

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 749 094**

51 Int. Cl.:

A61K 8/37	(2006.01)
A61Q 1/02	(2006.01)
A61Q 1/08	(2006.01)
A61Q 1/10	(2006.01)
A61Q 1/12	(2006.01)
A61K 8/81	(2006.01)
A61K 8/88	(2006.01)
A61K 8/891	(2006.01)
A61K 8/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2013 PCT/EP2013/075235**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.06.2014 WO14086710**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2013 E 13799522 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 2928448**

54 Título: **Composición cosmética sólida en forma de polvo comprimido**

30 Prioridad:

04.12.2012 FR 1261630
11.02.2013 US 201361763046 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MAC DERMOTT, PADRAIG;
LE GARS, GWÉNOLA y
SAUTEL, CATHERINE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 749 094 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición cosmética sólida en forma de polvo comprimido

5 La presente invención se dirige al campo de las composiciones sólidas de cuidado y/o maquillaje cosmético en forma de polvo comprimido. También se refiere a un proceso para el recubrimiento de la piel, en particular de la cara, con dicha composición cosmética.

Las formas galénicas convencionalmente adoptadas para composiciones sólidas generalmente son polvos sueltos o compactos. Como ilustraciones no limitantes de las formas galénicas sólidas más particularmente consideradas en el campo del maquillaje, se puede hacer mención en particular de polvos sueltos o compactos tales como polvos de base, polvos para la cara o sombras de ojos.

10 La principal función de los polvos anteriormente mencionados es proporcionar color y matificar o incluso conferir cobertura.

Generalmente, los polvos sueltos comprenden exclusivamente partículas. Sin embargo, en algunos casos, se puede prever 2 % o 3 % en peso de fase grasa con respecto al peso total de la composición para servir de un aglutinante para dichas partículas.

15 Generalmente, los polvos compactos combinan una fase pulverulenta ampliamente predominante con una fase grasa de unión, que es al menos parcialmente líquida, estando ambas de estas dos fases presentes según un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre la fase pulverulenta y la fase grasa sea generalmente aproximadamente 90/10.

20 Una fase pulverulenta está constituida esencialmente por cargas combinadas con agentes colorantes, siendo la cantidad de estos agentes colorantes modificada para proporcionar el color deseado, efecto de maquillaje de enmascaramiento o matificante.

25 En el documento US2012164091 se desvela un cosmético de color de polvo comprimido que contiene carga laminar, carga esférica, pigmentos, 8 -10 % de aceites no volátiles. Este polvo se obtiene mezclando primero la fase en polvo en una mezcladora de polvo, luego pasando la mezcla en polvo uniforme obtenida a través de un molino de chorro para dispersar el color uniformemente. Se pone de nuevo el polvo seco en una mezcladora de polvo, y se pulveriza la fase aceitosa fundida sobre el polvo molido por chorro. Entonces se pasa toda la fase combinada a través de un micronizador y se comprime la masa final en una paila.

30 Para obtener una composición en forma sólida del tipo 90/10, se conoce del estado de la técnica usar polvos de maquillaje compactados constituidos por una mezcla de polvos con la fase grasa, que se forman compactando (a más de cien bares). Esta compactación se lleva a cabo generalmente durante un proceso descrito como un proceso en seco, que consiste en mezclar juntos la fase pulverulenta y la fase grasa y en compactar a alta presión la composición resultante de la misma, en un estuche.

35 Sin embargo, es posible, a un menor grado, llevar a cabo un proceso descrito como un proceso en húmedo para preparar dichas composiciones. En este tipo de proceso, la fase pulverulenta y la fase grasa de dicha composición se ponen en contacto con un disolvente volátil para producir una suspensión que posteriormente se comprime dando una composición pulverulenta sólida compacta, siendo el disolvente volátil retirado de la composición.

40 En la solicitud de patente japonesa S56-108703 se describe un método de producción de un cosmético en polvo apelmazado contenido en un recipiente, en el que se dispone una composición cosmética en polvo en un recipiente y se moldea en una torta para formar un cosmético en polvo apelmazado en un recipiente, siendo el método caracterizado por que la composición cosmética en polvo se combina con un disolvente volátil (punto de ebullición de 200 °C o inferior) para formar un producto en forma de una suspensión, dicha suspensión se dispone en un recipiente, y posteriormente se seca para evaporar dicho disolvente volátil, y así dicha composición cosmética en polvo se conforma en una torta. Los polvos apelmazados contienen pigmentos, cargas y menos de 10 % de aceites no volátiles

45 Así, la cantidad de fase grasa, y en particular de fase aceitosa, en dichas composiciones obtenidas por el proceso en seco o el proceso en húmedo no supera generalmente 10 % en peso con respecto al peso total de la composición, para obtener buena compactación del polvo por medios mecánicos, y también para evitar cualquier desbordamiento de la composición fuera del estuche.

50 Por estos motivos, estas vías de formulación significan bastante frