteres de poliglicerol-2; por ejemplo, con ácido isoesteárico, ácido 2etilhexanoico y/o ácido isononanoico; y especialmente isoestearato de poligliceril-2; diisoestearato de poligliceril-2; triisoestearato de poligliceril-2; nonaisoestearato de poligliceril-2; nonanoato de poligliceril-2;
- monoésteres, diésteres, triésteres o tetraésteres de poliglicerol-3; por ejemplo, con ácido isoesteárico, ácido 2-etilhexanoico y/o ácido isononanoico; y especialmente isoestearato de poligliceril-3; diisoestearato de poligliceril-3; triisoestearato de poligliceril-3; nonanoato de poligliceril-3;
- ésteres de poliglicerol-10 parciales y, en particular, nonaisoestearato de poligliceril-10; nonanoato de poligliceril-10; isoestearato de poligliceril-10; diisoestearato de poligliceril-10; triisoestearato de poligliceril-10; 10;
- monoésteres de propilenglicol, por ejemplo, monoisoestearato de propilenglicol, neopentanoato de propilenglicol o monooctanoato de propilenglicol;
  - monoésteres de dímero de diol, por ejemplo, dilinoleato de dímero de isoestearilo y dilinoleato de dímero de octildodecilo;
  - éteres de glicerol, tales como éter de oleil poligliceril-2, éter de cetil poligliceril-3, éter de decil tetradecil poligliceril-3 y éter de estearil poligliceril-2;
- 25 ésteres entre un ácido monocarboxílico, dicarboxílico o tricarboxílico hidroxilado y monoalcoholes, y en particular:
  - ésteres, especialmente monoésteres, de ácido 12-hidroxiesteárico; tales como hidroxiestearato de octilo y hidroxiestearato de 2-octildodecilo; también se pueden mencionar los correspondientes polihidroxiestearatos oligoméricos, especialmente con un grado de polimerización de 1 a 10, que contienen al menos un OH residual;
  - ésteres de ácido láctico, especialmente lactatos de alquilo C4-40, tales como lactato de 2-etilohexilo, lactato de diisoestearilo, lactato de isoestearilo, lactato de isononilo y lactato de 2-octildodecilo;
  - ésteres de ácido málico, y especialmente malatos de alquilo C4-40, malato de bis(2-etil)hexilo, malato de diisoestearilo y malato de bis(2-octil)dodecilo;
  - ésteres de ácido cítrico y, especialmente, citrato de alquilo C4-40, tal como citrato de triisoestearilo, citrato de triisocetil, citrato de triisoaraquidilo;
  - (iii) aceites naturales hidroxilados, aceites naturales y aceites vegetales modificados, y especialmente:
  - ésteres de triglicerilo que cargan uno o más OH;
  - aceite de ricino hidrogenado o no hidrogenado, y también derivados de estos, derivados especialmente de la transesterificación del aceite de ricino; por ejemplo, los productos Polycin M-365 o Polycin 2525 comercializados por Vertellus:
  - aceites epoxidizados modificados, la modificación consiste en abrir la función epoxi para obtener un diol, y especialmente aceite de semilla de soja modificado hidroxilado; aceites de semilla de soja hidroxilados (directamente hidroxilado o epoxidizado de antemano); y especialmente los aceites Agrol 2.0, Agrol 3.0 y Agrol 7.0 comercializados por Bio-Based Technologies, LLC; el aceite Soyol R2-052 de la compañía Urethane Soy System; los aceites Renuva comercializados por Dow Chemical; los aceites BioH Polyol 210 y 500 comercializados por Cargill.

Según una primera realización particularmente preferida, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular en el contexto de la presente invención se elige de alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos,

saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono, que comprenden uno o más OH; opcionalmente que comprenden uno o más NH<sub>2</sub>, tales como:

- monoalcoholes C6-C50, especialmente C6-C32 y en particular C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente alcohol isostearílico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitoílico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildecanol, 2-oc
- dioles C6-C50, especialmente C6-C40 y, en particular, C8-C38, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente dioles C32-36 ramificados y, en particular, el producto comercial Pripol 2033 de Uniqema;
- trioles C6-C50, especialmente C6-C32 y en particular C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente fitantriol.

Según esta primera realización preferida, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular en el contexto de la presente invención se elige preferiblemente de monoalcoholes C6-C50, especialmente C6-C32 y en particular C8-C28, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y especialmente alcohol isostearílico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitoílico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildodecanol, 2-octildodecanol, 2-octiltetradecanol, 2-deciltetra-decanol y 2-dodecilhexadecanol, y especialmente los alcoholes comercializados con el nombre Jarcol por la compañía Jarchem Industries, tales como Jarcol I-12, Jarcol I-16, Jarcol I-20 y Jarcol I-24.

Según un modo preferido, se usarán los alcoholes comercializados con el nombre Jarcol I-24.

Según una segunda realización particularmente preferida, el aceite que se puede usar para preparar el compuesto supramolecular en el contexto de la presente invención se elige de ésteres entre un ácido mono, di o tricarboxílico hidroxilado y monoalcoholes, y en particular:

- ésteres, especialmente monoésteres, de ácido 12-hidroxiesteárico; tales como hidroxiestearato de octilo y hidroxiestearato de 2-octildodecilo; también se pueden mencionar los correspondientes polihidroxiestearatos oligoméricos, especialmente con un grado de polimerización de 1 a 10, que contienen al menos un OH residual;
- ésteres de ácido láctico, especialmente lactatos de alquilo C4-40, tales como lactato de 2-etilohexilo, lactato de diisoestearilo, lactato de isoestearilo, lactato de is
  - ésteres de ácido málico, y especialmente malatos de alquilo C4-40, malato de bis(2-etil)hexilo, malato de diisoestearilo y malato de bis(2-octil)dodecilo;
- ésteres de ácido cítrico y, especialmente, citrato de alquilo C4-40, tal como citrato de triisoestearilo, citrato de triisocetil, citrato de triisoaraquidilo;

Según esta segunda realización preferida, el aceite que se puede usar en el contexto de la presente invención se elige preferiblemente de ésteres entre un ácido dicarboxílico hidroxilado y monoalcoholes, y en particular de ácido málico, y especialmente malatos de alquilo C4-40, tales como malato de bis(2-etil)hexilo, malato de diisoestearilo y malato de bis(2-octil)dodecilo.

- En particular, cuando se usan aceites brillantes, se pueden usar los siguientes aceites brillantes, para los cuales se indica el índice de refracción a 25 °C entre paréntesis: diisoestearato de poligliceril-3 (1,472), fitantriol (1,467), aceite de ricino (1,475), 2-octildodecanol (1,46), alcohol oleílico (1,461), hidroxiestearato de octilo (1,46), isoestearato de poligliceril-2 (1,468), diisoestearato de poligliceril-2 (1,464), malato de diisoestearilo (1,462), 2-butiloctanol, 2-hexildecanol (1,45), 2-deciltetradecanol (1,457) y también mezclas de estos.
- 40 Preferiblemente, los aceites que se pueden usar en la presente invención se eligen de 2-octildodecanol, malato de disoestearilo, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-deciltetradecanol; aceite de ricino hidrogenado o no hidrogenado, y también derivados de estos; aceite de semilla de soja modificado hidroxilado, y mezclas de estos.

Grupo de unión

5

15

20

El grupo de unión que se puede usar para formar el compuesto supramolecular carga al menos un grupo reactivo, especialmente isocianato, capaz de hacer reacción con las funciones reactivas, especialmente OH, del aceite, para formar un enlace covalente, especialmente de tipo uretano, entre el dicho aceite y el dicho grupo de unión.

Preferiblemente, el grupo de unión que se puede usar para formar el compuesto supramolecular de las composiciones según la invención carga al menos un grupo reactivo, especialmente isocianato.

El dicho grupo de unión es capaz de establecer enlaces H con uno o más grupos de unión colaboradores, de naturaleza química idéntica o diferente, cada apareamiento de grupo de unión implica al menos 3 enlaces H (hidrógeno), preferiblemente al menos 4 enlaces H y preferencialmente 4 enlaces H.

A los efectos de la invención, el término «grupo de unión» significa cualquier grupo funcional que comprende grupos que son donantes o aceptores de enlace H, y que son capaces de establecer al menos 3 enlaces H, preferiblemente al menos 4 enlaces H, preferencialmente 4 enlaces H, con un grupo de unión colaborador idéntico o diferente.

A los efectos de la invención, el término «grupo de unión colaborador» significa cualquier grupo de unión que puede establecer enlaces H con uno o más grupos de unión del mismo o de otro polímero según la invención. Los grupos de unión pueden ser de naturaleza química idéntica o diferente. Si son idénticos, entonces pueden establecer enlaces H entre ellos y se denominan grupos de unión autocomplementarios. Si son diferentes, se eligen de manera que sean complementarios con respecto a las interacciones de H.

El dicho grupo de unión, que carga grupos isocianato, por lo tanto, puede representarse esquemáticamente como (G)-(NCO)<sub>p</sub>, p es un número entero distinto de cero, preferiblemente igual a 1 o 2.

Además, el grupo de unión comprende al menos una unidad monovalente de fórmula (I) y/o al menos una unidad divalente de fórmula (II), según se definen a continuación:

en la que:

5

10

15

20

- R1 y R3, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical basado en carbono divalente elegido de (i) un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub> lineal o ramificado, (ii) un grupo cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> y (iii) un grupo arilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>; que comprende opcionalmente 1 a 8 heteroátomos elegidos de O, N, S, F, Si y P; y/u opcionalmente sustituido con una función de éster o amida o con un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; o una mezcla de estos grupos;
- R2 representa un átomo de hidrógeno o un radical basado en carbono y especialmente basado en hidrocarburo (alquilo) C1-C32 lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, opcionalmente aromático, que puede comprender uno o más heteroátomos elegidos de O, N, S, F, Si y P.
- 25 Preferiblemente, el grupo de unión comprende, además, al menos una unidad monovalente de fórmula (I).

El radical R1 puede ser especialmente:

- un grupo alquileno C2-C12 divalente, lineal o ramificado, especialmente un grupo 1,2-etileno, 1,6-hexileno, 1,4-butileno, 1,6-(2,4,4-trimetilhexileno), 1,4-(4-metilpentileno), 1,5-(5-metilhexileno), 1,6-(6-metilheptileno), 1,5-(2,2,5-trimetilhexileno) o 1,7-(3,7-dimetiloctileno);
- un grupo cicloalquileno o arileno C4-C12 divalente, elegido especialmente entre los siguientes radicales: isoforona-, tolileno, 2-metil-1,3-fenileno, 4-metil-1,3-fenileno; 4,4'-metilenobisciclohexileno; 4,4-bisfenilenometileno; o de estructura:

$$^{*} - \hspace{-1em} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c$$

El término «-isoforona-» significa el radical divalente que tiene la estructura:

Preferencialmente, R1 representa -isoforona-, -( $CH_2$ )6- o 4,4'-metilenobisciclohexileno.

El radical R2 puede ser especialmente H o:

- un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>, en particular C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> o incluso C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;
- 5 un grupo cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>;
  - un grupo arilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>;
  - un grupo (C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>)aril(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)alquilo;
  - un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
  - un grupo arilalcoxi, en particular un grupo aril(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxi;
- 10 un heterociclo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>;

o una combinación de estos radicales, que opcionalmente se puede sustituir con una función amino, éster y/o hidroxilo.

Preferiblemente, R2 representa H, CH<sub>3</sub>, etilo,  $C_{13}H_{27}$ ,  $C_{7}H_{15}$ , fenilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, terc-butilo, n-propilo o  $-CH(C_2H_5)(C_4H_9)$ .

Preferiblemente, R3 representa un radical divalente -R'3-O-C(O)-NH-R'4- en el que R'3 y R'4, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical basado en carbono divalente elegido de un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>32</sub>, un grupo cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> y un grupo arilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> lineal o ramificado; o una mezcla de estos.

En particular, R'3 y R'4 pueden representar metileno, 1,2-etileno, 1,6-hexileno, 1,4-butileno, 1,6-(2,4,4-trimetilhexileno), 1,4-(4-metilpentileno), 1,5-(5-metilhexileno); 1,6-(6-metilheptileno); 1,5-(2,2,5-trimetilhexileno), 1,7-(3,7-dimetiloctileno); 4,4'-metilenobisciclohexileno; 2-metil-1,3-fenileno; 4-metil-1,3-fenileno; 4,4'-bisfenilenometileno; 1,2-tolileno, 1,4-tolileno, 2,4-tolileno, 2,6-tolileno; 1,5-naftileno; tetrametilxilileno; isoforona.

Lo más particularmente, R'3 puede representar un alquileno C1-C4, especialmente 1,2-etileno.

Preferiblemente, R'4 puede representar el radical divalente derivado de isoforona.

Lo más particularmente, R3 puede tener la estructura:

En un modo particularmente preferido, los siguiente puede aplicarse en la fórmula (I):

- R<sub>1</sub> = -isoforona-, R2 = metilo, que proporciona la unidad de fórmula:

-  $R_1$  = -(C $H_2$ )<sub>6</sub>-,  $R_2$  = metilo, que proporciona la unidad de fórmula:

-  $R_1$  = -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, R2 = isopropilo, que proporciona la unidad de fórmula:

$$\begin{array}{c|c} & & & H & H \\ & & & H \\ & & NH & O \\ & & & NH & O \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\$$

-  $R_1 = 4,4$ '-metilenobisciclohexileno y R2 = metilo, que proporciona la unidad de fórmula:

En un modo particularmente preferido, en la fórmula (II), R1 representa el radical -isoforona-, R2 = metilo y R3 = - $(CH_2)_2OCO$ -NH-isoforona-, que proporciona la unidad divalente de fórmula:

Los grupos de unión que cargan solo una función isocianato pueden tener la fórmula:

en la que R1 y R2 son según se definieron anteriormente; y en particular:

- R1 representa -isoforona-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, 4,4'- metilenobisciclohexileno o 2-metil-1,3-fenileno; y/o
- 5 R2 representa H,  $CH_3$ , etilo,  $C_{13}H_{27}$ ,  $C_7H_{15}$ , fenilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, terc-butilo, n-propilo o  $CH(C_2H_5)(C_4H_9)$ .

Preferiblemente, los grupos de unión se pueden elegir de los siguientes grupos:

10

Los grupos de unión que cargan dos funciones isocianato pueden tener la fórmula:

- en la que R1, R2 y R3 son según se definieron anteriormente; y en particular:
  - R1 representa -isoforona-, -( $CH_2$ )<sub>2</sub>-, -( $CH_2$ )<sub>6</sub>-, - $CH_2CH(CH_3)$ - $CH_2$ - $C(CH_3)$ <sub>2</sub>- $CH_2$ - $CH_2$ , 4,4'- metilenobisciclohexileno o 2-metil-1,3-fenileno; y/o

- R2 representa H,  $CH_3$ , etilo,  $C_{13}H_{27}$ ,  $C_7H_{15}$ , fenilo, isopropilo, isobutilo, n-butilo, terc-butilo, n-propilo o  $CH(C_2H_5)(C_4H_9)$ ; y/o
- R3 representa un radical divalente -R'3-O-C(O)-NH-R'4- en el que R'3 y R'4, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical basado en carbono divalente elegido de un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, un grupo cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> y un grupo arilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> lineal o ramificado; o una mezcla de estos; y especialmente R'3 representa un alquileno C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, especialmente 1,2-etileno, y R'4 representa el radical divalente derivado de isoforona.

Un grupo de unión que es lo más particularmente preferido es el que tiene la fórmula:

Según una realización particular de la invención, los grupos de unión se pueden acoplar al aceite mediante funcionalización del grupo de unión con un isocianato. Según otra realización, es posible llevar a cabo la reacción inversa mediante prefuncionalización del aceite con un diisocianato.

Según se mencionó anteriormente (primer modo), el compuesto supramolecular, por lo tanto, puede resultar de la reacción química entre un aceite  $(HB)-(OH)_m(NH_2)_n$  y un grupo de unión  $(G)-(NCO)_p$ . Preferiblemente, el aceite comprende solo funciones de hidroxilo y el grupo de unión comprende 1 o 2 funciones de isocianato, lo que conduce a las siguientes reacciones:

$$(HB)\text{-}(OH)_m + OCN\text{-}(G)\text{-}NCO \rightarrow (HB)\text{-}OC(O)NH\text{-}(G)\text{-}NHC(O)\text{-}(HB)$$
 
$$(HB)\text{-}(OH)_m + (G)\text{-}NCO \rightarrow (HB)\text{-}OC(O)NH\text{-}(G)$$

con m = número entero mayor o igual a 1.

5

15

20

25

35

Preferiblemente, el grado en que se injertan los OH libres del aceite es entre 1 % y 100 %, especialmente entre 20 % y 99 % y todavía mejor entre 50 % y 95 %; preferiblemente, este grado es 100 % (todos los OH libres se funcionalizan con un grupo de unión), especialmente cuando el aceite inicialmente comprende solo una función de OH.

El compuesto supramolecular puede prepararse a través de procesos normalmente usados por los expertos en la técnica para formar un enlace de uretano, entre las funciones de OH libres del aceite y las funciones de isocianato cargadas por el grupo de unión. A modo de ilustración, un proceso de preparación general consiste en:

- garantizar que el aceite que se va a funcionalizar no comprende ninguna agua residual,
- calentar el aceite que comprende al menos una función reactiva, especialmente OH, hasta una temperatura que puede estar entre 60 °C y 140 °C:
- agregar el grupo de unión que carga las funciones reactivas, especialmente isocianato;
- opcionalmente agitar la mezcla, en una atmósfera controlada, a una temperatura de aproximadamente 100-130 °C;
   durante 1 a 24 horas;
  - monitorizar mediante espectroscopía infrarroja la desaparición de la banda característica para isocianatos (entre 2500 y 2800 cm<sup>-1</sup>) para detener la reacción en la desaparición total del pico y luego dejar que el producto final se enfríe hasta temperatura ambiente. La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, especialmente metiltetrahidrofurano, tetrahidrofurano, tolueno o acetato de butilo; la reacción también se puede llevar a cabo sin disolvente, en cuyo caso el aceite puede servir como disolvente.

También se puede agregar un catalizador convencional para formar un enlace de uretano. Un ejemplo que se puede mencionar es dilaurato de dibutilestaño.

Finalmente, el compuesto supramolecular se puede lavar y secar, o incluso purificar, según el conocimiento general de un experto en la técnica.

Según una segunda realización, la reacción puede incluir las siguientes etapas:

(i) funcionalización del aceite con un diisocianato según el esquema de reacción:

(HB)-OH (1 eq.) + NCO-X-NCO (1 eq.) 
$$\rightarrow$$
 (HB)-OC(O)-NH-X-NCO

y a continuación

(iia) reacción con 6-metilisocitosina:

0

5

10 (iib) o reacción con 5-hidroxietil-6-metilisocitosina:

$$(HB)\text{-O-C}(O)\text{-N-X-NCO} + NH_2 \text{OH}$$

$$(HB)\text{-O-C}(O)N - X N + NH_2 \text{OH}$$

$$(HB)\text{-O-C}(O)N - X N + NH_2 \text{OH}$$

$$(HB)\text{-O-C}(O)N - X N + NH_2 \text{OH}$$

Una ilustración de tal reacción se proporciona en Folmer et al., Adv. Mater., 12, 874-78 (2000).

Los compuestos supramoleculares de las composiciones según la invención pueden corresponder especialmente a las siguientes estructuras:

- octildodecanol funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:

o de estructura

- malato de diisoestearilo funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:

## o de estructura

# - aceite de ricino funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:

o de estructura

- 2-hexildodecanol funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:

o de estructura

- 2-deciltetradecanol funcionalizado con ureidopirimidona de estructura:

o de estructura

- Se ha hallado que el uso de los compuestos según la invención pueden conducir, después de la aplicación de la composición a los materiales queratinosos, a la formación de un polímero supramolecular en forma de una red físicamente reticulada, especialmente por medio de enlaces de hidrógeno, que está generalmente en forma de una película y que tiene muy buena resistencia mecánica.
- A los efectos de la invención, el término «polímero supramolecular» significa una cadena o red polimérica formada a partir del ensamblaje de compuestos supramoleculares no poliméricos con al menos un otro compuesto supramolecular no polimérico idéntico o diferente, cada ensamblaje comprende al menos un par de grupos de unión

apareados idénticos o diferentes. A los efectos de la invención, el término «par de grupos de unión apareados» significa dos grupos de unión, cada uno de los cuales puede estar cargado opcionalmente por el mismo compuesto supramolecular, los dos grupos se conectan entre sí a través de 4 enlaces de H.

Por lo tanto, el polímero supramolecular tendrá puntos de reticulación física proporcionados por los enlaces de H entre estos pares de grupos de unión. La reticulación física garantizará el mantenimiento y la persistencia del efecto cosmético de manera similar a la reticulación química, mientras que el mismo tiempo permite la reversibilidad, es decir, la posibilidad de retirar totalmente el depósito.

Preferiblemente, el compuesto supramolecular según la invención tiene una viscosidad, medida a 125 °C, de entre 30 y 6000 mPa.s, especialmente entre 150 y 4000 mPa.s, o incluso entre 500 y 3500 mPa.s y todavía mejor entre 750 y 3000 mPa.s.

La masa molecular promedio en número (Mn) del compuesto supramolecular de acuerdo con la invención está preferiblemente entre 180 y 8000, preferiblemente de 200 a 6000, o incluso de 300 a 4000, todavía mejor de 400 a 3000 y preferencialmente de 500 a 1500.

El compuesto supramolecular según la invención es ventajosamente soluble en los medios oleosos cosméticos usados habitualmente, especialmente en aceites vegetales, alcanos C6-C32, ésteres grasos C8-C32, ésteres cortos C2-C7, alcoholes grasos C8-C32, y más particularmente en medios que comprenden al menos isododecano, Parleam, isononanoato de isononilo, octildodecanol, un benzoato de alquilo C12-C15, acetato de butilo o acetato de etilo, solos o como una mezcla.

El término «soluble» significa que el compuesto formar una disolución transparente en al menos un disolvente elegido de isododecano, Parleam, isononanoato de isononilo, octildodecanol, un benzoato de alquilo C12-C15, acetato de butilo o acetato de etilo, en una proporción de al menos 50 % en peso, a 25 °C.

Los compuestos supramoleculares según la invención se pueden usar ventajosamente en una composición cosmética, que comprende, además, un medio cosméticamente aceptable, es decir, un medio que es compatible con materiales queratinosos tales como la piel del rostro o cuerpo, las pestañas, las cejas, los labios y las uñas.

Según un modo particular, la composición según la invención tiene un contenido de compuesto supramolecular (como material de partida) de entre 5 % y 95 % en peso, preferiblemente, entre 10 % y 95 % en peso y, todavía mejor, preferiblemente, entre 20 % y 90 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Preferiblemente, la composición según la invención tiene un contenido de compuesto supramolecular de entre 4 % y 20 % en peso de material activo, preferiblemente, entre 6 % y 15 % en peso de material activo y, todavía mejor, preferiblemente, entre 8 % y 13 % en peso de material activo, con respecto al peso total de la composición.

Específicamente, el solicitante ha observado que estos contenidos de compuesto supramolecular en la composición de la invención corresponden al mejor arreglo entre permanencia deseada/efecto no pegajoso.

Como ejemplos de compuestos supramoleculares que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden mencionar los siguientes compuestos:

Compuesto 1: Octildodecanol funcionalizado con ureidopirimidona

5

10

20

30

35

40

Se disuelven 70 g de diisocianato de ureidopirimidona en metiltetrahidrofurano, en argón. Se agregan 80,3 g de octildodecanol en 100 ml de diclorometano, en argón, y posteriormente se agregan 15 microlitros de dilaurato de dibutilestaño (catalizador). La mezcla de reacción se somete a reflujo hasta que el pico de isocianato (2250-2265 cm<sup>-1</sup>) haya desaparecido en la espectrometría IR.

El exceso de octildodecanol se retira mediante lavado sucesivo del medio de reacción con metanol y posteriormente tres extracciones y secado sobre MgSO<sub>4</sub>. Después de la evaporación de la fase orgánica, se obtienen 103 g de un polvo amarillo pálido, caracterizado mediante 1H NMR (estructura conforme).

Este polvo se puede transportar en isododecano, por ejemplo, a una concentración de 10 % en peso; esta concentración puede ser de especialmente hasta 60 % en peso en isododecano, que a continuación conduce a una disolución que es viscosa, pero todavía manipulable. Por lo tanto, se halla que, mediante la funcionalización con una ureidopirimidona, el aceite cambia de un líquido a un sólido, que se puede transportar en isododecano a concentraciones superiores a 30 %.

Cuando se aplica una disolución que comprende 50 % en peso de compuesto en isododecano, después de retirar el disolvente mediante evaporación, se obtiene una película transparente brillante, que exhibe buena adhesión mediante fragmentación y baja resistencia a la fricción.

Compuesto 2: Malato de diisoestearilo funcionalizado con una ureidopirimidona

Se secan 15 g (0,0234 mol) de malato de diisoestearilo a presión reducida a 80 °C durante 4 horas. Se agregan 7,21 g (0,0117 mol) de diisocianato de ureidopirimidona disueltos en 60 ml de metiltetrahidrofurano, y 12 µl del catalizador dilaurato de dibutilestaño. La mezcla se calienta a 95 °C, en argón, durante 26 horas (desaparición de la banda característica de isocianatos en la espectroscopía IR). Se agregan 20 ml de metiltetrahidrofurano a la mezcla de reacción y la mezcla resultante a continuación se filtra a través de Celite. Después de retirar por evaporación el disolvente y secar a presión reducida, se obtiene un sólido amarillo pálido.

Compuesto 3: Aceite de ricino funcionalizado con una ureidopirimidona

Se secan 15 g de aceite de ricino (0,016 mol) a presión reducida a 80 °C durante 4 horas. Se agrega una disolución de 4,9 g de diisocianato de ureidopirimidona (0,008 mol) en 60 ml de metiltetrahidrofurano, y 12 μl del catalizador dilaurato de dibutilestaño. La mezcla se calienta a 90 °C durante 19 horas (desaparición total de la banda característica de isocianatos en la espectroscopía IR). Al finalizar la reacción, el disolvente se retira por evaporación y el producto resultante se seca a presión reducida a 35 °C durante toda la noche.

25 Se obtiene una goma sólida amarilla pálida.

5

15

30

Compuesto 4 (comparativo con el Ejemplo 1): Octildodecanol funcionalizado con isoforona

Se secan 10 g de octildodecanol a presión reducida a 80 °C durante 2 horas, posteriormente se agregan 3,72 g de diisocianato de isoforona y 25 microlitros del catalizador dilaurato de dibutilestaño. La mezcla se calienta a 95 °C en argón. La desaparición del isocianato se monitoriza mediante espectroscopía IR (desaparición de la banda entre 2250 y 2265 cm<sup>-1</sup>, después de calentamiento durante 12 horas).

Se obtiene un aceite viscoso que no forma un material cohesivo.

Compuesto 5 (comparativo con el Ejemplo 2): Malato de diisoestearilo funcionalizado con isoforona

35 Se secan 10 g (0,0159 mol) de malato de diisoestearilo a presión reducida a 80 °C durante 3 horas. Se agregan 1,77 g (0,079 mol) de diisocianato de isoforona y 2,5 μl de catalizador (dilaurato de dibutilestaño) en argón, y la mezcla de reacción se calienta a 95 °C durante 16 horas. Durante la reacción, aumenta la viscosidad del medio de reacción. La reacción se detiene después de la desaparición del pico característico para los isocianatos en la espectroscopía IR.

Compuesto 6 (comparativo con el Ejemplo 3): Aceite de ricino funcionalizado con isoforona

Se secan 15 g (0,016 mol) de aceite de ricino a presión reducida a 80 °C durante 6 horas. Se agregan 1,78 g (0,008 mol) de diisocianato de isoforona y 12  $\mu$ l de catalizador dilaurato de dibutilestaño y la mezcla se calienta a 90 °C durante 16 horas. La reacción se detiene después de la desaparición del pico característico para los isocianatos en la espectroscopía IR.

#### 5 Ejemplo 7

10

20

Los compuestos preparados en los Ejemplos 1 a 6 se observan, visualmente y se palpan, y los resultados se resumen en la siguiente tabla:

	Aspecto físico del compuesto	El aspecto de la película * Índice de refracción** (índice de refracción del aceite no funcionalizado)
Compuesto 1	Sólido amarillo	Película pegajosa brillante, que no se deshumidifica; depósito uniforme. Sin transferencia a los dedos. 1,488 (1,46)
Compuesto 4 (comparativo):	Aceite viscoso transparente	Película que se deshumidifica; depósito no uniforme. Se transfiere a los dedos. 1,474 (1,46)
Compuesto 2	Sólido amarillo	Película moderadamente pegajosa, brillante, que no se deshumidifica; depósito uniforme. Sin transferencia a los dedos. 1,478 (1,462)
Compuesto 5 (comparativo)	Aceite viscoso transparente	Película pegajosa brillante que se deshumidifica; depósito no uniforme. Sin transferencia a los dedos. 1,4598 (1,462)
Compuesto 3	Sólido amarillo (goma sólida)	Película ligeramente pegajosa, brillante; comportamiento de un sólido frágil que no se deshumidifica; depósito uniforme. Sin transferencia a los dedos. 1,4852 (1,48)
Compuesto 6 (comparativo)	Aceite viscoso transparente	Película muy pegajosa, brillante, que se deshumidifica; depósito no uniforme. Se transfiere a los dedos. 1,4813 (1,48)

- \* Las películas se forman a partir de una disolución que contiene 40 % en peso del compuesto, en isododecano para los Ejemplos 1-2 y 4-5, o en tetrahidrofurano para los compuestos 3 y 6.
  - \*\* Para las mediciones del índice de refracción, todas las películas se forman a partir de una disolución que contiene 40 % en peso del compuesto en tetrahidrofurano; el índice de refracción se mide después de retirar por evaporación el disolvente.
- El término «película que no se deshumidifica» significa que, después del depósito y la evaporación del disolvente, se obtiene una película «verdadera», continua, uniforme.
  - El término «película que se deshumidifica» significa que, después del depósito y la evaporación del disolvente, se obtiene una película «con huecos», discontinua, no uniforme.
  - Se lleva a cabo una prueba de tribometría en estos depósitos/películas: las películas se forman a partir de una disolución a 40 % en peso en tetrahidrofurano, mediante depósito sobre un elastómero de nitrilo y posteriormente secado durante 24 horas a 25 °C.

Las pruebas se llevan a cabo usando un tribómetro CSEM y equipado con una bola de 6 mm de diámetro. Esta bola, sometida a una carga de 0,15 N, se frota repetidamente sobre una película (10 a 20 µm de espesor). La velocidad de rotación del disco se fija a 6,3 cm/s, que corresponde a una frecuencia de una revolución por segundo. La prueba se termina cuando el desgaste se ha completado o se detiene después de 1000 revoluciones de estrés.

		Observaciones	
Compuesto 1		La película permanece incambiada (uniforme) durante 300 revoluciones (sin desgaste ni fragilidad); por lo tanto, el material es cohesivo; comportamiento de un sólido.	
Compuesto (comparativo):	4	No se pudo medir: el material no tiene cohesión y se comporta como un aceite.	
Compuesto 2		La película permanece incambiada (uniforme) durante 1000 revoluciones (sin desgaste ni fragilidad); por lo tanto, el material es cohesivo y no se desgasta.	
Compuesto (comparativo)	5	El material se comporta como un aceite, con un efecto mantecoso cuando se somete a la prueba de desgaste.	
Ejemplo 3		La película es moderadamente frágil, pero permanece incambiada durante 10 revoluciones; después de 10 revoluciones, el desgaste es más pronunciado; esto refleja el comportamiento de un sólido.	
Compuesto (comparativo)	6	No se pudo medir porque no se formó una película inicialmente: comportamiento de un aceite	

Por lo tanto, se halló que no hay reducción en el índice de refracción después de la funcionalización. El aceite mantiene su naturaleza brillante, incluso cuando está funcionalizado. También se halló que la funcionalización con ureidopirimidonas conduce a películas que son más o menos pegajosas, pero que no se transfieren a los dedos, a diferencia de las películas comparativas.

Además, y principalmente, en el caso de los aceites funcionalizados con isoforona (comparativos), las películas se deshumidifican y no forman un depósito uniforme. En cambio, las películas obtenidas con los compuestos según la invención no se deshumidifican y son uniformes y cohesivas. Los resultados de la tribometría confirman las propiedades de cohesión obtenidas con los compuestos de la invención.

La funcionalización con ureidopirimidonas conduce, por lo tanto, a materiales que son suficientemente cohesivos para poder garantizar la permanencia del depósito, que, incidentalmente, es brillante, superior a la permanencia de la técnica anterior (isoforona).

En resumen, el brillo se mantiene, la cohesión del depósito se mejora y, por lo tanto, la permanencia se mejora.

15 Compuesto 8: Malato de diisoestearilo funcionalizado con una ureidopirimidona

Protocolo de preparación

5

10

20

Preparación del aceite supramolecular: Malato de diisoestearilo funcionalizado con una ureidopirimidona

Se agregaron 150 g de malato de diisoestearilo durante 1 hora 20 minutos a 50 °C a una disolución de 57,4 g de diisocianato de isoforona y 38,18 g de isocitosina de metilo, en presencia del catalizador dilaurato de dibutilestaño, con control de la exotermicidad y en atmósfera inerte. Se continuó con la agitación durante 55 minutos a 50 °C después de la adición, y a continuación se agregaron 50 ml de carbonato de propileno. La temperatura del medio de reacción se elevó hasta 140 °C con un tiempo de contacto de 2 horas, con agitación. La temperatura del medio de reacción a continuación se redujo hasta 70 °C, el medio se neutralizó mediante la adición de 30 ml de etanol y se continuó con la agitación durante 1 hora.

Después de agregar 780 ml de acetato de etilo, el medio se filtró a través de Celite. Después de retirar por evaporación el acetato de etilo, se agregaron 400 ml de ciclohexano al medio de reacción y la mezcla se lavó dos veces con una mezcla de H<sub>2</sub>O/EtOH (2v/1v) saturada con NaCl. La fase orgánica a continuación se dividió con isododecano, hasta un líquido viscoso, correspondiente a la molécula deseada en un contenido de sólidos de 50 %. A los efectos de la formulación, este extracto seco se puede modificar opcionalmente mediante la adición de isododecano al medio.

Compuesto 9: 2-Hexildecanol funcionalizado con ureidopirimidona

5

10

15

20

25

35

40

Se calientan 126,4 g de 2-hexildecanol a 60 °C, a presión reducida, durante 2 horas para secarlos. Después de 2 horas, el aceite se deja enfriar hasta alcanzar 20 °C en argón, y después se agrega lentamente, en 5 horas, a una mezcla de 116 g de diisocianato de isoforona y 55 mg de catalizador DBTL a 50 °C. Al finalizar la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se lleva hasta 110 °C, y a continuación se agregan 90 ml de carbonato de propileno y 78,4 g de 6-metilisocitosina, que produce una suspensión blanca homogénea. Se continúa con la agitación a 110 °C durante 2 horas, y la desaparición del isocianato se monitoriza mediante espectroscopía infrarroja. Se observa la desaparición del pico a 2250 cm<sup>-1</sup>. En paralelo, la desaparición de la amina que surge de la isocitosina se monitoriza por medio de un ensayo de amina. Al finalizar la reacción, se agregan 500 g de isododecano, a 100 °C, y se obtiene una disolución amarilla pálida ligeramente turbia. Se agregan 300 ml de etanol y se continúa agitando durante 2 horas. Después de filtrar a través de Celite, la mezcla de reacción se divide con isododecano a 80 °C para retirar el alcohol y el carbonato de propileno.

Finalmente, se obtiene el producto deseado transportado en isododecano, en un contenido de sólidos de 50 %. El producto se caracteriza especialmente mediante HPLC y GPC (estructura confirmada).

Compuesto 10: 2-Hexildecanol funcionalizado con ureidopirimidona

Se calientan 173,1 g de 2-hexildecanol a 60 °C, a presión reducida, durante 2 horas para secarlos. Después de 2 horas, el aceite se deja enfriar hasta alcanzar 50 °C en argón, y después se agrega lentamente, en 5 horas, a una mezcla de 158,7 g de diisocianato de isoforona y 77 mg de catalizador DBTL a 50 °C. Al finalizar la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se lleva hasta 110 °C, y se agregan 150 ml de carbonato de propileno y 60,3 g de 5-hidroxietil-6-metilisocitosina, que produce una suspensión blanca homogénea. Se continúa con la agitación a 110 °C durante 5 horas, y la desaparición del isocianato se monitoriza mediante espectroscopía infrarroja. Se observa la desaparición del pico a 2250 cm<sup>-1</sup>. Al finalizar la reacción, la temperatura del medio de reacción se reduce hasta 100 °C y se agregan 780 g de isododecano; se obtiene una mezcla turbia amarilla pálida. Se agregan 100 ml de etanol y se continúa agitando durante 2 horas. Después de filtrar a través de Celite, la mezcla de reacción se divide con isododecano a 80 °C para retirar el alcohol y el carbonato de propileno.

Finalmente, se obtiene el producto deseado transportado en isododecano, en un contenido de sólidos de 50 %. El producto se caracteriza especialmente mediante HPLC y GPC (estructura confirmada).

30 Compuesto 11: 2-Deciltetradecanol funcionalizado con ureidopirimidona

Se calientan 126 g de 2-deciltetradecanol a 100 °C, a presión reducida, durante 4 horas para secarlos. Después de 2 horas, se agrega el aceite, en 4 horas, a 50 °C en argón, a una mezcla de 94,7 g de diisocianato de isoforona y de catalizador DBTL (qs). La monitorización mediante ensayo de isocianato permite seguir el progreso de la reacción; a mitad de equivalencia, se agregan 126 g de carbonato de propileno y 53,3 g de 6-metilisocitosina. Se continúa con la agitación y el calentamiento a 100 °C durante 16 horas, y la desaparición del isocianato se monitoriza mediante espectroscopía infrarroja. Se observa la desaparición del pico a 2250 cm<sup>-1</sup>.

En paralelo, la desaparición de la amina que surge de la isocitosina se monitoriza por medio de un ensayo de amina. Al finalizar la reacción, la temperatura se enfría hasta 50 °C, se agregan 100 ml de etanol y se continúa agitando durante 5 horas. Después de la filtración a través de Celite y la división con isododecano, se obtiene el producto deseado transportado en isododecano, con un contenido de sólidos de 50 %. El producto se caracteriza especialmente mediante GPC y HPLC acoplado a espectroscopía de masas.

Compuesto 12: Jarcol 24 (J24) funcionalizado con ureidopirimidona

Se agregan 200 g de Jarcol I-24 a 50 °C a IPDI (1,1 eq. IPDI) en presencia del catalizador, con control de la exotermicidad y en una atmósfera inerte. Se continúa con la agitación después de la adición durante 30 minutos a 50 °C. A continuación, se agregan 1,3 equivalentes de metilisocitosina (MIC) a la mezcla y posteriormente se agregan 100 ml de carbonato de propileno. La temperatura del medio de reacción a continuación se eleva hasta 140 °C, con un tiempo de contacto de 1 hora a 140 °C. La desaparición de las funciones de isocianato se monitoriza mediante espectroscopía infrarroja y la temperatura del medio después se reduce hasta 70 °C, con la posterior adición de 30 ml de etanol y agitación durante 1 hora. Después de la adición del acetato de etilo, el medio se filtra a través de papel filtro. Después de retirar por evaporación el acetato de etilo, se agrega ciclohexano, y posteriormente 5 lavados con una mezcla de agua saturada con NaCl/etanol (2v/1v). A continuación, la fase orgánica se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtra y se divide con isododecano. Después, se obtiene una disolución con un contenido de sólidos de 50 % de aceite funcionalizado con una ureidopirimidona.

Compuesto 13: Jarcol 20 (J20) funcionalizado con ureidopirimidona

Se agregan 180 g de Jarcol I-20 a 50 °C a IPDI (1,1 eq. IPDI) en presencia del catalizador, con control de la exotermicidad y en una atmósfera inerte.

15 Se continúa con la agitación durante 30 minutos a 50 °C. Se agregan 1,3 equivalentes de MIC al medio de reacción y posteriormente se agregan 100 ml de carbonato de propileno.

La temperatura del medio de reacción a continuación se eleva hasta 140 °C y se continúa con la agitación durante 1 hora a 140 °C. La reacción se monitoriza mediante espectroscopía infrarroja, con la monitorización de la reducción del pico característico de la función de isocianato. La temperatura se reduce hasta 70 °C, a continuación, se agregan 30 ml de etanol y se continúa agitando durante 1 hora. Después de la adición del acetato de etilo, el medio se filtra a través de papel filtro. Después de retirar por evaporación el acetato de etilo, se agrega ciclohexano, y posteriormente 5 lavados con una mezcla de agua saturada con NaCl/etanol (2v/1v). A continuación, la fase orgánica se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtra y se divide con isododecano. Después, se obtiene una disolución con un contenido de sólidos de 50 % de aceite funcionalizado con una ureidopirimidona.

Según un segundo modo, la composición de la invención comprende al menos un compuesto supramolecular tal como el aceite Jarcol 24 funcionalizada con una ureidopirimidona, tal como el producto descrito en el Ejemplo 12 anteriormente.

Según un modo particular, la composición según la invención tiene un contenido de compuesto supramolecular de entre 5 % y 95 % en peso, preferiblemente, entre 10 % y 95 % en peso y, todavía mejor, preferiblemente, entre 20 % y 90 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Preferiblemente, la composición según la invención tiene un contenido de compuesto supramolecular de entre 4 % y 20 % en peso de material activo, preferiblemente, entre 6 % y 15 % en peso de material activo y, todavía mejor, preferiblemente, entre 8 % y 13 % en peso de material activo, con respecto al peso total de la composición.

Medio fisiológicamente aceptable

35 El término «medio fisiológicamente aceptable» pretende denotar un medio que es particularmente adecuado para aplicar una composición de la invención a la piel y/o los labios, por ejemplo, los aceites o disolventes orgánicos comúnmente usados en composiciones cosméticas.

El medio fisiológicamente aceptable (tolerancia, toxicología y percepción aceptables) se adapta generalmente a la naturaleza del soporte sobre el cual se va a aplicar la composición y también a la forma en que se va a acondicionar la composición.

#### Aceites de silicona

10

20

30

40

La composición según la invención comprende al menos dos aceites de silicona no volátiles distintos según se definen en la reivindicación 1..

La composición según la invención comprende al menos un primer aceite de silicona y al menos un segundo aceite de silicona que es diferente del primero.

El término «aceite» significa un compuesto no acuoso inmiscible en agua que es líquido a temperatura ambiente (25 °C) y a presión atmosférica (760 mmHg).

Los aceites de silicona que se pueden usar según la invención pueden ser volátiles y/o no volátiles. Por lo tanto, una composición según la invención puede contener una mezcla de aceite de silicona volátil y no volátil.

50 En particular, los aceites de silicona volátiles o no volátiles que se pueden usar en la invención preferiblemente tienen una viscosidad a 25 °C menor que 800 000 cSt, preferiblemente menor o igual que 600 000 cSt y

preferiblemente menor o igual que 500 000 cSt. La viscosidad de estos aceites de silicona se puede medir según la norma ASTM D-445.

El término «aceite volátil» significa un aceite que se puede evaporar en contacto con la piel en menos de una hora, a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica. El aceite volátil es un aceite cosmético volátil, que es líquido a temperatura ambiente, especialmente que tiene un presión de vapor distinta de cero, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en particular que tiene una presión de vapor que varía de 0,13 Pa a 40 000 Pa (10<sup>-3</sup> a 300 mmHg), preferiblemente, que varía de 1,3 Pa a 13 000 Pa (0,01 a 100 mmHg) y preferencialmente, que varía de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,1 a 10 mmHg).

El término «no volátil» se refiere a un aceite cuya presión de vapor a temperatura ambiente y presión atmosférica es distinta de cero y es menor que 0,02 mmHg (2,66 Pa) y todavía mejor, menor que 10<sup>-3</sup> mmHg (0,13 Pa).

La composición según la invención comprende al menos un primer aceite de silicona no volátil y un segundo aceite de silicona no volátil que es diferente del primero.

Los dos aceites de silicona no volátiles son fenilados.

Aceite de silicona no volátil

5

El aceite de silicona no volátil que se puede usar en la invención puede elegirse especialmente de aceites de silicona especialmente con una viscosidad a 25 °C mayor o igual que 9 centistokes (cSt) (9 x 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s) y preferiblemente menor que 800 000 cSt, preferiblemente entre 50 y 600 000 cSt y preferiblemente entre 100 y 500 000 cSt. La viscosidad de esta silicona se puede medir según la norma ASTM D-445.

Entre estos aceites de silicona, se pueden distinguir dos tipos de aceite, según contengan o no fenilo.

- Según una primera realización, la composición puede comprender un aceite de silicona sin fenilo. Los aceites de silicona no volátiles sin fenilo que se pueden mencionar incluyen:
  - polidimetilsiloxanos no volátiles (PDMS, por sus siglas en inglés),
  - PDMS que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono,
- 25 PDMS que comprenden grupos alifáticos y/o aromáticos, o grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, tiol y/o amina,
  - polialquilmetilsiloxanos opcionalmente sustituidos con un grupo fluorado, tal como polimetiltrifluoropropildimetilsiloxanos,
  - polialquilmetilsiloxanos sustituidos con grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, tiol y/o amina,
- 30 polisiloxanos modificados con ácidos grasos, alcoholes grasos o polioxialquilenos, y mezclas de estos.

Según una realización, una composición según la invención puede contener al menos un aceite de silicona lineal sin fenilo.

Los ejemplos representativos de estos aceites de silicona lineales no volátiles que se pueden mencionar incluyen polidimetilsiloxanos; alquil dimeticonas; vinil metil meticonas; y también siliconas modificadas con grupos alifáticos opcionalmente fluorados, o con grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, tiol y/o amina.

El aceite de silicona lineal sin fenilo se puede elegir especialmente de las siliconas de fórmula (I):

(I)

en la que:

35

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son, juntos o por separado, un radical alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono,

 $R_3$  y  $R_4$  son, juntos o por separado, un radical alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical vinilo, un radical amina o un radical hidroxilo,

X es un radical alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical hidroxilo o un radical amina,

n y p son números enteros elegidos para tener un compuesto fluido, en particular cuya viscosidad a 25 °C es entre 9 centistokes (cSt) (9 x  $10^{-6}$  m²/s) y 800 000 cSt.

Como aceites de silicona no volátiles que se pueden usar según la invención, se pueden mencionar aquellos en los que:

- los sustituyentes  $R_1$  a  $R_6$  y X representan un grupo metilo, y p y n son tal que la viscosidad es 500 000 cSt, tal como el producto comercializado con el nombre SE30 por la compañía General Electric, el producto comercializado con el nombre AK 500000 por la compañía Wacker, el producto comercializado con el nombre Mirasil DM 500 000 por la compañía Bluestar y el producto comercializado con el nombre Dow Corning 200 Fluid 500 000 cSt por la compañía Dow Corning,
- los sustituyentes  $R_1$  a  $R_6$  y X representan un grupo metilo, y p y n son tal que la viscosidad es 60 000 cSt, tal como el producto comercializado con el nombre Dow Corning 200 Fluid 60000 CS por la compañía Dow Corning y el producto comercializado con el nombre Wacker Belsil DM 60 000 por la compañía Wacker,
- los sustituyentes R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> y X representan un grupo metilo, y p y n son tal que la viscosidad es 350 cSt, tal como el producto comercializado con el nombre Dow Corning 200 Fluid 350 CS por la compañía Dow Corning,
- los sustituyentes  $R_1$  a  $R_6$  representan un grupo metilo, el grupo X representa un grupo hidroxilo, y n y p son tal que la viscosidad es 700 cSt, tal como el producto comercializado con el nombre Baysilone Fluid T0.7 por la compañía Momentive.

Según una realización preferida, una composición según la invención puede comprender al menos un aceite de silicona lineal sin fenilo.

Según se indicó anteriormente, una composición según la invención contiene al menos dos aceites de fenil silicona no volátiles elegidos de la fórmula (II) o (VII).

Los ejemplos representativos de aceites de fenil silicona no volátiles que se pueden mencionar incluyen:

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la siguiente fórmula:

5

10

15

20

25

30

35

en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, un metilo o un fenilo, con la condición de que al menos un grupo R represente un fenilo. Preferiblemente, en esta fórmula, el aceite de fenil silicona comprende al menos tres grupos fenilo, por ejemplo, al menos cuatro, al menos cinco o al menos seis.

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la siguiente fórmula:

en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, o un fenilo, con la condición de que al menos un grupo R sea un grupo fenilo. Preferiblemente, en esta fórmula, el dicho organopolisiloxano comprende al menos tres grupos fenilo, por ejemplo, al menos cuatro o al menos cinco. Se pueden usar mezclas de los fenil organopolisiloxanos descritos anteriormente. Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen mezclas de organopolisiloxanos trifenilo, tetrafenilo o pentafenilo.

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la siguiente fórmula:

en la que Me representa metilo, Ph representa fenilo. Dicha fenil silicona es fabricada especialmente por Dow Corning con la referencia PH-1555 HRI o Dow Corning 555 Cosmetic Fluid (nombre químico: 1,3,5-trimetil-1,1,3,5,5-pentafenil trisiloxano; nombre de INCI: trimetil pentafenil trisiloxano). También se puede usar el Dow Corning 554 Cosmetic Fluid de referencia.

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la siguiente fórmula:

en la que Me representa metilo, y es entre 1 y 1000 y X representa -CH<sub>2</sub>-CH(CH3)(Ph).

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la fórmula (V) a continuación:

$$Me = Si - O - Si - V - O - Si$$

en la que Me es metilo y Ph es fenilo, OR' representa un grupo -OSiMe<sub>3</sub> e y es 0 o varía entre 1 y 1000, y z varía entre 1 y 1000, de manera que el compuesto (V) sea un aceite no volátil.

Según una primera realización, y varía entre 1 y 1000. Se puede usar, por ejemplo, trimetil siloxifenil dimeticona, comercializado especialmente con la referencia Belsil PDM 1000 comercializado por la compañía Wacker.

Según una segunda realización, y es igual a 0. Se puede usar, por ejemplo, fenil trimetilsiloxi trisiloxano, comercializado especialmente con la referencia Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid.

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la fórmula (VI) a continuación, y mezclas de estos:

20 en la que:

5

10

- $R_1$  a  $R_{10}$ , independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados,
- m, n, p y q son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 900, con la condición de que la suma m+n+q sea distinta de 0.
- Preferiblemente, la suma m+n+q es entre 1 y 100. Preferiblemente, la suma m+n+p+q es entre 1 y 900 y todavía mejor entre 1 y 800. Preferiblemente, q es igual a 0.

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la fórmula (VII) a continuación, y mezclas de estos:

en la que:

5

- R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub>, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados,
  - m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100.

Preferiblemente,  $R_1$  a  $R_6$ , independientemente entre sí, representan un radical basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturado, lineal o ramificado, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo.

10 R<sub>1</sub> a R<sub>6</sub> pueden ser especialmente idénticos, y además, pueden ser un radical metilo.

Preferiblemente, m = 1 o 2 o 3, y/o n = 0 y/o p = 0 o 1 pueden aplicar, en la fórmula (VII).

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la fórmula (VIII), y mezclas de estos:

$$\begin{array}{c} R \\ CH_3 \\ \hline Si \\ R \end{array} = \begin{array}{c} O \\ \hline Si \\ \hline O \\ \hline CH_3 \\ \hline CH_3 \\ \hline CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} R \\ Si \\ CH_3 \\ \hline CH_3 \\ \hline CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ \hline CH_3 \\ \hline CH_3 \\ \hline \end{array}$$

en la que:

15

20

25

- R es un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, un radical arilo o un radical aralquilo,
  - n es un número entero que varía de 0 a 100, y
- m es un número entero que varía de 0 a 100, con la condición de que la suma n+m varíe de 1 a 100.

En particular, los radicales R de fórmula (VIII) y  $R_1$  a  $R_{10}$  definidos anteriormente pueden representar cada uno un radical alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, especialmente de  $C_2$ - $C_{20}$ , en particular  $C_3$ - $C_{16}$  y más particularmente  $C_4$ - $C_{10}$ , o un radical arilo  $C_6$ - $C_{14}$  y especialmente  $C_{10}$ - $C_{13}$  monocíclico o policíclico o un radical aralquilo cuyos residuos arilo y alquilo son como se definieron anteriormente.

Preferiblemente, R de fórmula (VIII) y  $R_1$  a  $R_{10}$  pueden representar un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, decilo, dodecilo u octadecilo, o alternativamente un radical fenilo, tolilo, bencilo o fenetilo.

Según una realización, se puede usar un aceite de fenil silicona de fórmula (VIII) con una viscosidad a 25 °C de entre 5 y 1500 mm²/s (es decir 5 a 1500 cSt), y preferiblemente con una viscosidad de entre 5 y 1000 mm²/s (es decir 5 a 1000 cSt).

Como aceites de fenil silicona de fórmula (VIII), es especialmente posible usar fenil trimeticonas tales como DC556 de Dow Corning (22,5 cSt), el aceite Silbione 70663V30 de Rhône-Poulenc (28 cSt) o difenil dimeticonas tales como

los aceites Belsil, especialmente Belsil PDM1000 (1000 cSt), Belsil PDM 200 (200 cSt) y Belsil PDM 20 (20 cSt) de Wacker. Los valores entre paréntesis representan las viscosidades a 25 °C.

- los aceites de fenil silicona correspondientes a la siguiente fórmula, y las mezclas de estos:

(IX)

#### 5 en la que:

10

20

 $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_5$  y  $R_6$  son, juntos o por separado, un radical alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono.

 $R_3$  y  $R_4$  son, juntos o por separado, un radical alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono o un radical arilo,

X es un radical alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, un radical hidroxilo o un radical vinilo,

n y p se eligen para proporcionar al aceite una masa molecular promedio en peso menor que 200 000 g/mol, preferiblemente menor que 150 000 g/mol y, más preferiblemente, menor que 100 000 g/mol.

15 - las fenil siliconas se eligen más particularmente de fenil trimeticonas, fenil dimeticonas, feniltrimetilsiloxanos, difenil dimeticonas, difenilmetildifeniltrisiloxanos y 2-feniletil trimetilsiloxisilicatos, y mezclas de estos.

Más particularmente, las fenil siliconas se eligen de fenil trimeticonas, fenil dimeticonas, feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, difenil dimeticonas, difenilmetildifeniltrisiloxanos y 2-feniletil trimetilsiloxisilicatos, y mezclas de estos.

Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso del aceite de fenil silicona no volátil según la invención varía de 500 a 10 000 g/mol.

Según la invención, los aceites de silicona se eligen de:

i) aceites de fenil silicona, en particular de fórmula (II) o (VII) a continuación:

25

30

en la que:

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados,
- m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;

en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, un metilo o un fenilo, al menos un grupo R es un fenilo.

- ii) polidimetilsiloxanos (PDMS) lineales o cíclicos,
- 5 iii) polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono,

entendiéndose que:

- al menos uno de los aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (II) o de fórmula (VII) con p = 0 («primer» aceite de silicona no volátil) y
- al menos uno de los dichos aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (VII) con p ≠ 0 y R₃ y R₄ son radicales basados en hidrocarburo C₁-C₃₀ y especialmente C₁-C₁₂ saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,

Un aceite de fenil silicona que se usa preferiblemente es un aceite de fórmula (V) o de fórmula (II) (preferiblemente de fórmula (III)).

- 15 Como aceites de silicona no volátiles preferidos, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen aceites de silicona tales como:
  - fenil siliconas (también conocidos como aceite de fenil silicona), por ejemplo, Belsil PDM 1000 de la compañía Wacker (MW = 9000 g/mol) (cf. fórmula (V) anterior), fenil trimeticonas (tal como la fenil trimeticona comercializada con el nombre comercial DC556 de Dow Corning), fenil dimeticonas, feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, difenil dimeticonas, difenilmetildifeniltrisiloxanos, 2-feniletil trimetilsiloxisilicatos, trimetilpentafenil trisiloxano (tal como el producto comercializado con el nombre Dow Corning PH-1555 HRI Cosmetic fluid de Dow Corning) (cf. fórmula (III) anterior).
  - polidimetilsiloxanos no volátiles (PDMS), polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono,
  - y mezclas de estos.

20

25

Una composición según la invención comprende al menos un primer aceite de fenil silicona no volátil y un segundo aceite de silicona no volátil que es diferente del primero.

- Ventajosamente, el primer y segundo aceites de silicona usados en la composición de la invención son tales que son mutuamente incompatibles, al menos en ciertas relaciones definidas (forman una mezcla homogénea transparente que es incolora a temperatura ambiente, al menos en ciertas relaciones entre el primer aceite/segundo aceite) y forman, en presencia del compuesto supramolecular según la invención, una mezcla de dos fases a temperatura ambiente (al menos uno de los aceites de silicona no volátiles de la combinación usados es incompatible con el dicho compuesto supramolecular).
- Después de la aplicación a materiales queratinosos, en particular los labios, la combinación de estos dos aceites de silicona no volátiles y el compuesto supramolecular posibilitan obtener una película delgada que es cómoda (no es pegajosa, no se seca y sale), que exhibe brillo satisfactorio y tiene buena permanencia (del brillo y del color cuando la composición contiene materias colorantes) y homogeneidad del depósito.
- Por lo tanto, un objeto de la presente invención es una composición cosmética, preferiblemente para maquillar y/o cuidar materiales queratinosos, especialmente la piel o los labios, en particular los labios, que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos:
  - (a) un compuesto A (denominado, en el contexto de la presente solicitud de patente, compuesto supramolecular) que se puede obtener mediante la reacción entre:
- al menos un aceite que carga al menos una función reactiva nucleófila elegida de OH, en el que el aceite que carga la función reactiva se elige, solo o como una mezcla, de:

- (i) alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono y que comprenden uno o más OH;
- (ii) ésteres y éteres que cargan al menos un grupo OH libre, especialmente ésteres y éteres de poliol parciales, y ésteres de ácido carboxílico hidroxilados;
- 5 (iii) aceites naturales hidroxilados, aceites naturales y aceites vegetales modificados; y
  - al menos un grupo de unión capaz de establecer enlaces de hidrógeno con uno o más grupos de unión colaboradores, cada apareamiento de un grupo de unión implica al menos tres enlaces de hidrógeno, el dicho grupo de unión carga al menos una función reactiva de isocianato o imidazol capaz de hacer reacción con la función reactiva cargada por el aceite, el dicho grupo de unión comprende además al menos una unidad de fórmula (I) o (II):

en la que:

10

(a) en la fórmula (I), los siguientes están presentes:

- R<sub>1</sub> = - isoforona- y R2 = metilo,

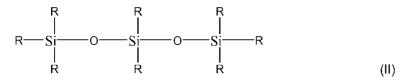
 $-R_1 = -(CH_2)_{6}$ - y R2 = metilo,

15 -  $R_1 = -(CH_2)_{6}$ - y R2 = isopropilo, o

- R1 = 4,4'-metilenobisciclohexileno y R2 = metilo,

o alternativamente

- (b) en la fórmula (II), R1 representa el radical -isoforona-, R2 = metilo y R3 = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCO-NH-isoforona-;
- (b) al menos dos aceites de silicona no volátiles distintos elegidos de:
- 20 i) aceites de fenil silicona de fórmula (II) o (VII) a continuación:



en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, o un fenilo, al menos uno de los grupos R es un grupo fenilo,

en la que:

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- 5 m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;
  - ii) polidimetilsiloxanos (PDMS) lineales o cíclicos,
  - iii) polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono,
- 10 entendiéndose que:
  - al menos uno de los aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (II) o de fórmula (VII) con p = 0 (también conocido como aceite que es «compatible» con el compuesto supramolecular en la descripción) y
- al menos uno de los dichos aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (VII)
   con p ≠ 0 y R₃ y R₄ son radicales basados en hidrocarburo C₁-C₃₀ y especialmente C₁-C₁₂ saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, (también conocido como aceite que es «incompatible» con el compuesto supramolecular en la descripción) («segundo» aceite de silicona no volátil),
  - el dicho «primero» aceite de silicona no volátil está presente en un contenido mayor o igual que el dicho «segundo» aceite de silicona no volátil.

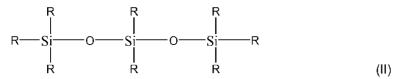
У

20

- (c) de manera ventajosa al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, elegido especialmente de sustancias grasas sólidas y/o pastosas, en particular ceras, preferiblemente ceras apolares en un contenido menor o igual que 20 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.
- Preferiblemente, la composición según se describe en las realizaciones anteriores comprende al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, elegido especialmente de ceras y/o sustancias grasas pastosas, en particular ceras, en un contenido menor o igual que 20 % en peso con respecto al peso total de la composición, especialmente que varía de 1 % a 20 % en peso, en particular, de 1 % a 15 % en peso, y todavía mejor de 1 % a 10 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.
- 30 Los ejemplos de aceites correspondientes se describieron anteriormente.

Primer aceite de silicona no volátil

Según un modo particular, la composición según la invención puede comprender como primer aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (II)



en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, o un fenilo, al menos uno de los grupos R es un grupo fenilo.

Según otro modo particular, la composición según la invención puede comprender como primer aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (VII)

en la que:

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- m y n son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;
- -p = 0.

5

15

25

En particular, R1, R2, R5 y R6 son idénticos y son grupos metilo; se puede mencionar especialmente 10 Difenilsiloxifenil trimeticona (nombre de la US INCI) comercializada especialmente con el nombre comercial KF-56A por Shin-Etsu.

Según un modo particular preferido, la composición comprende al menos, como primer aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (VII), según se definió anteriormente, con p=0 y n=0 y R1, R2, R5 y R6 son idénticos y son grupos metilo; se puede mencionar especialmente Feniltrimetilsiloxitrisiloxano (nombre de la US INCI) comercializado especialmente con la referencia Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid.

Según otro modo particular, la composición puede comprender, como primer aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (X)

$$\begin{bmatrix} CH_3 \\ I \\ CH_2 \end{bmatrix}_{X} CH_3$$

$$\begin{bmatrix} SiO_{4/2} \end{bmatrix}_{y} (X)$$

en la que x/y es igual a 2 con y que varía de 1 a 30.

Estos aceites de fenil silicona no volátiles de fórmula (X) también se conocen como resinas de fenil silicona de baja viscosidad (50 a 1000 cSt) y se describen especialmente en las patentes US 5 338 538 y US 5 397 566.

Se puede mencionar especialmente siloxisilicato de fenilpropildimetilo (nombre de la US INCI) comercializado especialmente con el nombre comercial Silshine 151 por la compañía Momentive Performance Materials.

Según otro modo particular, la composición puede comprender al menos, como primer aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (III)

en la que Me representa metilo, Ph representa fenilo.

El solicitante ha exhibido, específicamente, que según la relación entre el compuesto supramolecular/aceite de fórmula (III), este aceite podría ser compatible (relación 50/50 y 70/30) o incompatible (relación 30/70). En consecuencia, para estar en la condición de un primer aceite «compatible», se hará uso especialmente de un contenido de aceite de fórmula (III) que es menor o igual que el contenido de compuesto supramolecular.

5 Según un modo particular, el primer aceite de silicona no volátil está presente en la composición en un contenido que varía de 10 % a 60 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición, en particular, de 20 % a 50 % en peso y, especialmente, de 25 % a 40 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

Segundo aceite de silicona no volátil

Según un modo particular, la composición según la invención puede comprender, como segundo aceite de silicona no volátil, un aceite elegido de polidimetilsiloxanos (PDMS) lineales o cíclicos, en particular los polidimetilsiloxanos lineales de fórmula (XI)

$$(CH_3)_3SiO - \begin{bmatrix} CH_3 \\ I \\ SiO \end{bmatrix}_X Si(CH_3)_3$$

$$CH_3 \end{bmatrix}_X (XI)$$

cuyo nombre de la US INCI es Dimeticona.

La composición según la invención comprende, como segundo aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (VII).

en la que:

15

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- m y n son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;
- p  $\neq$  0 y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son radicales basados en hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> y especialmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo.
- Según un modo particular, n = 0 y R1 a R6 son idénticos y son radicales metilo; se puede mencionar especialmente Trimetilsiloxifenil dimeticona (nombre de la US INCI) comercializada especialmente con la referencia Wacker-Belsil PDM 1000 por Wacker. Según otro modo particular, m = 0 y R1 a R6 son idénticos y son radicales metilo; se puede mencionar especialmente Difenil dimeticona 400 cSt (nombre de la US INCI) comercializada especialmente con el nombre KF-54 por Shin-Etsu.
- 30 Según otro modo particular, la composición puede comprender al menos, como segundo aceite de silicona no volátil, un aceite de fenilo de fórmula (III)

en la que Me representa metilo, Ph representa fenilo.

En este caso particular, para estar en la condición de «incompatible», se hará uso especialmente de un contenido de aceite de fórmula (III) que es mayor o igual que el contenido de compuesto supramolecular.

Según un modo particular, el segundo aceite de silicona no volátil está presente en la composición en un contenido que varía de 1 % a 40 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición, en particular, de 5 % a 30 % en peso y, especialmente, de 10 % a 25 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

Según una realización particularmente preferida, la composición de la invención comprende al menos una combinación de un primer aceite de silicona no volátil de fórmula (VII)

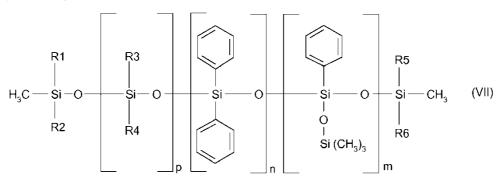
en la que:

10

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- m y n son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;

con p = 0 y n = 0 y R1, R2, R5 y R6 son idénticos y son grupos metilo; se puede mencionar especialmente Fenil trimetilsiloxi trisiloxano (nombre de la US INCI) comercializado especialmente con la referencia Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid,

y de un segundo aceite de silicona no volátil de fórmula (VII)



en la que:

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> y especialmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,

- m y n son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;
- p  $\neq$  0 y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son radicales basados en hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> y especialmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- 5 con n = 0 y R1 a R6 son idénticos y son radicales metilo;

tal como especialmente Trimetilsiloxifenil dimeticona (nombre de la US INCI) comercializada especialmente con la referencia Wacker-Belsil PDM 1000 por Wacker.

Esta composición también comprende ventajosamente al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida y, en particular, una cera apolar, tal como una cera de polietileno.

- Además, los inventores han observado que las propiedades de aplicación y las propiedades cosméticas de la composición (espesor y homogeneidad del depósito, comodidad ausencia de pegajosidad y ausencia de efecto de secarse y salirse) se mejoraron adicionalmente con relaciones optimizadas de compuesto supramolecular/aceite de silicona y primer aceite de silicona/segundo aceite de silicona.
- Por lo tanto, el contenido del(de los) primer(os) aceite(s) de silicona no volátil(es) que se dice que son «compatibles» con el compuesto supramolecular es mayor o igual que el contenido del(de los) segundo(s) aceite(s) de silicona no volátil(es) que se dice que es «incompatible» con el compuesto supramolecular.

En particular, la relación en peso del primer aceite de silicona no volátil («compatible»)/segundo aceite de silicona no volátil («incompatible») variará de 2,5/1 a 1/1 y especialmente de 2/1 a 1/1.

De hecho, el solicitante ha observado que esta relación en peso permite obtener el mejor arreglo de brillo/homogeneidad del resultado del maquillaje con buena permanencia.

Ventajosamente, el contenido total del primer y segundo aceites de silicona no volátiles, según se definieron, es menor o igual que 75 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición y, en particular, menor o igual que 65 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición. En particular, el contenido total del primer y segundo aceites de silicona no volátiles, según se definieron anteriormente, variará de 10 % a 75 % en peso, en particular, de 20 % a 65 % en peso y, especialmente, de 40 % a 65 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

Viscosidad de los aceites de silicona no volátiles 25 °C

25

30

35

Los aceites de silicona no volátiles que se pueden usar en la invención preferiblemente tienen una viscosidad a 25 °C menor que 10 000 cSt y preferiblemente menor o igual que 5000 cSt. La viscosidad de estos aceites de silicona se puede medir según la norma ASTM D-445.

Ventajosamente, los dos aceites de silicona no volátiles tendrán viscosidades diferentes, el primer aceite de silicona no volátil según se definió anteriormente preferiblemente tiene una viscosidad a 25 °C menor o igual que 100 cSt y en particular menor o igual que 60 cSt, y el segundo aceite de silicona no volátil según se definió anteriormente tiene una viscosidad a 25 °C mayor o igual que 150 cSt, en particular una viscosidad que varía de 150 cSt a 10 000 cSt, especialmente de 200 cSt a 5000 cSt y preferiblemente de 300 a 2000 cSt.

De hecho, el solicitante ha observado que esta relación en peso entre los aceites y el uso de un segundo aceite de silicona no volátil de viscosidad más alta que el primer aceite de silicona no volátil permite obtener el mejor arreglo de brillo/homogeneidad del resultado del maquillaje con buena permanencia.

Ventajosamente, una composición según la invención puede comprender de 0,1 % a 60 % en peso o incluso de 1 % a 50 % o incluso de 2 % a 40 % en peso de aceite(s) de silicona, y especialmente de aceite(s) de fenil silicona, con respecto al peso total de la dicha composición.

Cabe señalar que, entre los aceites de silicona mencionados anteriormente, los aceites de fenil silicona demuestran ser particularmente ventajosos. Estos aceites posibilitan especialmente proporcionar un buen nivel de brillo al depósito sobre la piel o los labios producido con la composición según la invención, sin generar ninguna pegajosidad.

45 Preferiblemente, la composición según la invención contiene ventajosamente de 1 % a 80 % en peso, en particular, de 5 % a 70 % en peso y, preferiblemente, de 10 % a 60 % en peso de aceites de silicona, preferiblemente aceite de silicona no volátil, con respecto al peso total de la composición.

Preferiblemente, la composición según la invención contiene de 20 % a 50 % en peso total del aceite de silicona, preferiblemente aceite de silicona no volátil, con respecto al peso total de la composición.

#### Aceite adicional:

Según una realización, la composición según la invención está libre de aceite adicional, diferente del dicho aceite de silicona.

Según una realización, la composición según la invención puede comprender al menos un aceite adicional, diferente del dicho aceite de silicona.

El aceite adicional puede elegirse de aceites de silicona que son diferentes de los aceites precedentes, aceites basados en hidrocarburos polares y apolares, y mezclas de estos.

Ventajosamente, la composición de la invención comprende al menos un aceite basado en hidrocarburo polar adicional.

10 Aceite no volátil adicional:

15

Según otra realización, el aceite adicional es un aceite no volátil, diferente del aceite de silicona.

El término «aceite no volátil» significa un aceite que permanece sobre los materiales queratinosos a temperatura ambiente y presión atmosférica durante al menos varias horas y que tiene, especialmente, una presión de vapor menor que 10<sup>-3</sup> mmHg (0,13 Pa). También se puede definir que un aceite no volátil tiene una velocidad de evaporación tal que, en las condiciones definidas anteriormente, la cantidad evaporada después de 30 minutos es menor que 0,07 mg/cm<sup>2</sup>.

Preferiblemente, el aceite adicional es un aceite basado en hidrocarburo.

Aceites apolares basados en hidrocarburo

Según una primera realización, el aceite presente en la composición según la invención es un aceite apolar basado en hidrocarburo.

Estos aceites pueden ser de origen vegetal, mineral o sintético.

A los efectos de la presente invención, el término «aceite apolar» significa un aceite cuyo parámetro de solubilidad a 25 °C,  $\delta_a$ , es igual a 0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

La definición y el cálculo de los parámetros de solubilidad en el espacio de solubilidad tridimensional de Hansen se describen en el artículo por C.M. Hansen: "The three dimensional solubility parameters", J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

Según este espacio de Hansen:

- $\delta_D$  caracteriza las fuerzas de dispersión de London derivadas de la formación de dipolos inducida durante impactos moleculares;
- δ<sub>p</sub> caracteriza las fuerzas de interacción de Debye entre dipolos permanentes y también las fuerzas de interacción de Keesom entre dipolos inducidos y dipolos permanentes;
  - $\delta_h$  caracteriza las fuerzas de interacción específicas (tales como enlaces de hidrógeno, ácido/base, donante/aceptor, etc.); y
  - $\delta_a$  se determina mediante la ecuación:  $\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$ .
- Los parámetros  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ,  $\delta_D$  y  $\delta_a$  se expresan en  $(J/cm^3)^{1/2}$ .

El término «aceite basado en hidrocarburo» significa un aceite formado esencialmente a partir de, o incluso constituido por, átomos de carbono e hidrógeno y, opcionalmente, átomos de oxígeno y nitrógeno, y no contiene ningún átomo de silicio ni flúor. Puede contener grupos alcohol, éster, éter, ácido carboxílico, amina y/o amida.

Preferiblemente, el aceite basado en hidrocarburo no volátil está libre de átomos de oxígeno.

- 40 Preferiblemente, el aceite basado en hidrocarburo apolar no volátil puede elegirse de hidrocarburos lineales o ramificados de origen mineral o sintético, tales como:
  - parafina líquida o derivados de esta,
  - escualano,
  - isoeicosano,

- vaselina líquida,

5

25

40

45

- aceite de naftaleno,
- polibutilenos tales como Indopol H-100 (masa molar o MW = 965 g/mol), Indopol H-300 (MW = 1340 g/mol) e Indopol H-1500 (MW = 2160 g/mol) comercializado o fabricado por la compañía Amoco,
- poliisobutilenos hidrogenados tales como Parleam® comercializado por la compañía Nippon Oil Fats, Panalane H-300 E comercializado o fabricado por la compañía Amoco (MW = 1340 g/mol), Viseal 20000 comercializado o fabricado por la compañía Synteal (MW = 6000 g/mol) y Rewopal PIB 1000 comercializado o fabricado por la compañía Witco (MW = 1000 g/mol),
  - copolímeros de deceno/buteno, copolímeros de polibuteno/poliisobuteno, especialmente Indopol L-14,
- polidecenos y polidecenos hidrogenados tales como: Puresyn 10 (MW = 723 g/mol) and Puresyn 150 (MW = 9200 g/mol) comercializado o fabricado por la compañía Mobil Chemicals,
  - y mezclas de estos.

Aceites polares:

Según una segunda realización preferida, el dicho aceite no volátil es un aceite polar de silicona o fluoro basado en hidrocarburo.

El término «aceite de silicona» significa un aceite que contiene al menos un átomo de silicio, y especialmente que contiene grupos Si-O.

El término «aceite de fluoro» significa un aceite que contiene al menos un átomo de flúor.

Según una primera realización preferida, el dicho aceite polar no volátil es un aceite basado en hidrocarburo.

A los efectos de la presente invención, el término «aceite polar» significa un aceite cuyo parámetro de solubilidad a 25 °C,  $\delta_a$ , es distinto de 0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

Estos aceites pueden ser de origen vegetal, mineral o sintético.

El término «aceite basado en hidrocarburo polar» significa un aceite formado esencialmente a partir de, o incluso constituido por, átomos de carbono e hidrógeno y, opcionalmente, átomos de oxígeno y nitrógeno, y no contiene ningún átomo de silicio ni flúor. Puede contener grupos alcohol, éster, éter, ácido carboxílico, amina y/o amida.

En particular, el aceite polar no volátil basado en hidrocarburo se puede elegir de la lista de aceites a continuación, y mezclas de estos:

- aceites vegetales basados en hidrocarburo tales como triglicéridos líquidos de ácidos grasos que contienen de 4 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, triglicéridos de ácido heptanoico u octanoico o aceite de jojoba;
- ésteres basados en hidrocarburo de fórmula RCOOR' en los que RCOO representa un residuo de ácido carboxílico que contiene de 2 a 30 átomos de carbono, y R' representa una cadena basada en hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, tal como isononanoato de isononilo, erucato de oleilo o neopentanoato de 2-octildodecilo; miristato de isopropilo;
- poliésteres obtenidos por condensación de un dímero y/o trímero de ácido graso insaturado y de diol, tales como los descritos en la solicitud de patente FR 0 853 634, en particular tal como ácido dilinoleico y 1,4-butanodiol. Se puede mencionar especialmente en este sentido el polímero comercializado por Biosynthis con el nombre Viscoplast 14436H (nombre de la INCI: copolímero de ácido dilinoleico/butanodiol), o copolímeros de polioles y de diácidos diméricos, y ésteres de estos, tales como Hailuscent ISDA;
  - alcoholes grasos que contienen de 12 a 26 átomos de carbono, que son preferiblemente ramificados, por ejemplo, octildodecanol, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-undecilpentadecanol y alcohol oleílico;
    - ácidos grasos superiores C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, tales como ácido oleico, ácido linoleico o ácido linolénico, y mezclas de estos;
    - aceites de origen vegetal, tales como aceites de sésamo (820,6 g/mol);
    - ácidos grasos que contienen de 12 a 26 átomos de carbono, por ejemplo, ácido oleico;
  - carbonatos de dialquilo, las dos cadenas alquilo son posiblemente idénticas o diferentes, tal como carbonato dicaprililo comercializado con el nombre Cetiol CC® por Cognis; y

- aceites no volátiles de masa molecular alta, por ejemplo, entre 650 y 10 000 g/mol, por ejemplo:
- i) copolímeros de vinilpirrolidona tales como el copolímero de vinilpirrolidona/1-hexadeceno, Antaron V-216 comercializado o fabricado por la compañía ISP (MW = 7300 g/mol),
- ii) ésteres tales como:
- 5 a) ésteres de ácido graso lineales con una cantidad de carbonos total que varía de 35 a 70, por ejemplo, tetrapelargonato de pentaeritritilo (MW = 697,05 g/mol),
  - b) ésteres hidroxilados tales como triisoestearato de poliglicerol-2 (MW = 965,58 g/mol),
  - c) ésteres aromáticos tales como trimelitato de tridecilo (MW = 757,19 g/mol),
- d) ésteres de ácidos grasos o alcoholes grasos ramificados C<sub>24</sub>-C<sub>28</sub> tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0 955 039, y especialmente citrato de triisoaraquidilo (MW = 1033,76 g/mol), tetraisononanoato de pentaeritritilo (MW = 697,05 g/mol), triisoestearato de glicerilo (MW = 891,51 g/mol), tris(2-decil)tetradecanoato de glicerilo (MW = 1143,98 g/mol), tetraisoestearato de pentaeritritilo (MW = 1202,02 g/mol), tetraisoestearato de poligliceril-2 (MW = 1232,04 g/mol) o tetrakis(2-decil)tetradecanoato de pentaeritritilo (MW = 1538,66 g/mol),
  - e) ésteres y poliésteres de un dímero de diol y de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico, tales como ésteres de un dímero de diol y de un ácido graso y ésteres de un dímero de diol y de un dímero de ácido dicarboxílico; se pueden mencionar especialmente los ésteres de diácidos dilinoleicos y de dímeros de diol dilinoleilo comercializados por la compañía Nippon Fine Chemical con los nombres comerciales Lusplan DD-DA5® y DD-DA7®,
    - f) ésteres de ácido graso de alcoholes C12-C15, tales como el benzoato de alquilo C12-15 comercializado especialmente con el nombre Tegosoft TN de Evonik Goldschmidt;
      - y mezclas de estos.

15

20

30

35

40

Los ésteres de un dímero de diol y de un ácido monocarboxílico se pueden obtener de un ácido monocarboxílico que contiene de 4 a 34 átomos de carbono y especialmente de 10 a 32 átomos de carbono, cuyos ácidos son lineales o ramificados, y saturados o insaturados.

Como ejemplos ilustrativos de ácidos monocarboxílicos que son adecuados para su uso en la invención, se pueden mencionar especialmente los ácidos grasos.

Los ésteres de dímero de diol y de ácido dicarboxílico se pueden obtener de un dímero de ácido dicarboxílico derivado en particular de la dimerización de un ácido graso insaturado especialmente de  $C_8$  a  $C_{34}$ , especialmente  $C_{12}$  a  $C_{22}$ , en particular  $C_{16}$  a  $C_{20}$  y más particularmente  $C_{18}$ . Según una variante particular, es más particularmente el dímero de ácido dicarboxílico del cual el dímero de diol que se va a esterificar también deriva. Los ésteres de un dímero de diol y de un ácido carboxílico se pueden obtener de un dímero de diol producido mediante hidrogenación catalítica de un dímero de ácido dicarboxílico, según se describió anteriormente, por ejemplo, diácido dilinoleico hidrogenado.

Las ilustraciones de ésteres de un dímero de diol que se pueden mencionar incluyen los ésteres de diácidos dilinoleicos y de dímeros de diol dilinoleilo comercializados por la compañía Nippon Fine Chemical con los nombres comerciales Lusplan DD-DA5® y DD-DA7®.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos un aceite no volátil elegido de aceites polares. Preferiblemente, el aceite no volátil se elige de alcoholes grasos que contienen de 12 a 26 átomos de carbono, que son preferiblemente monoalcoholes, y preferiblemente ramificados, por ejemplo, octildodecanol, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-undecilpentadecanol y alcohol oleílico; según otra realización, el dicho aceite no volátil polar adicional es un aceite fluoro.

Según un modo particular, la composición de la invención comprende, como aceite basado en hidrocarburo no volátil, al menos un aceite elegido de ésteres de ácido graso de alcoholes C12-C15, tales como el benzoato de alquilo C12-15 comercializado especialmente con el nombre Tegosoft TN de Evonik Goldschmidt.

45 Aceite de fluoro no volátil

Según una segunda realización, el segundo aceite no volátil es un aceite de fluoro.

El término «aceite de fluoro» significa un aceite que contiene al menos un átomo de fluor.

Los aceites de fluoro que se pueden usar según la invención se pueden elegir de aceites de fluorosilicona, fluoro poliéteres y fluorosiliconas, según se describen en el documento EP-A-847 752, y compuestos de perfluoro.

Según la invención, el término «compuestos de perfluoro» significa compuestos en los que todos los átomos de hidrógeno se han reemplazado con átomos de flúor.

5 Según una realización particularmente preferida, el aceite de fluoro según la invención se elige de aceites de perfluoro.

Como ejemplos de aceites de perfluoro que se pueden usar en la invención, se pueden mencionar perfluorodecalinas y perfluoroperhidrofenantrenos.

Según una realización particularmente preferida, el aceite de fluoro se elige de perfluoroperhidrofenantrenos, y especialmente los productos Fiflow® comercializados por la compañía Creations Couleurs. En particular, se puede hacer uso del aceite de fluoro cuyo nombre de la INCI es perfluoroperhidrofenantreno, comercializado con la referencia Fiflow 220 por la compañía F2 Chemicals.

Preferiblemente, la composición según la invención contiene ventajosamente de 1 % a 40 % en peso, en particular, de 3 % a 30 % en peso de aceite no volátil adicional con respecto al peso total de la composición.

15 Según un modo particular, la composición comprende un aceite basado en hidrocarburo polar adicional en un contenido que varía de 1 % a 20 % en peso, especialmente de 5 % a 15 % en peso y, todavía mejor, de 7 % a 12 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

Aceite volátil adicional

Según una segunda realización, el aceite adicional es un aceite volátil, diferente del aceite de silicona.

El término «aceite volátil» significa un aceite (o medio no acuoso) que se puede evaporar en contacto con la piel en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica. El aceite volátil es un aceite cosmético volátil, que es líquido a temperatura ambiente, especialmente que tiene un presión de vapor distinta de cero, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en particular que tiene una presión de vapor que varía de 0,13 Pa a 40 000 Pa (10<sup>-3</sup> a 300 mmHg), preferiblemente, que varía de 1,3 Pa a 13 000 Pa (0,01 a 100 mmHg) y preferencialmente, que varía de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,1 a 10 mmHg).

Estos aceites pueden ser aceites de silicona, aceites basados en hidrocarburo o aceites de fluoro, o mezclas de estos

El aceite de silicona volátil adicional que se puede usar en la invención se puede elegir de aceites de silicona que tienen especialmente una viscosidad  $\leq$ 8 centistokes (cSt) (8 x 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s).

Además, el aceite de silicona volátil que se puede usar en la invención se puede elegir preferiblemente de aceites de silicona con un punto de inflamación que varía de 40 °C a 102 °C, preferiblemente con un punto de inflamación mayor que 55 °C y menor o igual que 95 °C, y preferencialmente menor que 80 °C.

Los aceites de silicona volátiles que se pueden mencionar incluyen:

aceites de silicona volátiles lineales o cíclicos, especialmente aquellos con una viscosidad ≤ 8centistokes (cSt) (8 x 10<sup>-6</sup> m²/s), y especialmente que contienen de 2 a 10 átomos de silicio y en particular de 2 a 7 átomos de silicio, estas siliconas opcionalmente comprenden grupos alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 10 átomos de carbono.

Más particularmente, los aceites de silicona volátiles son no cíclicos y se eligen en particular de:

- las siliconas lineales no cíclicas de fórmula (I):

$$R_3SiO-(R_2SiO)_n-SiR_3$$
 (I

- 40 en la que R, que puede ser idéntico o diferente, denota:
  - un radical basado en hidrocarburo saturado o insaturado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de flúor o con uno o más grupos hidroxilo, o
- un grupo hidroxilo, uno de los radicales R es posiblemente un grupo fenilo, n es un número entero que varía de 0 a
   8, preferiblemente, que varía de 2 a 6 y, todavía mejor, que varía de 3 a 5, el compuesto de silicona de fórmula (I) que no contiene más de 15 átomos de carbono,
  - las siliconas ramificadas de fórmula (II) o (III) a continuación:

 $R_{3}SiO-[(R_{3}SiO)RSiO]-(R_{2}SiO)_{x}-SiR_{3} \tag{II}$   $[R_{3}SiO]4Si \qquad (III)$ 

5

50

55

en la que R, que puede ser idéntico o diferente, denota:

- un radical basado en hidrocarburo saturado o insaturado, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de flúor o con uno o más grupos hidroxilo, o
  - un grupo hidroxilo, uno de los radicales R es posiblemente un grupo fenilo, x es un número entero que varía de 0 a 8, el compuesto de silicona de fórmula (II) o (III) que no contiene más de 15 átomos de carbono.

Preferiblemente, para los compuestos de fórmulas (I), (II) y (III), la relación entre la cantidad de átomos de carbono y la cantidad de átomos de silicio es entre 2,25 y 4,33.

10 Las siliconas de fórmulas (I) a (III) se pueden preparar según procesos conocidos para sintetizar compuestos de silicona.

Entre las siliconas de fórmula (I) que se pueden mencionar están:

- los siguientes disiloxanos: hexametildisiloxano (tensión superficial = 15,9 mN/m), comercializado especialmente con el nombre DC 200 Fluid 0. 65 cSt por la compañía Dow Corning, 1.3-di-terc-butil-1.1,3,3tetrametildisiloxano; 1,3-dipropil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano; heptilpentametildisiloxano; 1,1,1-trietil-3,3,3-15 hexaetildisiloxano; 1,1,3,3-tetrametil-1,3-bis(2-metilpropil)disiloxano; trimetildisiloxano: pentametiloctildisiloxano: 1,1,1-trimetil-3,3,3-tris(1-metiletil)disiloxano; 1-butil-3-etil-1.1.3-trimetil-3propildisiloxano: pentametilpentildisiloxano; 1-butil-1,1,3,3-tetrametil-3-(1-metiletil)disiloxano; 1,1,3-trietil-1,3,3-tripropildisiloxano; tetrametil-1,3-bis(1-metilpropil)disiloxano; (3-metilbutil)pentametildisiloxano; 20 dimetilbutil)pentametildisiloxano: (3-metilpentil)pentametildisiloxano; 1.1.1-trietil-3,3-dimetil-3-propildisiloxano: 1-(1,1-dimetiletil)-1,1,3,3,3-pentametildisiloxano: 1,1,1-trimetil-3,3,3-tripropildisiloxano; 1,3-dimetil-1,1,3,3-tetrakis(1-metiletil)disiloxano; 1,1-dibutil-1,3,3,3-1.1,1,3-tetrametil-3,3-bis(1tetrametildisiloxano: 1,1,3,3-tetrametil-1,3-bis(1-metiletil)disiloxano; metiletil)disiloxano; 1,1,1,3-tetrametil-3,3-dipropildisiloxano; 1,1,3,3-tetrametil-1,3-bis(3-metilbutil)disiloxano; 25 butilpentametildisiloxano; pentaetilmetildisiloxano; 1,1,3,3-tetrametil-1,3-dipentildisiloxano; 1,3-dimetil-1,1,3,3-tetrapropildisiloxano; 1,1,1,3-tetraetil-3,3-dimetildisiloxano; 1,1,1-trietil-3,3,3-tripropildisiloxano; 1,3dibutil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano y hexilpentametildisiloxano;
- los siguientes trisiloxanos: octametiltrisiloxano (tensión superficial = 17,4 mN/m), comercializado especialmente con el nombre DC 200 Fluid 1 cSt por la compañía Dow Corning, 3-pentil-1,1,1,3,5,5,5heptametiltrisiloxano: 1-hexil-1.1.3.3.5.5.5-heptametiltrisiloxano: 1.1.1.3.3.5.5-heptametil-5-octiltrisiloxano: 30 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-octiltrisiloxano, comercializado con el nombre Silsoft 034 por la compañía OSI; 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-hexiltrisiloxano (tensión superficial = 20,5 mN/m), comercializado especialmente con el nombre DC 2-1731 por la compañía Dow Corning; 1,1,3,3,5,5-hexametil-1,5-dipropiltrisiloxano; 3-(1-etilbutil)-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(1-metilpentil)trisiloxano; 1,5-dietil-1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(1-metilpropil)trisiloxano; 1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano: 3-(1,1-dimetiletil)-35 1,1,1,5,5,5-hexametil-3,3-bis(1-metiletil)trisiloxano; 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1,1,1,3,3,5,5hexametil-1,5-bis(1-metilpropil)trisiloxano; 1,5-bis(1,1-dimetiletil)-1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano; 3-(3,3dimetilbutil)-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(3-metilbutil)trisiloxano; 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(3-metilpentil)trisiloxano; 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-(2-metilpropil)trisiloxano; 1butil-1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1,1,1,3,5,5,5-heptametil-3-propiltrisiloxano; 3-isohexil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1,3,5-trietil-1,1,3,5,5-pentametiltrisiloxano; 3-butil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 40 3-tert-pentil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 1,1,1,5,5,5-hexametil-3,3-dipropiltrisiloxano; 1,1,1,5,5,5-hexametiltrisiloxano; 1,5-dibutil-1,1,3,3,5,5-hexametiltrisiloxano; 1,1,1,5,5,5-hexaetil-3,3-heptil-1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano y 1-etil-1,1,3,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano; 45
  - los siguientes tetrasiloxanos: decametiltetrasiloxano (tensión superficial = 18 mN/m), comercializado especialmente con el nombre DC 200 Fluid 1.5 cSt por la compañía Dow Corning; 1,1,3,3,5,5,7,7-octametil-1,7-dipropiltetrasiloxano; 1,1,1,3,3,5,7,7-nonametil-5-(1-metiletil)tetrasiloxano; 1-butil-1,1,3,3,5,5,7,7-nonametiltetrasiloxano; 3,5-dietil-1,1,1,3,5,7,7-octametiltetrasiloxano; 1,3,5,7-tetraetil-1,1,3,5,7,7-hexametiltetrasiloxano; 1,1,1,3,3,5,5,7,7-nonametil-7-feniltetrasiloxano; 3,3-dietil-1,1,1,5,5,7,7-octametiltetrasiloxano; 1,1,1,3,3,5,7,7-nonametil-5-feniltetrasiloxano; d)
  - los siguientes pentasiloxanos: dodecametilpentasiloxano (tensión superficial = 18,7 mN/m), comercializado especialmente con el nombre DC 200 Fluid 2 cSt por la compañía Dow Corning; 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decametil-1,9-dipropilpentasiloxano; 3,3,5,5,7,7-hexaetil-1,1,1,9,9,9-hexametilpentasiloxano; 1,1,1,3,3,5,7,7,9,9,9-undecametil-5-

fenilpentasiloxano; 1-butil-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,9-undecametilpentasiloxano; 3,3-dietil-1,1,1,5,5,7,7,9,9,9-decametilpentasiloxano; 1,3,5,7,9-pentaetil-1,1,3,5,7,9,9-heptametilpentasiloxano; 3,5,7-trietil-1,1,1,5,5,7,7,9,9,9-nonametilpentasiloxano; 3,5,7-trietil-1,1,1,5,5,7,7,9,9,9-nonametilpentasiloxano;

- los siguientes hexasiloxanos: 1-butil-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,11-tridecametilhexasiloxano; 3,5,7,9-tetraetil-1,1,1,3,5,7,9,11,11,11-decametilhexasiloxano; tetradecametilhexasiloxano;
- hexadecametilheptasiloxano;
- octadecametiloctasiloxano;

5

20

25

30

35

40

- eicosametilnonasiloxano.

Entre las siliconas de fórmula (II) que se pueden mencionar están:

- los siguientes tetrasiloxanos: 2-[3,3,3-trimetil-1,1-bis[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil]etil; 1,1,1,5,5,5-hexametil-3-(2-metilpropil)-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 3-(1,1-dimetiletil)-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 3-butil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 1,1,1,5,5,5-hexametil-3-propil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 3-etil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 1,1,1-trietil-3,5,5,5-tetrametil-3-(trimetilsiloxi)trisiloxano; 3-metil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 3-metil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-(2-metilpentil)-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 3-hexil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano; 3-hexil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano;
  - los siguientes pentasiloxanos: 1,1,1,3,5,5,7,7,7-nonametil-3-(trimetilsiloxi)tetrasiloxano y 1,1,1,3,3,7,7,7-octametil-5-fenil-5-[(trimetilsilil)oxi]tetrasiloxano;
  - los siguientes hexasiloxano: 1,1,1,3,5,5,7,7,9,9,11,11,11-tridecametil-3-[(trimetilsilil)oxi]hexasiloxano.

Entre las siliconas de fórmula (III), se pueden mencionar:

- 1,1,1,5,5,5-hexametil-3,3-bis(trimetilsiloxi)trisiloxano.

También se pueden usar aceites de silicona volátiles elegidos de:

- los siguientes tetrasiloxanos: 2,2,8,8-tetrametil-5-[(pentametildisiloxanil)metil]-3,7-dioxa-2,8-disilanonano; 2,2,5,8,8-pentametil-5-[(trimetilsilil)metoxi]-4,6-dioxa-2,5,8-trisilanonano; 1,3-dimetil-1,3-bis[(trimetilsilil)metil]-1,3-disiloxanodiol; 3-etil-1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[3-(trimetilsiloxi)propil]trisiloxano y 1,1,1,5,5,5-hexametil-3-fenil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano (Dow 556 Fluid);
  - los siguientes pentasiloxanos: 2,2,7,7,9,9,11,11,16,16-decametil-3,8,10,15-tetraoxa-2,7,9,11,16-pentasilaheptadecano y el tetrakis[(trimetilsilil)metil] éster de ácido silícico;
- los siguientes hexasiloxanos: 3,5-dietil-1,1,1,7,7,7-hexametil-3,5-bis[(trimetilsilil)oxi]tetrasiloxano y 1,1,1,3,5,7,7,7-octametil-3,5-bis[(trimetilsilil)oxi]tetrasiloxano;
- el heptasiloxano: 1,1,1,3,7,7,7-heptametil-3,5,5-tris[(trimetilsilyl)oxi]tetrasiloxano;
- los siguientes octasiloxanos: 1,1,1,3,5,5,9,9,9-nonametil-3,7,7-tris[(trimetilsilil)oxi]pentasiloxano; 1,1,1,3,5,7,9,9,9-nonametil-3,5,7-tris[(trimetilsilil)oxi]pentasiloxano y 1,1,1,7,7,7-hexametil-3,3,5,5-tetrakis[(trimetilsilil)oxi]tetrasiloxano.

Los aceites de silicona volátiles que se pueden mencionar más particularmente incluyen decametilciclopentasiloxano comercializado especialmente con el nombre DC-245 por la compañía Dow Corning, dodecametilciclohexasiloxano comercializado especialmente con el nombre DC-246 por la compañía Dow Corning, octametiltrisiloxano comercializado especialmente con el nombre DC-200 Fluid 1 cSt por la compañía Dow Corning, decametiltetrasiloxano comercializado especialmente con el nombre DC-200 Fluid 1.5 cSt por la compañía Dow Corning y DC-200 Fluid 5 cSt comercializado por la compañía Dow Corning, octametilciclotetrasiloxano, heptametilhexiltrisiloxano, heptametiletiltrisiloxano, heptametiloctiltrisiloxano y dodecametilpentasiloxano, y mezclas de estos.

En particular, los aceites volátiles que se pueden mencionar incluyen aceites basados en hidrocarburo volátiles y especialmente aceites basados en hidrocarburo volátiles apolares (el punto de inflamación se mide en particular según ISO Standard 3679), tal como aceites basados en hidrocarburo que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, y especialmente:

- alcanos C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> ramificados, por ejemplo, isoalcanos C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> de origen petrolífero (también conocidos como isoparafinas), por ejemplo, isododecano (también conocido como 2,2,4,4,6-pentametilheptano), isohexadecano y isodecano, y, por ejemplo, los aceites comercializados con el nombre comercial Isopar o Permethyl,
- alcanos lineales, por ejemplo, tales como n-dodecano (C12) y n-tetradecano (C14) comercializados por Sasol con las referencias, respectivamente, Parafol 12-97 y Parafol 14-97, y también mezclas de estos, la mezcla undecano-tridecano (Cetiol UT), mezclas de n-undecano (C11) y de n-tridecano (C13) obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 de la solicitud de patente WO 2008/155 059 de la compañía Cognis, y mezclas de estos.

El disolvente volátil se elige preferiblemente de aceites basados en hidrocarburo volátiles que contienen de 8 a 14 átomos de carbono, y mezclas de estos.

Como otros aceites basados en hidrocarburo volátiles, y especialmente como aceites basados en hidrocarburo volátiles polares, también se pueden mencionar las cetonas que son líquidas a temperatura ambiente, tal como metil etil cetona o acetona; ésteres de cadena corta (que contiene de 3 a 8 átomos de carbono en total) tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo o acetato de n-butil; éteres que son líquidos a temperatura ambiente, tales como éter dietílico, éter dimetílico o éter diclorodietílico; alcoholes y especialmente monoalcoholes inferiores lineales o ramificados que contienen de 2 a 5 átomos de carbono, tales como etanol, isopropanol o n-propanol.

Preferiblemente, la composición comprende al menos un aceite volátil sin silicona adicional.

Preferiblemente, el dicho aceite adicional es un aceite basado en hidrocarburo volátil. Preferiblemente, es isododecano.

Preferiblemente, la composición según la invención contiene de 1 % a 50 % en peso y en particular de 3 % a 40 % en peso de aceite volátil adicional con respecto al peso total de la composición.

Sustancia grasa sólida

5

15

20

25

Aparte de los aceites descritos anteriormente, la composición según la invención comprende al menos un agente para estructurar la fase grasa, en particular al menos una sustancia grasa que no es líquida a temperatura ambiente (25 °C) y a presión atmosférica, conocida como una sustancia grasa sólida, elegida especialmente de ceras y sustancias pastosas grasas, y mezclas de estas.

Según un modo, la composición de la invención comprende al menos una cera.

Preferiblemente, la composición de la invención comprende al menos una cera apolar.

- 30 Según un modo particular, la invención se refiere a una composición cosmética, preferiblemente para maquillar y/o cuidar materiales queratinosos, especialmente la piel o los labios, en particular los labios, que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos:
  - (a) un compuesto A (denominado, en el contexto de la presente solicitud de patente, compuesto supramolecular) que se puede obtener mediante la reacción entre:
- al menos un aceite que carga al menos una función reactiva nucleófila elegida de OH, en el que el aceite que carga la función reactiva se elige, solo o como una mezcla, de:
  - (i) alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono y que comprenden uno o más OH;
- (ii) ésteres y éteres que cargan al menos un grupo OH libre, especialmente ésteres y éteres de poliol parciales, y
   40 ésteres de ácido carboxílico hidroxilados;
  - (iii) aceites naturales hidroxilados, aceites naturales y aceites vegetales modificados; y
  - al menos un grupo de unión capaz de establecer enlaces de hidrógeno con uno o más grupos de unión colaboradores, cada apareamiento de un grupo de unión implica al menos tres enlaces de hidrógeno, el dicho grupo de unión carga al menos una función reactiva de isocianato capaz de hacer reacción con la función reactiva cargada

por el aceite, el dicho grupo de unión comprende además al menos una unidad de fórmula (I) o (II):

en la que:

(a) en la fórmula (I), los siguientes están presentes:

5 -  $R_1$  = - isoforona- y  $R_2$  = metilo,

 $-R_1 = -(CH_2)_{6}$ - y R2 = metilo,

-  $R_1 = -(CH_2)_{6}$ - y  $R_2 = isopropilo$ , o

- R1 = 4,4'-metilenobisciclohexileno y R2 = metilo,

o alternativamente

- 10 (b) en la fórmula (II), R1 representa el radical -isoforona-, R2 = metilo y R3 = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCO-NH-isoforona-;
  - (b) al menos dos aceites de silicona no volátiles distintos elegidos de:
  - i) aceites de fenil silicona de fórmula (II) o (VII) a continuación:

en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, radicales basados en hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> y especialmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, o un fenilo, al menos uno de los grupos R es un grupo fenilo,

en la que:

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;
- ii) polidimetilsiloxanos (PDMS) lineales o cíclicos,

iii) polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono,

#### entendiéndose que:

- al menos uno de los aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (II) o de fórmula (VII) con p = 0 (también conocido como aceite que es «compatible» con el compuesto supramolecular en la descripción) y
  - al menos uno de los dichos aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (VII) con  $p \neq 0$  y  $R_3$  y  $R_4$  son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, (también conocido como aceite que es «incompatible» con el compuesto supramolecular en la descripción) («segundo» aceite de silicona no volátil).
  - el dicho «primero» aceite de silicona no volátil está presente en un contenido mayor o igual que el dicho «segundo» aceite de silicona no volátil,

٧

10

20

25

35

40

45

(c) al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, elegido especialmente de ceras y/o sustancias grasas pastosas, en particular ceras, en un contenido que varía de 1 % a 20 % en peso, en particular, de 1 % a 15 % en peso, y todavía mejor de 1 % a 10 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.

#### Ceras

A los efectos de la presente invención, el término «cera» significa un compuesto lipófilo, que es sólido a temperatura ambiente (25 °C), con un cambio de estado sólido/líquido reversible, que tiene un punto de fusión mayor o igual que 30 °C, que puede ser de hasta 200 °C y especialmente hasta 120 °C.

En particular, las ceras que son adecuadas para su uso en la invención pueden tener un punto de fusión mayor o igual que 45 °C y en particular mayor o igual que 55 °C.

A los efectos de la invención, el punto de fusión corresponde a la temperatura del pico más endotérmico observado en el análisis térmico (DSC), según se describe en la norma ISO 11357-3; 1999.

El punto de fusión de la cera se puede medir usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés), por ejemplo, el calorímetro comercializado con el nombre DSC 30 por la compañía Mettler, o en particular el calorímetro comercializado con el nombre DSC Q2000 por la compañía TA Instruments.

Preferiblemente, las ceras tienen un calor de fusión  $\Delta Hf$  mayor o igual que 70 J/g.

Preferiblemente, las ceras comprenden al menos una parte cristalizable, que es visible mediante observación por rayos X.

Preferiblemente, el protocolo de medición es el siguiente:

Una muestra de 5 mg de cera colocada en un crisol se somete a una primera elevación de temperatura que varía de -20 °C a 100 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, después se enfría de 100 °C a -20 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y finalmente se somete a una segunda elevación de temperatura que varía de -20 °C a 100 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto. Durante la segunda elevación de la temperatura, la variación en la diferencia en la energía absorbida por el crisol vacío y por el crisol que contenía la muestra de cera se mide como una función de la temperatura. El punto de fusión del compuesto es el valor de temperatura correspondiente a la parte superior del pico de la curva que representa la variación en la diferencia en la energía absorbida como una función de la temperatura.

La cera puede tener especialmente una dureza que varía de 0,05 MPa a 15 MPa y preferiblemente varía de 6 MPa a 15 MPa. La dureza se determina al medir la fuerza de compresión, medida a 20 °C usando el analizador de textura comercializado con el nombre TA-TX2i por la compañía Rheo, equipado con un cilindro de acero inoxidable con un diámetro de 2 mm, que se desplaza a una velocidad de medición de 0,1 mm/segundo, y penetra la cera hasta una profundidad de penetración de 0,3 mm.

Según otro protocolo de medición preferido:

Una muestra de 5 mg de cera colocada en un crisol se somete a una primera elevación de temperatura que varía de -20 °C a 120 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, después se enfría de 120 °C a -20 °C a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/minuto y finalmente se somete a una segunda elevación de temperatura que

varía de -20 °C a 120 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto. Durante la segunda elevación de temperatura, se miden los siguientes parámetros:

- el punto de fusión (T<sub>f</sub>) de la cera, según se mencionó anteriormente, correspondiente a la temperatura del pico más endotérmico de la curva de fusión observada, que representa la variación en la diferencia en la energía absorbida como una función de la temperatura,
- ΔHf: el calor de fusión de la cera, correspondiente a la curva de fusión entera integral obtenida. Este calor de fusión de la cera es la cantidad de energía necesaria para hacer que el compuesto cambie del estado sólido al estado líquido. Se expresa en J/g.
- Las ceras que se pueden usar en las composiciones según la invención se eligen de ceras que son sólidas a temperatura ambiente de origen animal, vegetal, mineral o sintético, y mezclas de estas.

Las ceras pueden ser ceras basadas en hidrocarburo, ceras de silicona o ceras de fluoro, y pueden ser de origen vegetal, mineral, animal y/o sintético. En particular, las ceras tienen un punto de fusión mayor o igual que 25 °C y, todavía mejor, mayor que 45 °C.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende un contenido de cera de entre 1 % y 40 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferiblemente, entre 3 % y 30 % en peso y, todavía mejor, de 5 % a 20 % e incluso todavía mejor, de 7 % a 15 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Ventajosamente, la composición según la invención comprende un contenido de cera de entre 1 % y 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferiblemente, entre 3 % y 15 % en peso y, todavía mejor, de 5 % a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

#### 20 Ceras apolares:

25

30

40

45

5

Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos una cera apolar.

A los efectos de la presente invención, el término «cera apolar» significa una cera cuyo parámetro de solubilidad a 25 °C, según se definió anteriormente,  $\delta_a$ , es igual a 0 (J/cm<sup>3</sup>)  $^{1/2}$ .

Las ceras apolares son en particular ceras basadas en hidrocarburo constituidas exclusivamente por átomos de carbono e hidrógeno, y sin heteroátomos tales como N, O, Si y P.

En particular, la expresión «cera apolar» se entiende que significa una cera que está constituida exclusivamente por cera apolar, en lugar de una mezcla que comprende también otros tipos de ceras que no son ceras apolares.

Como ilustraciones de ceras apolares que son adecuadas para su uso en la invención, se pueden mencionar especialmente las ceras basadas en hidrocarburo, por ejemplo, ceras microcristalinas, ceras de parafina, ceras de ozoquerita y polietileno.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos una cera basada en hidrocarburo apolar elegida de ceras microcristalinas, ceras de parafina, ceras de ozoquerita y polietileno.

Las ceras de polietileno que se pueden mencionar incluyen Performalene 500-L Polyethylene y Performalene 400 Polyethylene comercializadas por New Phase Technologies.

35 Una ozoquerita que se puede mencionar es Ozokerite Wax SP 1020 P de Strahl & Pitsch.

Como ceras microcristalinas que se pueden usar se pueden mencionar Multiwax W 445® comercializada por la compañía Sonneborn, y Microwax HW® y Base Wax 30540® comercializadas por la compañía Paramelt.

Como microceras que se pueden usar en las composiciones según la invención como cera apolar, se pueden mencionar especialmente las microceras de polietileno tales como las comercializadas con los nombres Micropoly 200®, 220®, 220L® y 250S® por la compañía Micro Powders.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos una cera apolar elegida de ceras microcristalinas, ceras de polietileno y ceras de ozoquerita.

Según un modo particular, la composición de la invención comprende al menos una cera apolar elegida de ceras polietileno (Performalene 500L polyethylene de New Phase Technologies), ceras microcristalinas (Microwax HW de Paramelt) y ceras de alcano (Ozokerite Wax SP 1020 P de Strahl & Pitsch).

La composición según la invención puede comprender un contenido de ceras apolares que varía de 0,1 % a 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición; puede contener en particular de 0,5 % a 20 % y, más particularmente, de 1 % a 15 % de estas. Ventajosamente, la composición según la invención comprende un

contenido de cera apolar de entre 1 % y 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferiblemente, entre 3 % y 15 % en peso y, todavía mejor, de 5 % a 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Cera polar

Según una realización, la composición según la invención puede comprender al menos una cera polar.

A los efectos de la presente invención, el término «cera polar» significa una cera cuyo parámetro de solubilidad a 25 °C,  $\delta_a$ , es distinto de 0 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>½</sup>.

En particular, el término «cera polar» significa una cerca cuya estructura química se forma esencialmente a partir de, o incluso está constituida por, átomos de carbono e hidrógeno, y que comprende al menos un heteroátomo altamente electronegativo tal como un átomo de oxígeno, nitrógeno, silicio o fósforo.

La definición y el cálculo de los parámetros de solubilidad en el espacio de solubilidad tridimensional de Hansen se describen en el artículo por C.M. Hansen: "The three dimensional solubility parameters", J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

Según este espacio de Hansen:

- δ<sub>D</sub> caracteriza las fuerzas de dispersión de London derivadas de la formación de dipolos inducida durante impactos moleculares;
  - δ<sub>p</sub> caracteriza las fuerzas de interacción de Debye entre dipolos permanentes y también las fuerzas de interacción de Keesom entre dipolos inducidos y dipolos permanentes;
  - $\delta_h$  caracteriza las fuerzas de interacción específicas (tales como enlaces de hidrógeno, ácido/base, donante/aceptor, etc.); y
- 20  $\delta_a$  se determina mediante la ecuación:  $\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$ .

Los parámetros  $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ,  $\delta_D$  y  $\delta_a$  se expresan en  $(J/cm^3)^{1/2}$ .

Las ceras polares pueden ser especialmente ceras basadas en hidrocarburo, fluoro o silicona.

El término «cera de silicona» significa una cera que comprende al menos un átomo de silicio, especialmente que comprende grupos Si-O.

El término «cera basada en hidrocarburo» significa una cera formada esencialmente a partir de, o incluso constituida por, átomos de carbono e hidrógeno y, opcionalmente, átomos de oxígeno y nitrógeno, y que no contiene ningún átomo de silicio ni flúor. Puede contener grupos alcohol, éster, éter, ácido carboxílico, amina y/o amida.

Según una primera realización preferida, la cera polar es una cera basada en hidrocarburo. Como una cera polar basada en hidrocarburo, se prefiere en particular una cera elegida de ceras de éster y ceras de alcohol.

La expresión «cera de éster» se entiende según la invención que significa una cera que comprende al menos una función de éster. Según la invención, el término «cera de alcohol» significa una cera que comprende al menos una función de alcohol, es decir, que comprende al menos un grupo hidroxilo libre (OH).

Las siguientes pueden usarse especialmente como cera de éster:

- ceras de éster tales como las elegidas de:
- i) ceras de fórmula R<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub> en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan cadenas alifáticas lineales, ramificadas o cíclicas, cuya cantidad de átomos varía de 10 a 50, que pueden contener un heteroátomo tal como O, N o P y el punto de fusión varía de 25 °C a 120 °C. En particular, se puede usar como una cera de éster un (hidroxiesteariloxi)estearato de alquilo C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> (el grupo alquilo comprende de 20 a 40 átomos de carbono), solo o como una mezcla, o un estearato de alquilo C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>. Dichas ceras son especialmente comercializadas con los nombres Kester Wax K 82 P®, Hydroxypolyester K 82 P®, Kester Wax K 80 P® y Kester Wax K82H por la compañía Koster Keunen.

También se puede usar un montanato de glicol y butilenglicol (octacosanoato) tal como la cera Licowax KPS Flakes (nombre de la INCI: montanato de glicol) comercializada por la compañía Clariant.

- ii) tetraestearato de bis(1,1,1-trimetilolpropano), comercializada con el nombre Hest 2T-4S® por la compañía Heterene,
- 45 iii) ceras de diéster de un ácido dicarboxílico de fórmula general R³-(-OCO-R⁴-COO-R⁵), en la que R³ y R⁵ son idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, y representan un grupo alquilo C₄-C₃₀ (el grupo alquilo comprende

de 4 a 30 átomos de carbono) y  $R^4$  representa un grupo alifático  $C_4$ - $C_{30}$  lineal o ramificado (el grupo alquilo comprende de 4 a 30 átomos de carbono) que puede o no contener uno o más grupos insaturados, y preferiblemente que es lineal e insaturado,

- iv) también se pueden mencionar las ceras obtenidas por hidrogenación catalítica de aceites animales o vegetales que tienen cadenas grasas C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub> lineales o ramificadas, por ejemplo, tal como aceite de jojoba hidrogenado, aceite de girasol hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado, aceite de coco hidrogenado y también las ceras obtenidas por hidrogenación del aceite de ricino esterificado con alcohol cetílico, tales como las comercializadas con los nombres Phytowax ricin 16L64® y 22L73® por la compañía Sophim. Dichas ceras se describen en la solicitud de patente FR-A-2 792 190 y las ceras obtenidas por hidrogenación de aceite de oliva esterificado con alcohol estearílico tal como la comercializada con el nombre Phytowax Olive 18 L 57, u otra;
  - v) cera de abejas, cera de abejas sintética, cerca de abejas poliglicerolada, cera de carnauba, cera de candelilla, cera de lanolina oxipropilenatda, cera de salvado de arroz, cera de uricuri, cera de esparto, cera de fibra de corcho, cera de caña de azúcar, cera de Japón, cera de zumaque; cera de lignito, cera de naranja, cera de laurel y cera de jojoba hidrogenada.
- Según otra realización, la cera polar puede ser una cera de alcohol. La expresión «cera de alcohol» se entiende según la invención que significa una cera que comprende al menos una función de alcohol, es decir, que comprende al menos un grupo hidroxilo libre (OH).
  - Las ceras de alcohol que se pueden mencionar incluyen, por ejemplo, la cera Performacol 550-L Alcohol de New Phase Technologies, alcohol estearílico y alcohol cetílico.
- Según una segunda realización, la cera polar puede ser una cera de silicona tal como la cera de abeja siliconada, o una alquil dimeticona tal como alquil C<sub>30</sub>-C<sub>45</sub> dimeticona comercializada con la referencia SF1642 por Momentive Performance Materiales.
  - Según una realización particular, la composición según la invención comprende al menos una cera apolar (preferiblemente una cera basada en hidrocarburo) y una cera polar (preferiblemente una cera de silicona).
- Preferiblemente, la composición según la invención comprende un contenido de cera polar que varía de 1 % a 40 % en peso de cera con respecto al peso total de la composición, todavía mejor, de 1 % a 30 % en peso y, en particular, de 5 % a 20 %, en peso, con respecto al peso total de la composición según la invención. Según un modo particular, la composición no comprende ninguna cera polar.
  - Sustancias pastosas grasas
- 30 La composición según la invención puede comprender, aparte de la(s) cera(s) al menos una sustancia grasa sólida adicional, preferiblemente elegida de sustancias pastosas grasas.
  - A los efectos de la presente invención, el término «sustancia pastosa grasa» significa un compuesto graso lipófilo con un cambio de estado sólido/líquido reversible, que comprende a una temperatura de 23 °C una fracción líquida y una fracción sólida.
- 35 En otras palabras, el punto de fusión de partida del compuesto pastoso puede ser menor que 23 °C.
  - La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 23 °C puede representar el 9 % a 97 % en peso del compuesto. Esta fracción líquida a 23 °C preferiblemente representa entre 15 % y 85 % y más preferiblemente entre 40 % y 85 % en peso.
  - Preferiblemente, las sustancias pastosas grasas tienen un punto de fusión final menor que 60 °C.
- 40 Preferiblemente, las sustancias pastosas grasas tienen una dureza menor o igual que 6 MPa.
  - Preferiblemente, las sustancias pastosas grasas tienen, en estado sólido, una organización de cristal anisotrópica, que es visible mediante observación por rayos X.
- A los efectos de la invención, el punto de fusión corresponde a la temperatura del pico más endotérmico observado en el análisis térmico (DSC), según se describe en la norma ISO 11357-3; 1999. El punto de fusión de la sustancia pastosa o de una cera se puede medir usando un calorímetro diferencial de barrido (DSC), por ejemplo, el calorímetro comercializado con el nombre DSC Q2000 por la compañía TA Instruments.
  - En relación con la medición del punto de fusión y la determinación del punto de fusión final, los protocolos de preparación y medición de muestra son los siguientes:

Una muestra de 5 mg de sustancia pastosa grasa, precalentada hasta 80 °C y extraída con agitación magnética usando una espátula que también se calienta, se coloca en una cápsula de aluminio hermética o un crisol. Se llevan a cabo dos pruebas para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

Las mediciones se llevan a cabo en el calorímetro mencionado anteriormente. El horno se purga con nitrógeno. El enfriamiento se lleva a cabo en un intercambiador de calor RCS 90. A continuación, la muestra se somete al siguiente protocolo: primero se coloca a una temperatura de 20 °C, y después se somete a una primera elevación de temperatura que pasa de 20 °C a 80 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto, luego se enfría de 80 °C hasta -80 °C a una velocidad de enfriamiento de 5 °C/minuto y finalmente se somete a una segunda elevación de temperatura que pasa de -80 °C a 80 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto. Durante la segunda elevación de la temperatura, la variación en la diferencia entre la energía absorbida por el crisol vacío y por el crisol que contenía la muestra de pasta o cera se mide como una función de la temperatura. El punto de fusión del compuesto es el valor de temperatura correspondiente a la parte superior del pico de la curva que representa la variación en la diferencia en la energía absorbida como una función de la temperatura.

El punto de fusión final corresponde a la temperatura en la que se ha fundido el 95 % de la muestra.

5

10

20

30

50

La fracción líquida en peso del compuesto pastoso a 23 °C es igual a la relación entre el calor de fusión consumido a 23 °C y el calor de fusión del compuesto pastoso.

El calor de fusión del compuesto pastoso es el calor consumido por el compuesto para pasar del estado sólido al estado líquido. Se dice que el compuesto pastoso está en estado sólido cuando toda su masa está en forma de sólido cristalino. Se dice que el compuesto pastoso está en estado líquido cuando toda su masa está en forma líquida.

El calor de fusión del compuesto pastoso es igual a la integral de la curva de fusión entera obtenida usando el calorímetro mencionado anteriormente, con una elevación de temperatura de 5 o 10°C/minuto, según la norma ISO 11357-3:1999. El calor de fusión del compuesto pastoso es la cantidad de energía necesaria para hacer que el compuesto cambie de estado sólido a estado líquido. Se expresa en J/g.

El calor de fusión consumido a 23 °C es la cantidad de energía absorbida por la muestra para cambiar del estado sólido al estado que tiene a 23 °C, constituido por una fracción líquida y una fracción sólida.

La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32 °C preferiblemente representa de 30 % a 100 % en peso del compuesto, preferiblemente de 50 % a 100 %, más preferiblemente, de 60 % a 100% en peso del compuesto. Cuando la fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32 °C es igual a 100 %, la temperatura del final del intervalo de fusión del compuesto pastoso es menor o igual que 32 °C.

La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32 °C es igual a la relación entre el calor de fusión consumido a 32 °C y el calor de fusión del compuesto pastoso. El calor de fusión consumido a 32 °C se calcula del mismo modo que el calor de fusión consumido a 23 °C.

En relación con la medición de la dureza, los protocolos de preparación y medición de muestra son los siguientes:

La sustancia pastosa grasa se coloca en un molde de 75 mm de diámetro que se llena hasta aproximadamente
75 % de su altura. Para superar la historia térmica y controlar la cristalización, el molde se coloca en un horno
programable Vötsch VC 0018, donde primero se coloca a una temperatura de 80 °C durante 60 minutos, después se
enfría de 80 °C a 0 °C a una velocidad de enfriamiento de 5°C/minuto, y a continuación se deja a una temperatura
estabilizada de 0 °C durante 60 minutos, y después se somete a una elevación de temperatura que varía de 0 °C a
20 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto, y a continuación se deja a una temperatura estabilizada de
20 °C durante 180 minutos.

La medición de la fuerza de compresión se toma usando un texturómetro TA/TX2i de Swantech. El huso usado se elige según la textura:

- huso de acero cilíndrico de 2 mm de diámetro para materiales de partida muy rígidos;
- 45 huso de acero cilíndrico de 12 mm de diámetro para materiales de partida ligeramente rígidos.

La medición comprende tres etapas: una primera etapa después de la detección automática de la superficie de la muestra, donde el huso se mueve a una velocidad de medición de 0,1 mm/s, y penetra la sustancia pastosa grasa hasta una profundidad de penetración de 0,3 mm, el programa informático toma nota del valor de fuerza máxima alcanzado; una segunda etapa de «relajación» donde el huso permanece en esta posición durante un segundo y se toma nota de la fuerza después de 1 segundo de relajación; finalmente, una tercera etapa de «extracción» en la que el huso vuelve a su posición inicial a una velocidad de 1 mm/s, y se toma nota de la energía de extracción de la sonda (fuerza negativa).

El valor de dureza medido durante la primera etapa corresponde a la fuerza de compresión máxima medida en newtons dividida entre el área del cilindro del texturómetro expresada en mm² en contacto con la sustancia pastosa grasa. El valor de dureza obtenido se expresa en megapascales o MPa.

El compuesto pastoso preferiblemente se elige de compuestos sintéticos y compuestos de origen vegetal. Un compuesto pastoso se puede obtener mediante síntesis a partir de materiales de partida de origen vegetal.

El compuesto pastoso se elige ventajosamente de:

- lanolina y sus derivados,

10

15

20

40

45

- éteres de poliol elegidos de éteres de pentaeritritol y de polialquilenglicol, éteres de alcohol graso y de azúcar, y mezclas de estos, los éteres de pentaeritritol y de polietilenglicol comprenden 5 unidades de oxietileno (5 OE) (nombre de CTFA: Éter de pentaeritritilo PEG-5), éter de polipropilenglicol pentaeritritilo que comprende cinco unidades de oxipropileno (5 OP) (nombre de CTFA: Éter de pentaeritritilo PPG-5) y mezclas de estos, y más especialmente la mezcla de Éter de pentaeritritilo PEG-5, Éter de pentaeritritilo PPG-5 y aceite de semilla de soja, comercializado con el nombre Lanolide por la compañía Vevy, que es una mezcla en la que los constituyentes están en una relación en peso 46/46/8: 46 % de Éter de pentaeritritilo PEG-5, 46 % de Éter de pentaeritritilo PPG-5 y 8 % de aceite de semilla de soja;
  - compuestos de silicona poliméricos o no poliméricos
  - compuestos de fluoro poliméricos o no poliméricos
  - polímeros vinílicos, especialmente:
    - homopolímeros y copolímeros de olefina,
  - homopolímeros y copolímeros de dieno hidrogenado,
    - oligómero, homopolímeros o copolímeros lineales o ramificados de alquil(met)acrilatos preferiblemente que contienen un grupo alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>,
    - oligómeros, homopolímeros y copolímeros de ésteres vinílicos que contienen grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>,
    - oligómeros, homopolímeros y copolímeros de éteres vinílicos que contienen grupos alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>,
- poliéteres liposolubles que resultan de la polieterificación entre uno o más dioles C2-C100 y preferiblemente C2-C50,
  - ésteres,
  - y/o mezclas de estos.

El compuesto pastoso es preferiblemente un polímero, especialmente un polímero basado en hidrocarburo.

Entre los poliéteres liposolubles que son particularmente preferidos están los copolímeros de óxido de etileno y/o de óxido de propileno con óxidos de alquileno de cadena larga C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, más preferiblemente, de manera que la relación en peso entre el óxido de etileno y/o el óxido de propileno y los óxidos de alquileno en el copolímero sea de 5:95 a 70:30. En esta familia, se mencionarán especialmente los copolímeros tales como los óxidos de alquileno de cadena larga que se disponen en bloques que tienen un peso molecular promedio de 1000 a 10 000, por ejemplo, un copolímero en bloque de polioxietileno/polidodecilglicol tal como los éteres de dodecanodiol (22 mol) y de polietilenglicol (45 OE) comercializados con el nombre comercial Elfacos ST9 por Akzo Nobel.

Entre los ésteres, los siguientes se prefieren especialmente:

- ésteres de un oligómero de glicerol, especialmente ésteres de diglicerol, en particular condensados de ácido adípico y de glicerol, para los cuales algunos de los grupos hidroxilo de los gliceroles han hecho reacción con una mezcla de ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido cáprico, ácido esteárico y ácido isoesteárico y ácido 12-hidroxiesteárico, especialmente como los comercializados con el nombre comercial Softisan 649 por la compañía Sasol,
- el propionato de araquidilo comercializado con el nombre comercial Waxenol 801 por Alzo,
- ésteres de fitoesterol,
- triglicéridos de ácido graso y derivados de estos, por ejemplo, triglicéridos de ácidos grasos, que son especialmente C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, y parcialmente o totalmente hidrogenados tales como los comercializados con la referencia Softisan 100 por la compañía Sasol,

- ésteres de pentaeritritol,
- poliésteres no reticulados que resultan de la policondensación entre un ácido dicarboxílico o ácido policarboxílico C4-C50 lineal o ramificado y un diol o poliol C2-C50,
- ésteres alifáticos de un éster que resulta de la esterificación de un éster de ácido hidroxicarboxílico alifático con un ácido carboxílico alifático. Preferiblemente, el ácido carboxílico alifático comprende de 4 a 30 y preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono. Se elige preferiblemente de ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico, ácido hexildecanoico, ácido heptadecanoico, ácido octadecanoico, ácido isoesteárico, ácido nonadecanoico, ácido eicosanoico, ácido isoaraquídico, ácido octildodecanoico, ácido heneicosanoico y ácido docosanoico, y mezclas de estos. El ácido carboxílico alifático es preferiblemente ramificado. El éster de ácido hidroxicarboxílico alifático es ventajosamente derivado de un ácido carboxílico alifático hidroxilado que contiene de 2 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 34 átomos de carbono y, todavía mejor, de 12 a 28 átomos de carbono, y de 1 a 20 grupos hidroxilo, preferiblemente, de 1 a 10 grupos hidroxilo y, todavía mejor, de 1 a 6 grupos hidroxilo. El éster de ácido hidroxicarboxílico alifático se elige de:
- 15 a) ésteres parciales o totales de ácidos monocarboxílicos alifáticos monohidroxilados lineales saturados;
  - b) ésteres parciales o totales de ácidos policarboxílicos alifáticos polihidroxilados saturados;
  - c) ésteres parciales o totales de polioles alifáticos de C<sub>2</sub> a C<sub>16</sub> que han hecho reacción con un ácido monocarboxílico o policarboxílico alifático monohidroxilado o polihidroxilado,
- ésteres de un dímero de diol y de un dímero de diácido, cuando corresponda esterificados en su función(es) de alcohol o ácido libre(s) con radicales ácido o alcohol, especialmente ésteres de dilinoleato de dímero; dichos ésteres se pueden elegir especialmente de ésteres que tienen la siguiente nomenclatura de INCI: dilinoleatro de dímero de bis-behenilo/isoestearilo/fitoesterilo (Plandool G), dilinoleatro de dímero de fitoesterilo/isoestearilo/cetilo/estearolo/behenolo (Plandool H o Plandool S), y mezclas de estos,
- ésteres de rosinato hidrogenados, tales como dímeros de dilinoleolo de rosinato hidrogenado (Lusplan DD-DHR o
   DD-DHR de Nippon Fine Chemical):
  - y mezclas de estos.

Ventajosamente, el(los) compuesto(s) pastoso(s) representa(n) 0,1 % a 80 %, todavía mejor, 0,5 % a 60 %, todavía mejor, 1 % a 30 % e, incluso todavía mejor, 1 % a 20 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Según un modo particular, la composición no comprende ninguna sustancia pastosa grasa adicional.

30 Polímero formador de película adicional

Además del copolímero descrito anteriormente, la composición puede comprender un polímero adicional tal como un polímero formador de película.

Según la presente invención, el término «polímero formador de película» significa un polímero que es capaz de formar, por sí mismo o en presencia de un agente formador de película auxiliar, un depósito continuo sobre un soporte, especialmente sobre materiales queratinosos.

Entre los polímeros formadores de película que se pueden usar en la composición de la presente invención, se pueden mencionar los polímeros sintéticos, del tipo de radical libre o de tipo policondensado, polímeros de origen natural o mezclas de estos. Los polímeros formadores de película que se pueden mencionar en particular incluyen polímeros de acrílico, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliureas y polímeros basados en celulosa, por ejemplo, nitrocelulosa.

El polímero se puede combinar con uno o más agentes formadores de película auxiliares. Un agente formador de película de este tipo se puede elegir de cualquier compuesto conocido por el experto en la técnica como capaz de cumplir la función deseada y se puede elegir especialmente de plastificantes y coalescentes.

Resinas de silicona

35

40

45 Según una realización ventajosa, la composición comprende al menos una resina de silicona.

La presencia de una resina de silicona posibilita especialmente, en particular en composiciones de maquillaje, en particular para la piel o los labios, obtener un depósito que exhibe buena permanencia del color.

Más generalmente, el término «resina» significa un compuesto cuya estructura es tridimensional. Las «resinas de silicona» también se denominan «resinas de siloxano». Por lo tanto, a los efectos de la presente invención, un polidimetilsiloxano no es una resina de silicona.

La nomenclatura de resinas de silicona (también conocidas como resinas de siloxano) se conoce con el nombre «MDTQ», la resina se describe como una función de las diversas unidades monoméricas de siloxano que comprende, cada una de las letras «MDTQ» caracteriza un tipo de unidad.

La letra M representa la unidad monofuncional de fórmula R1R2R3SiO<sub>1/2</sub>, el átomo de silicio está unido solo a un átomo de oxígeno en el polímero que comprende esta unidad.

La letra D significa una unidad difuncional R1R2SiO<sub>2/2</sub> en la que el átomo de silicio está unido a dos átomos de 10 oxígeno.

La letra T representa una unidad trifuncional de fórmula R1SiO<sub>3/2</sub>.

Dichas resinas se describen, por ejemplo, en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, tomo 15, John Wiley & Sons, Nueva York, (1989), págs. 265-270, y US 2 676 182, US 3 627 851, US 3 772 247, US 5 248 739 o US 5 082 706, US 5 319 040, US 5 302 685 y US 4 935 484.

En las unidades M, D y T definidas anteriormente, R, a saber R1 y R2, representa un radical basado en hidrocarburo (especialmente alquilo) que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo.

Finalmente, la letra Q significa una unidad tetrafuncional SiO<sub>4/2</sub> en la que el átomo de silicio está unido a cuatro átomos de hidrógeno, que están unidos al resto del polímero.

Se pueden obtener diversas resinas de silicona con diferentes propiedades de estas unidades diferentes, las propiedades de estos polímeros varían como una función del tipo de monómero (o unidad), la naturaleza y la cantidad del radical R, la longitud de la cadena polimérica, el grado de ramificación y el tamaño de las cadenas colgantes.

Como resinas de silicona que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden usar, por ejemplo, las resinas de silicona de tipo MQ, de tipo T o de tipo MQT.

#### Resina MQ:

25

30

Como ejemplos de resinas de silicona de tipo MQ, se pueden mencionar siloxisilicatos de alquilo de fórmula [(R1)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>]<sub>x</sub>(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>y</sub> (unidades MQ) en la que x e y son números enteros que varían de 50 a 80, y de manera que el grupo R1 representa un radical según se definió anteriormente, y es preferiblemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo hidroxilo, preferiblemente un grupo metilo.

- Como ejemplos de resinas de silicona sólidas de tipo MQ de tipo siloxisilicato, se pueden mencionar las comercializadas con la referencia SR1000 por la compañía General Electric, con la referencia TMS 803 por la compañía Wacker, o con el nombre KF-7312J por la compañía Shin-Etsu o DC 749 o DC 593 por la compañía Dow Corning.
- Como resinas de silicona que comprenden unidades de siloxisilcato MQ se pueden mencionar también las resinas de fenilalquilsiloxisilicato, tal como fenilpropildimetilsiloxisilicato (Silshine 151 comercializada por la compañía General Electric). La preparación de dichas resinas se describe especialmente en la patente US 5 817 302.

#### Resinas T:

Los ejemplos de resinas de silicona de tipo T que se pueden mencionar incluyen los polisilsesquioxanos de fórmula (RSiO<sub>3/2</sub>)<sub>x</sub> (unidades T) en la que x es mayor que 100 y de manera que el grupo R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, dichos polisilsesquioxanos también comprenden posiblemente grupos terminales Si-OH.

Las resinas de polimetilsilsesquioxano que preferiblemente se pueden usar son aquellas en que R representa un grupo metilo, por ejemplo, las comercializadas:

- por la compañía Wacker con la referencia Resin MK, tal como Belsil PMS MK: polímero que comprende unidades repetitivas CH<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub> (unidades T), que también puede comprender hasta 1 % en peso de unidades (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub> (unidades D) y que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 10 000 g/mol, o
  - por la compañía Shin-Etsu con la referencia KR220L, que están compuestas por unidades T de fórmula CH<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub> y tienen grupos terminales Si-OH (silanol), con la referencia KR242A, que comprenden 98 % de unidades

T y 2 % de unidades dimetil D y tienen grupos terminales Si-OH, o alternativamente con la referencia KR251 que comprenden 88 % de unidades T y 12 % de unidades de dimetil D y tienen grupos terminales Si-OH.

Resinas MQT:

Las resinas que comprenden unidades MQT que son especialmente conocidas son las mencionadas en el documento US 5 110 890.

Una forma preferida de resinas de tipo MQT son las resinas MQT-propilo (también conocidas como MQTPr). Dichas resinas que se pueden usar en las composiciones según la invención son especialmente las resinas descritas y preparadas en la solicitud de patente WO 2005/075 542, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria por referencia.

- 10 La resina MQ-T-propilo preferiblemente comprende las siguientes unidades:
  - (i)  $(R1_3SiO_{1/2})_a$
  - (ii)  $(R2_2SiO_{2/2})_b$
  - (iii) (R3SiO<sub>3/2</sub>)<sub>c</sub> y
  - (iv)  $(SiO_{4/2})_d$
- 15 con
  - R1, R2 y R3 que representan independientemente un radical basado en hidrocarburo, especialmente alquilo, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo y preferiblemente un radical alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo fenilo,

a es entre 0,05 y 0,5,

20 b es entre 0 y 0,3,

c es mayor que cero,

d es entre 0,05 y 0,6,

a + b + c + d = 1, y a, b, c y d son fracciones molares,

con la condición de que más de 40 %mol de los grupos R3 de la resina de siloxano sean grupos propilo.

- 25 Preferiblemente, la resina de siloxano comprende las siguientes unidades:
  - (i)  $(R1_3SiO_{1/2})_a$
  - (iii)  $(R3SiO_{3/2})_c y$
  - (iv)  $(SiO_{4/2})_d$

con

30 R1 y R3 que representan independientemente un grupo alguilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,

R1 es preferiblemente un grupo metilo y R3 es preferiblemente un grupo propilo,

a es entre 0,05 y 0,5 y preferiblemente entre 0,15 y 0,4,

c es mayor que cero, preferiblemente entre 0,15 y 0,4,

d es entre 0,05 y 0,6, preferiblemente entre 0,2 y 0,6 o alternativamente entre 0,2 y 0,55,

a + b + c + d = 1, y a, b, c y d son fracciones molares,

con la condición de que más de 40 %mol de los grupos R3 de la resina de siloxano sean grupos propilo.

Las resinas de siloxano que se pueden usar según la invención pueden obtenerse a través de un proceso que comprende la reacción de:

A) una resina MQ que comprende al menos 80 %mol de unidades (R1<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>a</sub> y (SiO<sub>4/2</sub>)<sub>d</sub>,

R1 que representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,

a y d son mayores que cero,

la relación a/d es entre 0,5 y 1,5;

5

20

B) una resina T-propilo que comprende al menos 80 %mol de unidades (R3SiO<sub>3/2</sub>)c,

R3 que representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,

c es mayor que cero,

10 con la condición de al menos 40 %mol de los grupos R3 sean grupos propilo,

en la relación en masa A/B es entre 95/5 y 15/85 y preferiblemente la relación en masa A/B es 30/70.

Ventajosamente, la relación en masa A/B es entre 95/5 y 15/85. Preferiblemente, la relación A/B es menor o igual que 70/30. Se ha demostrado que estas relaciones preferidas permiten depósitos cómodos debido a la ausencia de infiltración de las partículas rígidas de la resina MQ en el depósito.

15 Por lo tanto, preferiblemente, la resina de silicona se elige del grupo que comprende:

a) una resina de tipo MQ, elegida especialmente de (i) siloxisilicatos de alquilo, que pueden ser siloxisilicatos de trimetilo de fórmula  $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$ , en la que x e y son números enteros que varían de 50 a 80, y de manera que el grupo R1 representa un radical basado en hidrocarburo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo, y preferiblemente es un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo, y (ii) resinas de siloxisilicato de fenilalquilo, tal como siloxisilicato de fenilpropilmetilo, y/o

b) una resina de tipo T, elegida especialmente de los polisilsesquioxanos de fórmula  $(RSiO_{3/2})_x$ , en la que x es mayor que 100 y el grupo R es un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo metilo, dichos polisilsesquioxanos también comprenden posiblemente grupos terminales Si-OH, y/o

c) una resina de tipo MQT, especialmente de tipo MQT-propilo, que puede comprender unidades (i) (R1<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>a</sub>, (ii) (R2<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>b</sub>, (iii) (R3SiO<sub>3/2</sub>)<sub>c</sub> y (iv) (SiO<sub>4/2</sub>)<sub>d</sub>,

con R1, R2 y R3 que representan independientemente un radical basado en hidrocarburo, especialmente alquilo, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo y preferiblemente un radical alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo fenilo,

30 a es entre 0,05 y 0,5,

b es entre 0 y 0,3,

c es mayor que cero,

d es entre 0,05 y 0,6,

a + b + c + d = 1, y a, b, c y d son fracciones molares,

con la condición de que más de 40 %mol de los grupos R3 de la resina de siloxano sean grupos propilo.

Preferiblemente, cuando un aceite de fenil silicona está presente, está presente en la composición según la invención en un contenido total de sólidos de resina que varía de 1 % a 40 % en peso, preferiblemente que varía de 2 % a 30 % en peso y, todavía mejor, que varía de 3 % a 25 % en peso, con respecto al peso total de la composición según la invención.

40 Agentes gelificantes lipófilos

Según una realización, la composición según la invención puede comprender al menos un agente gelificante. Los agentes gelificantes que se pueden usar en las composiciones según la invención pueden ser agentes gelificantes lipófilos orgánicos o minerales, poliméricos o moleculares:

Los agentes gelificantes lipófilos minerales que se pueden mencionar incluyen arcillas opcionalmente modificadas, por ejemplo, hectoritas modificadas con un cloruro de amonio  $C_{10}$ - $C_{22}$ , por ejemplo, hectorita modificada con cloruro de diestearildimetilamonio, por ejemplo, el producto comercializado con el nombre Bentone 38V® por la compañía Elementis.

- También se puede mencionar sílice pirógena opcionalmente sometida a un tratamiento superficial hidrófobo, cuyo tamaño de partícula es menor que 1 µm. Específicamente, se puede modificar químicamente la superficie de la sílice, mediante reacción química que genera una cantidad reducida de grupos silanol presentes en la superficie de la sílice. Es especialmente posible sustituir grupos silanol con grupos hidrófobos: a continuación, se obtiene una sílice hidrófoba. Los grupos hidrófobos pueden ser:
- grupos trimetilsiloxilo, que se obtienen especialmente al tratar la sílice pirógena en presencia de hexametildisilazano. Por lo tanto, las sílices tratadas se conocen como «Sililato de sílice» según CTFA (8a edición, 2000). Se comercializan, por ejemplo, con las referencias Aerosil R812® por la compañía Degussa, y Cab-O-Sil TS-530® por la compañía Cabot;
- grupos dimetilsililoxilo o polidimetilsiloxano, que se obtienen especialmente al tratar la sílice pirógena en presencia de polidimetilsiloxano o dimetildiclorosilano. Por lo tanto, las sílices tratadas se conocen como «Dimetil sililato de sílice» según CTFA (8a edición, 2000). Se comercializan, por ejemplo, con las referencias Aerosil R972® y Aerosil R974® por la compañía Degussa, y Cab-O-Sil TS-610® y Cab-O-Sil TS-720® por la compañía Cabot.
  - Entre los agentes gelificantes lipófilos que se pueden usar en las composiciones según la invención, también se pueden mencionar ésteres de ácido graso de dextrina, tales como palmitatos de dextrina, especialmente los productos comercializados con el nombre Rheopearl TL® o Rheopearl KL® por la compañía Chiba Flour.

Las poliamidas de silicona del tipo poliorganosiloxano también se pueden usar, tales como las descritas en los documentos US-A-5 874 069, US-A-5 919 441, US-A-6 051 216 y US-A-5 981 680.

Estos polímeros de silicona pueden pertenecer a las siguientes dos familias:

- poliorganosiloxanes que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, estos dos grupos están en la cadena del polímero, y/o
  - poliorganosiloxanes que comprenden al menos dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, estos dos grupos están ubicados en injertos o ramas.

#### COLORANTES

20

35

40

50

En un modo particularmente preferido, la composición según la invención comprende al menos una materia colorante. Preferiblemente, la materia colorante está presente en un contenido de al menos 0,1 % en peso con respecto al peso total de la composición. La materia colorante puede elegirse de materias colorantes pulverulentos (especialmente pigmentos y nácares) y materias colorantes solubles en agua o liposolubles.

A los efectos de la invención, el término «pigmentos» significa partículas blancas o coloreadas, minerales u orgánicas, que son insolubles en una disolución acuosa, y que se pretende que coloreen y/u opacifiquen la película de maquillaje resultante. Los pigmentos también incluyen nácares y pigmentos nacarosos.

Los pigmentos pueden estar presentes en una proporción de 0,1 % a 15 % en peso, especialmente de 1 % a 10 % en peso y, en particular, de 2 % a 8 % en peso con respecto al peso total de la composición cosmética.

Como pigmentos inorgánicos que se pueden usar en la invención, se pueden mencionar óxidos de titanio, óxidos de circonio u óxidos de cerio, y también óxidos de zinc, óxidos de hierro u óxidos de cromo, azul férrico, violeta de manganeso, azul ultramarino e hidrato de cromo.

Según una realización, los óxidos de titanio y óxidos de hierro son más particularmente considerados en la invención.

Según una realización, un pigmento que es adecuado para su uso en la invención puede en particular basarse en dióxido de titanio y óxido de hierro.

También puede ser un pigmento que tiene una estructura que puede ser, por ejemplo, del tipo sericita/óxido de hierro marrón/dióxido de titanio/sílice. Dicho pigmento se comercializa, por ejemplo, con la referencia Coverleaf NS o JS por la compañía Chemicals and Catalysts, y tiene una relación de contraste en la región de 30.

Un pigmento que es adecuado para su uso en la invención puede comprender una estructura que puede ser, por ejemplo, del tipo microesfera de sílice que contiene óxido de hierro. Un ejemplo de un pigmento que tiene esta estructura es el producto comercializado por la compañía Miyoshi con la referencia PC Ball PC-LL-100 P, este pigmento está constituido por microesferas de sílice que contienen óxido de hierro amarillo.

Entre los pigmentos orgánicos que se pueden usar en la invención, se puede mencionar el negro de carbón, pigmentos de tipo D&C, lacas basadas en carmín de cochinilla o en bario, estroncio, calcio o aluminio, o alternativamente los dicetopirrolopirroles (DPP) descritos en los documentos EP-A-542 669, EP-A-787 730, EP-A-787 731 y WO-A-96/08537.

5 Los términos «nácares» y «pigmentos nacarosos» debe entenderse que significan partículas coloreadas iridiscentes o no iridiscentes de cualquier forma, especialmente producidas por ciertos moluscos en su concha, o de otra forma sintetizadas, y que tienen un efecto de color por interferencia óptica.

10

20

25

30

35

40

Los nácares se pueden elegir de pigmentos nacarosos tales como mica de titanio recubierta con óxido de hierro, mica de titanio recubierta con oxicloruro de bismuto, mica de titanio recubierta con óxido de cromo, mica de titanio recubierta con un tinte orgánico y también pigmentos nacarosos basados en oxicloruro de bismuto. También pueden ser partículas de mica en la superficie de las cuales se superponen al menos dos capas sucesivas de óxidos metálicos y/o de materias colorantes orgánicas.

Los ejemplos de nácares que también se pueden mencionar incluyen mica natural recubierta con óxido de titanio, con óxido de hierro, con pigmento natural o con oxicloruro de bismuto.

Entre los nácares disponibles en el mercado, se pueden mencionar los nácares Timica, Flamenco y Duochrome (basados en mica) comercializados por la compañía Engelhard, los nácares Timiron comercializados por la compañía Merck, los nácares basados en mica Prestige, comercializados por la compañía Eckart, y los nácares basados en mica sintéticos Sunshine, comercializados por la compañía Sun Chemical.

Los nácares pueden tener más particularmente un color o reflejo amarillo, rosa, rojo, bronce, anaranjado, marón, dorado y/o cobre.

Como ilustraciones de nácares que se pueden usar en el contexto de la presente invención, se pueden mencionar los nácares de color dorado comercializados especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Brilliant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) y Monarch gold 233X (Cloisonne); los nácares bronces comercializados especialmente por la compañía Merck con los nombres Bronze fine (17384) (Colorona) y Bronze (17353) (Colorona) y por la compañía Engelhard con el nombre Super bronze (Cloisonne); los nácares anaranjados comercializados especialmente por la compañía Engelhard con los nombres Orange 363C (Cloisonne) y Orange MCR 101 (Cosmica) y por la compañía Merck con los nombres Passion orange (Colorona) y Matte orange (17449) (Microna); los nácares con tinte marrón comercializados especialmente por la compañía Engelhard con los nombres Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) y Brown CL4509 (Chromalite); los nácares con un tinte cobre comercializados especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Copper 340A (Timica); los nácares con un tinte rojo comercializados especialmente por la compañía Merck con el nombre Sienna fine (17386) (Colorona); los nácares con un tinte amarillo comercializados especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Yellow (4502) (Chromalite); los nácares entintados en rojo con un tinte dorado comercializados especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Sunstone G012 (Gemtone); los nácares rosa comercializados especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Tan opale G005 (Gemtone); los nácares negros con un tinte dorado comercializados especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Nu-antique bronze 240 AB (Timica); los nácares azules comercializados especialmente por la compañía Merck con el nombre Matte blue (17433) (Microna); los nácares blancos con un tinte plateado comercializados especialmente por la compañía Merck con el nombre Xirona Silver; y los nácares dorados-verdes rosas-anaranjados comercializados especialmente por la compañía Merck con el nombre Indian summer (Xirona), y mezclas de estos.

Según una realización variante, una composición de la invención puede comprender como pigmentos un pigmento elegido de dióxido de titanio, pigmentos basados dióxido de titanio y óxido de hierro, o pigmentos basados en dióxido de titanio, por ejemplo, sericita/óxido de hierro marrón/dióxido de titanio/sílice, o mica natural recubierta con óxido de titanio, y mezclas de estos.

Una composición según la invención puede comprender también al menos una materia colorante diferente de los pigmentos, según se definieron anteriormente.

Dicha materia colorante se puede elegir de materias colorantes orgánicas o inorgánicas, liposolubles o solubles en agua, y materiales con un efecto óptico específico, y mezclas de estos.

Una composición cosmética según la invención, por lo tanto, también puede comprender tintes solubles en agua o liposolubles. Los tintes liposolubles son, por ejemplo, Sudan Red, DC Red 17, DC Green 6, β-caroteno, aceite de semilla de soja, Sudan Brown, DC Yellow 11, DC Violet 2, DC Orange 5 y amarillo de quinolina. Los tintes solubles de agua son, por ejemplo, jugo de remolacha o azul de metileno.

Una composición cosmética según la invención también puede contener al menos un material con un efecto óptico específico.

Este efecto es diferente de un efecto de tono convencional simple, es decir, un efecto unificado y estabilizado como se produce mediante materias colorantes estándares, por ejemplo, pigmentos monocromáticos. A los efectos de la invención, el término «estabilizado» significa que carece de un efecto de variabilidad del color como una función del ángulo de observación o, alternativamente, en respuesta a un cambio de temperatura.

Por ejemplo, este material se puede elegir de partículas con un tinte metálico, agentes colorantes goniocromáticos, pigmentos de difracción, agentes termocromáticos, abrillantadores ópticos, y también fibras, especialmente fibras de interferencia.

Las partículas con un tinte metálico que se pueden usar en la invención se eligen en particular de:

- partículas de al menos un metal y/o de al menos un derivado de metal,
- partículas que comprenden un sustrato de un único material o múltiples materiales orgánico o inorgánico, al menos parcialmente recubierto con al menos una capa con un reflejo metálico que comprende al menos un metal y/o al menos un derivado de metal, y
  - mezclas de las dichas partículas.

25

35

40

45

Entre los metales que pueden estar presentes en las dichas partículas, se pueden mencionar, por ejemplo, Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr, Mo, Ti, Zr, Pt, Va, Rb, W, Zn, Ge, Te y Se, y mezclas o aleaciones de estos. Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo y Cr y mezclas o aleaciones de estos (por ejemplo, bronces y latones) son metales preferidos.

El término «derivados de metal» pretende denotar compuestos derivados de metales, especialmente óxido, fluoruros, cloruros y sulfuros.

Las ilustraciones de estas partículas que se pueden mencionar incluyen partículas de aluminio, tales como las comercializadas con los nombres Starbrite 1200 EAC® por la compañía Siberline y Metalure® por la compañía Eckart.

También se pueden mencionar los polvos metálicos de cobre o de mezclas de aleaciones tales como las referencias 2844 comercializadas por la compañía Radium Bronze, pigmentos metálicos, por ejemplo, aluminio o bronce, tales como los comercializados con los nombres Rotosafe 700 de la compañía Eckart, partículas de aluminio recubiertas con sílice comercializadas con el nombre Visionaire Bright Silver de la compañía Eckart, y partículas de aleaciones metálicas, por ejemplo, los polvos de bronce recubiertos con sílice (aleación de cobre y zinc) comercializados con el nombre Visionaire Bright Natural Gold de la compañía Eckart.

También pueden ser partículas que comprenden un sustrato de vidrio, por ejemplo, las comercializadas por la compañía Nippon Sheet Glass con el nombre Microglass Metashine.

30 El agente colorante goniocromático se puede elegir, por ejemplo, de estructuras de interferencia multicapa y agentes colorantes de cristal líquido.

Los ejemplos de estructuras de interferencia multicapa simétricas que se pueden usar en las composiciones preparadas según la invención son, por ejemplo, las siguientes estructuras: Al/SiO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/Al, los pigmentos que tienen esta estructura son comercializados por la compañía DuPont de Nemours; Cr/MgF<sub>2</sub>/Al/MgF<sub>2</sub>/Cr, los pigmentos que tienen esta estructura se comercializan con el nombre Chromaflair por la compañía Flex; MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los pigmentos que tienen estas estructuras se comercializan con el nombre Sicopearl por la compañía BASF; MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/óxido de mica/SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/óxido mica/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>; SnO/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SnO; de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SnO/mica/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/mica/SnO, los pigmentos que tienen estas estructuras se comercializan con el nombre Xirona por la compañía Merck (Darmstadt). A modo de ejemplo, estos pigmentos pueden ser los pigmentos de la estructura sílice/óxido de titanio/óxido de estaño comercializada con el nombre Xirona Magic por la compañía Merck, los pigmentos de estructura sílice/óxido de hierro marrón comercializados con el nombre Xirona Indian Summer por la compañía Merck y los pigmentos de sílice/óxido de titanio/mica/óxido de estaño comercializados con el nombre Xirona Caribbean Blue por la compañía Merck. También se pueden mencionar los pigmentos Infinite Colors de la compañía Shiseido. Dependiendo del espesor y la naturaleza de los diversos recubrimientos, se obtienen diferentes efectos. Por lo tanto, con la estructura Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/Al/ SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el color cambia de verde-dorado a rojo-gris para las capas de SiO2 de 320 a 350 nm; de rojo a dorado para las capas de SiO<sub>2</sub> de 380 a 400 nm; de violeta a verde para las capas de SiO<sub>2</sub> de 410 a 420 nm; de cobre a rojo para las capas de SiO<sub>2</sub> de 430 a 440 nm.

Los ejemplos de pigmentos con una estructura multicapa polimérica que se pueden mencionar incluyen los comercializados por la compañía 3M con el nombre Color Glitter.

Los ejemplos de partículas goniocromáticas de cristal líquido que se pueden usar incluyen las comercializadas por la compañía Chenix y también el producto comercializado con el nombre Helicone® HC por la compañía Wacker.

Las materias colorantes, en particular los pigmentos tratados con un agente hidrófobo, pueden estar presentes en la composición en un contenido que varía de 0,1 % a 50 % en peso, preferiblemente, que varía de 0,5 % a 30 % en peso y, preferencialmente, que varía de 1 % a 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

#### Cargas:

5

10

La composición según la invención puede comprender al menos una carga.

A los efectos de la presente invención, el término «carga» denota partículas sólidas de cualquier forma, que están en una forma insoluble y dispersadas en el medio de la composición, incluso a temperaturas que pueden alcanzar hasta el punto de fusión de todas las sustancias grasas de la composición.

Generalmente, las cargas usadas según la invención son incoloras o blancas, a saber no pigmentarias, es decir, no se usan para proporcionar un color o tono particular a la composición según la invención, incluso aunque su uso puede conducir inherentemente a dicho resultado. Estas cargas sirven especialmente para modificar la reología o la textura de la composición.

- En este sentido, existen diferentes nácares, materiales pigmentarios orgánicos, por ejemplo, negro de carbón, pigmentos de tipo D&C y lacas basadas en carmín de cochinilla o en bario, estroncio, calcio o aluminio, y materiales pigmentarios inorgánicos, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de circonio u óxido de cerio, y también óxidos de hierro (negro, amarillo o rojo), óxido de cromo, violeta de manganeso, azul ultramarino, hidrato de cromo y azul férrico, que se usan por sí mismos para proporcionar un tono y coloración a las composiciones que los incorporan.
- A los efectos de la invención, dichos compuestos no están abarcados por la definición de cargas, que, por lo tanto, abarca cargas no pigmentarias, que pueden ser orgánicos o inorgánicas.

Las cargas no pigmentarias usadas en las composiciones según la presente invención pueden ser de forma lamelar, globular o esférica, o de tipo fibra, o de cualquier forma intermedia entre estas formas definidas.

El tamaño de las partículas, es decir, su granulometría, se elige para garantizar la buena dispersión de las cargas en la composición según la invención. La granulometría de las partículas se puede distribuir dentro del intervalo de 5 μm a 10 nm y en particular de 10 μm a 10 nm.

Las cargas según la invención pueden o no estar recubiertas en la superficie, en particular, tratadas en la superficie con siliconas, aminoácidos, derivados de fluoro o cualquier otra sustancia que promueva la dispersión y la compatibilidad de la carga en la composición.

#### 30 Cargas minerales

35

45

A los efectos de la presente invención, los términos «mineral» e «inorgánico» se usan de manera intercambiable.

Entre las cargas minerales no pigmentarias que se pueden usar en las composiciones según la invención, se pueden mencionar talco, mica, sílice, perlita, que está comercialmente disponible especialmente a través de la compañía World Minerals Europe con el nombre comercial Perlite P1430, Perlite P2550 o Perlite P204, caolín, carbonato de calcio precipitado, carbonato de magnesio, carbonato de magnesio hidrógeno, hidroxiapatita, nitruro de boro, microesferas de sílice huecas (Silica Beads® de Maprecos), y microcápsulas de vidrio o cerámica, y mezclas de estas.

Según una realización, la composición cosmética según la invención comprende al menos una carga mineral no pigmentaria elegida del grupo que comprende caolín, talco, sílice, perlita y arcilla, y mezclas de estos.

#### 40 Cargas orgánicas

Entre las cargas orgánicas que se pueden mencionar están el polvo de poliamida (Orgasol® Nylon® de Atochem), polvo de poli-β-alanina y polvo de polietileno, lauroilisina, almidón, polvos de polímero de tetrafluoroetileno (Teflon®), microesferas poliméricas huecas tales como las de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo, por ejemplo, Expancel® (Nobel Industrie) o de copolímero de ácido acrílico (tal como Polytrap (Dow Maíz)), copolímeros de acrilato, PMMA, estearato de oligómero de ácido 12-hidroxiesteárico y microperlas de resina de silicona (por ejemplo, Tospearls® de Toshiba), carbonato de magnesio, carbonato de magnesio hidrógeno y jabones metálicos derivados de ácidos carboxílicos orgánicos que contienen de 8 a 22 átomos de carbono y preferiblemente de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo, estearato de zinc, estearato de magnesio, estearato de litio, laurato de zinc o miristato de magnesio, y mezclas de estos.

50 A los efectos de la presente invención, las cargas orgánicas son diferentes de los pigmentos.

También pueden ser partículas que comprenden un copolímero, el dicho copolímero comprende lactona de trimetilol hexilo. En particular, puede ser un copolímero de diisocianato de hexametileno/lactona de trimetilol hexilo. Dichas partículas están especialmente disponibles comercialmente, por ejemplo, con el nombre Plastic Polvo D-400® o Plastic Polvo D-800® de la compañía Toshiki.

5 Según una realización, una composición de la invención puede comprender al menos una carga elegida de talco, sílice, almidón, arcilla, caolín y perlita, y mezclas de estos.

Se pueden usar uno o más dispersantes, según sea apropiado, para proteger las cargas o partículas dispersadas contra la aglomeración o floculación. Se pueden agregar independientemente de las cargas o partículas sólidas o en forma de una dispersión coloidal de partículas.

10 La concentración de dispersantes se elige para obtener una dispersión satisfactoria de las partículas sólidas (sin floculación).

Este dispersante puede ser un tensioactivo, un oligómero, un polímero o una mezcla de varios de estos, que cargan una o más funcionalidades con intensa afinidad por la superficie de las partículas que se van a dispersar. En particular, se usan ésteres de poli(ácido 12-hidroxiesteárico), tales como estearato de poli(ácido 12-hidroxiesteárico) con un peso molecular de aproximadamente 750 g/mol, tal como el producto comercializado con el nombre Solsperse 21 000® por la compañía Avecia, ésteres de poli(ácido 12-hidroxiesteárico) con polioles tales como glicerol o diglicerol, tales como dipolihidroxiestearato de polygliceril-2 (nombre de CTFA) comercializado con la referencia Dehymuls PGPH® por la compañía Henkel (o poli(12-hidroxiestearato) de diglicerilo), o alternativamente poli(ácido 12-hidroxiesteárico), tal como el producto comercializado con la referencia Arlacel P100 por la compañía Uniqema, y mezclas de estos.

Como otros dispersantes que se pueden usar en la composición de la invención, se pueden mencionar los derivados de amonio cuaternario de ácidos grasos policondensados, por ejemplo, Solsperse 17 000® comercializado por la compañía Avecia, y mezclas de polidimetilsiloxano/oxipropileno tales como las comercializadas por la compañía Dow Corning con las referencias DC2-5185 y DC2-5225 C.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende al menos un compuesto elegido de un aceite basado en hidrocarburo y/o una sustancia pastosa grasa y/o una materia colorante y/o una carga y/o un agente gelificante lipófilo y/o una resina de silicona; y una mezcla de estos.

Ingredientes cosméticos adicionales habituales

15

20

40

La composición según la invención también puede comprender cualquier ingrediente cosmético común, que se puede elegir especialmente de polímeros formadores de película, antioxidantes, fragancias, agentes conservantes, neutralizantes, tensioactivos, pantallas solares, vitaminas, humectantes, compuestos autobronceantes, agentes activos antiarrugas, emolientes, agentes activos hidrófilos o lipófilos, depuradores de radicales libres, desodorantes, secuestrantes, agentes formadores de película y polímeros semicristalinos, y mezclas de estos.

Es evidente que el experto en la técnica tomará el cuidado de seleccionar los ingredientes adicionales opcionales y/o la cantidad de estos, de manera que las propiedades ventajosas de la composición según la invención no sean afectadas o no sean sustancialmente afectadas adversamente por la adición contemplada.

Las composiciones según la invención pueden estar en cualquier forma común aceptable para una composición cosmética. Por lo tanto, pueden estar en forma de una suspensión, una dispersión especialmente de aceite en agua por medio de vesículas, una emulsión aceite en agua, agua en aceite o múltiple; una colada o sólido moldeado especialmente como una barra o una placa, o un sólido compactado.

Un experto en la técnica puede seleccionar la forma galénica adecuada, y también el método para prepararla, en función de su conocimiento general, tomando en cuenta en primer lugar la naturaleza de los constituyentes usados, especialmente su solubilidad en el soporte y, en segundo lugar, la aplicación prevista de la composición.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende menos de 3 % y, todavía mejor, menos de 1 % en peso de agua con respecto al peso total de la composición. Incluso más preferiblemente, la composición es totalmente anhidra. El término «anhidro» significa especialmente que no se agrega agua preferiblemente de manera deliberada a la composición, pero puede estar presente en cantidades traza en los diversos compuestos usados en la composición.

Según una realización preferida, la composición según la invención es un lápiz labial.

50 Según un modo particular, la composición está en forma sólida a 20 °C. En el caso de un lápiz labial, puede ser una barra de lápiz labial o una colada de lápiz labial en una placa, por ejemplo.

El término «sólido» se refiere a una composición cuya dureza, medida según el siguiente protocolo, es mayor o igual que 30 Nm<sup>-1</sup> a una temperatura de 20 °C y a presión atmosférica (760 mmHg).

Protocolo para medir la dureza:

La dureza de la composición se mide según el siguiente protocolo:

5 La barra del lápiz labial se almacena a 20 °C durante 24 horas antes de medir la dureza.

La dureza se puede medir a 20 °C a través del método de «alambre de queso», que consiste en cortar transversamente un varilla de producto, que es preferiblemente un cilindro circular, por medio de un alambre de tungsteno rígido de 250 µm de diámetro, al mover el alambre con respecto a la barra a una velocidad de 100 mm/minuto

La dureza de las muestras de composiciones de la invención, expresada en Nm<sup>-1</sup>, se mide usando una máquina de prueba de tracción DFGHS2 de la compañía Indelco-Chatillon.

La medición se repite tres veces y a continuación se promedia. El promedio de los tres valores leídos usando la máquina de prueba de tracción mencionado anteriormente, indicado Y, se proporciona en gramos. Este promedio se convierte en newtons y luego se divide entre L que representa la distancia más larga a través de la cual pasa el alambre. En el caso de una varilla cilíndrica, L es igual al diámetro (en metros).

La dureza se convierte en Nm<sup>-1</sup> mediante la ecuación a continuación:

$$(Y \times 10^{-3} \times 9.8)/L$$

15

25

30

Para una medición a una temperatura diferente, la barra se almacena durante 24 horas a esta nueva temperatura antes de la medición.

Según este método de medición, la composición según la invención tiene, preferiblemente, una dureza a 20 °C y a presión atmosférica mayor o igual que 40 Nm<sup>-1</sup> y, preferiblemente, mayor que 50 Nm<sup>-1</sup>.

Preferiblemente, la composición según la invención tiene especialmente, según este método de medición, una dureza a 20 °C menor que 500 Nm<sup>-1</sup>, especialmente, menor que 400 Nm<sup>-1</sup> y, preferiblemente, menor que 300 Nm<sup>-1</sup>.

Una composición sólida según la invención tendrá, ventajosamente, según este método de medición, una dureza a 20 °C y a presión atmosférica que varía de 45 a 100 Nm<sup>-1</sup> y, preferiblemente, de 55 a 85 Nm<sup>-1</sup>.

Las composiciones según la invención se pueden usar para cuidar o maquillar materiales queratinosos tales como la piel, las pestañas, las cejas, las uñas o los labios y, más particularmente, para maquillar los labios, las pestañas y/o el rostro.

Según una realización preferida, la composición según la invención es un lápiz labial, en particular, en forma de barra.

Por lo tanto, pueden estar en forma de un producto para el cuidado y/o el maquillaje de la piel corporal o facial, los labios, las pestañas, las cejas o las uñas; un producto protector solar o autobronceante; pueden estar, ventajosamente, en forma de una composición para maquillaje, especialmente una máscara, un delineador de ojos, un lápiz labial, un polvo facial, una sombra de ojos o una base.

Un objeto de la invención es también un proceso cosmético para tratar materiales queratinosos, especialmente la piel corporal o facial, los labios y/o las pestañas, que comprende la aplicación de dichos materiales de una composición cosmética, según se definieron anteriormente.

Este proceso según la invención posibilita cuidar o maquillar especialmente dichos materiales queratinosos, en particular, los labios, al aplicar una composición, especialmente, una composición de lápiz labial.

40 La invención se ilustra en mayor detalle en las siguientes realizaciones ejemplares no limitantes.

Ejemplos 1 y 2: Lápices de labios sólidos

Se prepararon las siguientes composiciones de lápiz de labios sólidas:

Tipo cosmético	,	según la invención	Composición 2 según la invención (% en peso)
		( /8 em peso)	(76 en peso)

Tipo cosmético	según la invencio (% en peso)		Composición 2 según la invención (% en peso)
Tinte	Laca amarillo 5	0,86	0,86
Tinte	Óxidos de hierro (y) óxidos de hierro	0,96	0,96
Tinte	Laca azul 1	0,2	0,2
Tinte	Rojo 7	0,45	0,45
Tinte	Dióxido de titanio	0,2	0,2
Nácar	Mica (y) dióxido de titanio	4,3	4,3
Cera	Cera microcristalina (Microwax HW de Paramelt)	10	10
Cera Alquil C30-45 dimeticona (SF 1642 de Momentive Performance Materiales)		2,5	2,5
Sustancia grasa	Cocoglicéridos hidrogenados (Softisan 100 de Sasol)	10	10
Compuesto supramolecular	Jarcol 24 (51,5 % en isododecano: Compuesto supramolecular 12 preparado anteriormente)	26,45	26,45
Resina de silicona	Siloxisilicato de trimetilo (SR 1000 de Momentive)	-	5
Silicona	Fenil trimeticona (Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning)	17,63	16,38
Silicona	Trimetilsiloxifenil dimeticona (Wacker-Belsil PDM 1000 de Wacker)	26,45	22,70
	TOTAL:	100	100
	DUREZA	73,1 Nm <sup>-1</sup>	77,9 Nm <sup>-1</sup>

# Protocolo de preparación:

En una primera etapa, los pigmentos se molieron en un molino de tres rodillos en parte de la fenil trimeticona.

A continuación, el resto de los ingredientes liposolubles (excepto las ceras) se mezcló en un recipiente de calentamiento a una temperatura de aproximadamente 45 °C usando una mezcladora. Una vez que la mezcla se volvió homogénea, la composición se calentó hasta 98 °C y se agregaron las ceras. Una vez que la fase grasa se volvió homogénea, el material pigmentario molido y los nácares, si estaban presentes, se incorporaron a la mezcla.

Finalmente, la composición se vertió en moldes (precalentados hasta 40 °C) para producir barras de 11,6 mm de diámetro, y todo se dejó enfriar en un congelador durante el tiempo necesario para lograr un endurecimiento eficaz (aproximadamente 1 hora). A continuación, las barras se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 24 horas.

#### Evaluación:

20

Para las composiciones 1 y 2, se obtuvieron barras homogéneas sólidas (que no se rompen durante la aplicación) y que son estables a 23 °C y a 45 °C durante 1 mes (no se observó exudación ni separación de fases). Las barras obtenidas se aplican fácilmente sobre los labios (fácil deslizamiento y erosión de barra) y el depósito obtenido es homogéneo y de espesor uniforme.

Después de la aplicación de las composiciones a los labios, se observaron los siguientes resultados:

- Para cada una de las composiciones 1 y 2, los depósitos de maquillaje obtenidos son homogéneos, cómodos, de larga duración y no son pegajosos. Además, para cada uno de los depósitos, se obtuvo un nivel satisfactorio de brillo (depósito sedoso), inmediatamente después de la aplicación y 1 hora después de la aplicación.
  - Ejemplo 3: Estudio de la compatibilidad de los aceites con el compuesto supramolecular (Jarcol 24: 51,5 % en isododecano: Compuesto supramolecular 12 preparado anteriormente)
- Se mezclaron el compuesto supramolecular y cada aceite de silicona no volátil en las respectivas relaciones en peso 30/70, 50/50 y 70/30, y se observó el aspecto de la mezcla a temperatura ambiente.

Se dice que el aceite es «compatible» con el compuesto supramolecular cuando la mezcla obtenida es líquida, transparente e incolora.

Se dice que el aceite es «incompatible» con el compuesto supramolecular cuando la mezcla obtenida es una mezcla de dos fases.

Los resultados se proporcionan en la tabla a continuación:

Compatibilidad del compuesto supramolecular con los siguientes aceites de silicona		En las relaciones compuest supramolecular/aceite de silicona			
		30/70	50/50	70/30	
Referencia comercial	Nombre de la US INCI	Fórmula estructural	compatibilidad	compatibilidad	compatibilidad
DC556 de Dow Corning	Fenil trimeticona 20 cSt	SICF <sub>3.0</sub>	Sí	Sí	Sí
KF-56A de Shin-Etsu	Difenilsiloxifenil trimeticona	(PH, S.C.   1)	Sí	Sí	Sí
PH1555 de Dow Corning	Trisiloxano de trimetil pentafenilo 175 cSt	24,	No	Sí	Sí
Belsil PDM1000 de Wacker	Trimetil siloxifenil dimeticona 1000 cSt		No	No	No

Compatibilidad del compuesto supramolecular con los siguientes aceites de silicona		En las relaciones supramolecular/aceite de silicona		compuesto	
		30/70	50/50	70/30	
Referencia comercial	Nombre de la US INCI	Fórmula estructural	compatibilidad	compatibilidad	compatibilidad
		(33/3/50 - 23 - 30 - 30 - 30 - 30 - 30 - 30 - 3			
Silshine 151 de Momentive Performance Materials	Silicato de fenilpropildimetil siloxi	(CH) ST Out	Sí	Sí	Sí
KF-54 de Shin-Etsu	Difenil dimeticona 400 cSt	(Ch <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SD SC Sh <sub>3</sub>	No	No	No

Ejemplo 4: Lápiz de labios sólido (barra)

Se preparó la siguiente composición de lápiz de labios sólida:

Nombre de US INCI y referencia comercial	Cantidad (%)	Fase
(Jarcol 24: 51,5 % en isododecano: Compuesto supramolecular 12 preparado anteriormente)	21	A1
Fenil trimeticona (DC 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning)	32,60	
Trimetilsiloxifenil dimeticona (Wacker-Belsil PDM 1000 de Wacker)	18,90	A2
Cera de polietileno (Performalene 500L polietileno de New Fase Technologies)	8,00	В
Fenil trimeticona (DC 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning)	11,50	С
Dióxido de titanio	1,82	
Rojo 7	1,51	
Laca rojo 28	1,26	
Laca amarillo 6	2,05	

Nombre de US INCI y referencia comercial	Cantidad (%)	Fase
Óxidos de hierro	1,36	

#### Protocolo de preparación:

En una primera etapa, los pigmentos de fase C se molieron en un molino de tres rodillos en parte de la fenil trimeticona.

- Los ingredientes de fase A1 se mezclaron en un recipiente de calentamiento y se llevaron hasta una temperatura de 100 °C mientras se agitaban con una mezcladora Rayneri. A continuación, se introdujo la fase B muy cuidadosamente, la mezcla se calentó durante 5 minutos, y después la cera se agregó y mezcló hasta que se disolvió totalmente. El material pigmentario molido obtenido anteriormente se introdujo gradualmente y se homogeneizó completamente con calentamiento durante 15 minutos.
- Finalmente, la composición se vertió en moldes (precalentados hasta 40 °C) para producir barras de 11,6 mm de diámetro, y todo se dejó enfriar en un congelador durante el tiempo necesario para lograr un endurecimiento eficaz (aproximadamente 1 hora). A continuación, las barras se dejaron reposar a temperatura ambiente (20 °C) durante 24 horas.

Dureza de la composición

20

25

30

35

15 La dureza de la composición se mide según el siguiente protocolo:

La barra del lápiz labial se almacena a 20 °C durante 24 horas antes de medir la dureza.

La dureza se puede medir a 20 °C a través del método de «alambre de queso», que consiste en cortar transversamente un varilla de producto, que es preferiblemente un cilindro circular, por medio de un alambre de tungsteno rígido de 250  $\mu$ m de diámetro, al mover el alambre con respecto a la barra a una velocidad de 100 mm/minuto.

La dureza de las muestras de composiciones de la invención, expresada en Nm<sup>-1</sup>, se mide usando una máquina de prueba de tracción DFGHS2 de la compañía Indelco-Chatillon.

La medición se repite tres veces y a continuación se promedia. El promedio de los tres valores leídos usando la máquina de prueba de tracción mencionado anteriormente, indicado Y, se proporciona en gramos. Este promedio se convierte en newtons y luego se divide entre L que representa la distancia más larga a través de la cual pasa el alambre. En el caso de una varilla cilíndrica, L es igual al diámetro (en metros).

La dureza se convierte en Nm<sup>-1</sup> mediante la ecuación a continuación:

$$(Y \times 10^{-3} \times 9.8)/L$$

Para una medición a una temperatura diferente, la barra se almacena durante 24 horas a esta nueva temperatura antes de la medición.

Dureza (Acondicionamiento Ø 11,6 mm)
74 ± 6 g
62 ± 4 N.m <sup>-1</sup>

#### Evaluación

Se obtuvieron barras homogéneas sólidas (que no se rompen durante la aplicación) y que son estables a 23 °C y a 45 °C durante 1 mes (no se observó exudación ni separación de fases). Las barras obtenidas se aplican fácilmente sobre los labios (fácil deslizamiento y erosión de barra) y el depósito obtenido exhibe un nivel de brillo aceptable (depósito sedoso), inmediatamente después de la aplicación y 1 horas después de la aplicación, y es homogéneo, cómodo y de espesor uniforme.

Se llevó a cabo una evaluación sensorial de las propiedades cosméticas en la aplicación (facilidad de aplicación, deslizamiento, ausencia de pegajosidad) y en el tiempo (permanencia del color, ausencia de efecto de secarse y salirse) en un panel de 10 usuarios habituales de lápiz de labios de larga duración en forma de barra.

Para todos los usos, la composición es de fácil aplicación (se desliza bien en los labios) y tiene un efecto de larga duración (efecto de color permanente). La película depositada se usa de manera ligera, no es grasosa, no es pegajosa y es cómoda; no se seca y sale de los labios, o incluso tiene el efecto de humectarlos.

Ejemplo 5: Lápiz de labios sólido (barra)

5

15

Se preparó la siguiente composición de lápiz de labios según el protocolo descrito en el Ejemplo 4.

Nombre químico y referencia comercial	Cantidad (%)	Fase
Jarcol 24 (55,6 % en isododecano) (compuesto supramolecular 12 preparado anteriormente)	21	A1
Fenil trimeticona (Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning) (viscosidad 20 cSt)	20,53	
Benzoato de alquilo C12-15 (Tegosoft TN de Evonik Goldschmidt)	10,67	
Trimetilsiloxifenil dimeticona (Wacker-Belsil PDM 1000 de Wacker)	18,30	A2
Cera de polietileno (Performalene 500L polietileno de New Fase Technologies)	10,00	В
Fenil trimeticona (Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning) (viscosidad 20 cSt)	11,50	С
Dióxido de titanio	1,82	
Rojo 7 (Unipure Red LC 3079 OR de LCW (Sensient))	1,51	
Laca rojo 28	1,26	
Laca amarillo 6	2,05	
Óxidos de hierro	1,36	

10 La dureza de la composición se midió según se describe en el Ejemplo 4 anterior: 74 ± 5 N.m<sup>-1</sup>.

En la evaluación con los probadores, la textura se desliza fácilmente durante la aplicación. El depósito es fino, brillante, cómodo y no pegajoso. La permanencia del color en el tiempo es buena.

La composiciones 4 y 5, en las que la fenil trimeticona está en un contenido más alto que la trimetilsiloxifenil dimeticona, y el contenido de agentes para estructurar la fase grasa líquida es menor que 20 %, en comparación con los Ejemplos 1 y 2 descritos anteriormente, posibilitan mejorar adicionalmente las propiedades cosméticas después de la aplicación sobre los labios, en particular, en relación con la ausencia de efecto pegajoso, delgadez de la película depositada y homogeneidad del resultado del maquillaje.

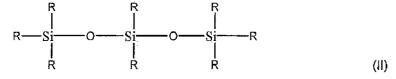
#### REIVINDICACIONES

- 1. Composición cosmética que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos:
- (a) un compuesto supramolecular que puede obtenerse mediante la reacción entre:
- al menos un aceite que carga al menos una función reactiva nucleófila elegida de OH, en el que el aceite que carga 5 la función reactiva se elige, solo o como una mezcla, de:
  - (i) alcoholes grasos lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que comprenden 6 a 50 átomos de carbono y que comprenden uno o más OH;
  - (ii) ésteres y éteres que cargan al menos un grupo OH libre, especialmente ésteres y éteres de poliol parciales, y ésteres de ácido carboxílico hidroxilados;
- 10 (iii) aceites naturales hidroxilados, aceites naturales y aceites vegetales modificados; y
  - al menos un grupo de unión capaz de establecer enlaces de hidrógeno con uno o más grupos de unión colaboradores, cada apareamiento de un grupo de unión implica al menos tres enlaces de hidrógeno, el dicho grupo de unión carga al menos una función reactiva de isocianato capaz de hacer reacción con la función reactiva cargada por el aceite, el dicho grupo de unión comprende además al menos una unidad de fórmula (I) o (II):

en la que:

15

- (a) en la fórmula (I), los siguientes están presentes:
- R<sub>1</sub> = isoforona- y R2 = metilo,
- $-R_1 = -(CH_2)_{6}$  y R2 = metilo,
- 20  $R_1 = -(CH_2)_{6}$  y  $R_2 = isopropilo$ , o
  - R<sub>1</sub> = 4,4'-metilenobisciclohexileno y R2 = metilo,
  - o alternativamente
  - (b) en la fórmula (II), R1 representa el radical -isoforona-, R2 = metilo y R3 = -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCO-NH-isoforona-.
  - (b) al menos dos aceites de silicona no volátiles distintos elegidos de:
- 25 i) aceites de fenil silicona de fórmula (II) o (VII) a continuación:



en la que los grupos R representan, independientemente entre sí, radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, o un fenilo, al menos uno de los grupos R es un grupo fenilo,

en la que:

5

10

15

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;
- ii) polidimetilsiloxanos (PDMS) lineales o cíclicos,
- iii) polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son colgantes y/o están en el extremo de la cadena de silicona, estos grupos contienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono,

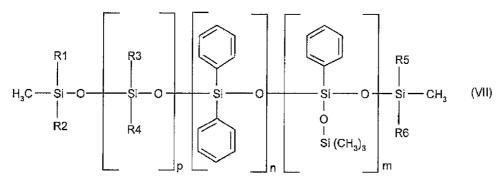
entendiéndose que:

- al menos uno de los aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (II) o de fórmula (VII) con p=0 («primer» aceite de silicona no volátil) y
- al menos uno de los dichos aceites de silicona no volátiles se elige de los aceites de fenil silicona de fórmula (VII) con  $p \neq 0$  y  $R_3$  y  $R_4$  son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo, («segundo» aceite de silicona no volátil),
- el dicho «primero» aceite de silicona no volátil está presente en un contenido mayor o igual que el dicho «segundo» aceite de silicona no volátil,

20 y

- (c) al menos un agente para estructurar la fase grasa líquida, elegido especialmente de ceras y/o sustancias grasas pastosas, en particular ceras, preferiblemente ceras apolares en un contenido menor o igual que 20 % en peso con respecto al peso total de la dicha composición.
- 2. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada porque está en forma sólida.
- 25 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque comprende al menos una combinación

de un primer aceite de silicona no volátil de fórmula (VII)



en la que:

- R1 a R6, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo  $C_1$ - $C_{30}$  y especialmente  $C_1$ - $C_{12}$  saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- m y n son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100;
  - con p = 0 y n = 0 y R1, R2, R5 y R6 son idénticos y son grupos metilo;
  - y de un segundo aceite de silicona no volátil de fórmula (VII)
  - con p  $\neq$  0 y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son radicales basados en hidrocarburo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> y especialmente C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> saturados o insaturados, lineales o ramificados, y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo, preferiblemente metilo,
- 10 con n = 0 y R1 a R6 son idénticos y son radicales metilo.

5

- 4. Composición según las reivindicaciones 1 a 3, en la que el aceite que carga la función reactiva se elige, solo o como una mezcla, de:
- (i) monoalcoholes C6-C50, especialmente C6-C32 y en particular C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente alcohol isostearílico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitoílico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildecanol, 2-octildecanol, 2-octildecanol, 2-octildecanol, 2-deciltetradecanol y 2-dodecilhexadecanol,
  - (ii) ésteres de ácido dicarboxílico hidroxilado con un monoalcohol y, en particular, de ácido málico y, especialmente, malatos de alquilo C4-40, tales como malato de bis(2-etil)hexilo, malato de diisoestearilo y malato de bis(2-octil)dodecilo,
- 20 (iii) aceites naturales hidroxilados, aceites naturales y aceites vegetales modificados.
  - 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aceite que carga la función reactiva se elige, solo o como una mezcla, de:
  - monoalcoholes C6-C50, especialmente C6-C32 y en particular C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente alcohol isostearílico, alcohol cetílico, alcohol oleílico, alcohol isopalmitoílico, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-octildecanol, 2-octildecanol, 2-octildecanol, 2-octildecanol, 2-deciltetradecanol y 2-dodecilhexadecanol,
    - dioles C6-C50, especialmente C6-C40 y, en particular, C8-C38, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente dioles C32-36 ramificados;
- trioles C6-C50, especialmente C6-C32 y, en particular, C8-C28, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y especialmente fitantriol;
  - ésteres de pentaeritritol parciales y, especialmente, adipato de pentaeritritilo, caprato de pentaeritritilo, succinato de pentaeritritilo, tetraisononanoato de pentaeritritilo, triisononanoato de pentaeritritilo, tetraisoestearato de pentaeritritilo, tetrakis(2-decil)tetradecanoato de pentaeritritilo, tetrakis(etil)hexanoato de pentaeritritilo y tetrakis(octil)dodecanoato de pentaeritritilo;
- diésteres, triésteres, tetraésteres o pentaésteres de dipentaeritritol y, especialmente, pentaisononanoato de dipentaeritritilo, pentaisoestearato de dipentaeritritilo, tetraisoestearato de dipentaeritritilo y tris(polihidroxiestearato) de dipentaeritritilo;
  - monoésteres y diésteres de trimetilolpropano, por ejemplo, monoisoestearato de trimetilolpropano, diisoestearato de trimetilolpropano, mono-2-etilhexanoato de trimetilolpropano y bis(2-etilhexanoato) de trimetilolpropano;
- monoésteres, diésteres y triésteres de (bis)trimetilolpropano, por ejemplo, diisoestearato de (bis)trimetilolpropano, triisoestearato de (bis)trimetilolpropano y trietilhexanoato de (bis)trimetilolpropano;
  - monoésteres o poliésteres parciales de glicerol o de poligliceroles, y especialmente:
    - diisoestearato de glicerilo y diisononanoato de glicerilo;
- monoésteres, diésteres y triésteres de poliglicerol-2; por ejemplo, con ácido isoesteárico, ácido 2-45 etilhexanoico y/o ácido isononanoico; y especialmente isoestearato de poligliceril-2; diisoestearato de poligliceril-2; triisoestearato de poligliceril-2; nonanoato de poligliceril-2;

- monoésteres, diésteres, triésteres o tetraésteres de poliglicerol-3; por ejemplo, con ácido isoesteárico, ácido 2-etilhexanoico y/o ácido isononanoico; y especialmente isoestearato de poligliceril-3; diisoestearato de poligliceril-3; triisoestearato de poligliceril-3; nonanoato de poligliceril-3;
- ésteres de poliglicerol-10 parciales y, en particular, nonaisoestearato de poligliceril-10; nonanoato de poligliceril-10; isoestearato de poligliceril-10; diisoestearato de poligliceril-10; triisoestearato de poligliceril-10;
- monoésteres de propilenglicol, por ejemplo, monoisoestearato de propilenglicol, neopentanoato de propilenglicol o monooctanoato de propilenglicol;
- monoésteres de dímero de diol, por ejemplo, dilinoleato de dímero de isoestearilo y dilinoleato de dímero de octildodecilo;
- éteres de glicerol, tales como éter de oleil poligliceril-2, éter de cetil poligliceril-3, éter de decil tetradecil poligliceril-3
   y éter de estearil poligliceril-2;
  - ésteres entre un ácido monocarboxílico, dicarboxílico o tricarboxílico hidroxilado y monoalcoholes, y en particular:
  - ésteres, especialmente monoésteres, de ácido 12-hidroxiesteárico; tales como hidroxiestearato de octilo y hidroxiestearato de 2-octildodecilo; también se pueden mencionar los correspondientes polihidroxiestearatos oligoméricos, especialmente con un grado de polimerización de 1 a 10, que contienen al menos un OH residual;
    - ésteres de ácido láctico, especialmente lactatos de alquilo C4-40, tales como lactato de 2-etilohexilo, lactato de diisoestearilo, lactato de isoestearilo, lactato de isononilo y lactato de 2-octildodecilo;
    - ésteres de ácido málico, y especialmente malatos de alquilo C4-40, malato de bis(2-etil)hexilo, malato de diisoestearilo y malato de bis(2-octil)dodecilo;
    - ésteres de ácido cítrico y, especialmente, citrato de alquilo C4-40, tal como citrato de triisoestearilo, citrato de triisoestearilo, citrato de triisoestearilo;
  - ésteres de triglicerilo que cargan uno o más OH;
  - aceite de ricino hidrogenado o no hidrogenado, y también derivados de estos, derivados especialmente de la transesterificación del aceite de ricino;
- aceites epoxidizados modificados, la modificación consiste en abrir la función epoxi para obtener un diol, y especialmente aceite de semilla de soja modificado hidroxilado; aceites de semilla de soja hidroxilados (directamente hidroxilado o epoxidizado de antemano).
  - 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el aceite tiene una masa molar (Mw) de entre 150 y 6000, especialmente entre 170 y 4000, o incluso entre 180 y 2000, más preferencialmente, entre 200 y 1500 y todavía mejor entre 220 y 800 g/mol.
  - 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el grupo de unión tiene la fórmula:

o la fórmula:

5

15

20

en la que R1, R2 y R3 son según se definieron en una de las reivindicaciones anteriores.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el grupo de unión se elige de los siguientes grupos:

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que los compuestos supramoleculares se eligen de los correspondientes a las siguientes estructuras:

10

10

20

- 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la masa molecular promedio en número (Mn) del compuesto supramolecular está entre 180 y 8000, preferiblemente de 200 a 6000, o incluso de 300 a 4000, todavía mejor de 400 a 3000 y preferencialmente de 500 a 1500.
- 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad de compuesto supramolecular presente en la composición es entre 4 % y 20 % en peso de material activo, preferiblemente, entre 6 % y 15 % en peso de material activo y, todavía mejor, preferiblemente, entre 8 % y 13 % en peso de material activo, con respecto al peso total de la composición.
  - 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicho «primer» aceite de silicona no volátil está presente en una relación en peso del «primer» aceite de silicona no volátil/«segundo» aceite de silicona no volátil que varía de 2,5/1 a 1/1 y especialmente de 2/1 a 1/1.
  - 13. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el primer y segundo aceites de silicona no volátiles están presentes en un contenido total que varía de 10 % a 75 % en peso con respecto al peso

total de la composición, preferiblemente, que varía de 20 % a 65 % en peso y, todavía mejor, que varía de 40 % a 65 % en peso con respecto al peso total de la composición.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende al menos un aceite basado en hidrocarburo y/o sustancia grasa pastosa y/o materia colorante y/o carga y/o resina de silicona y/o polímero formador de película.

5

- 15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que está en forma de una composición para el cuidado y/o maquillaje de la piel o los labios, preferiblemente, en forma de un lápiz labial.
- 16. Proceso para maquillar o cuidar materiales queratinosos, especialmente la piel o los labios, que comprende la aplicación a dichos materiales de una composición cosmética, según se define según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.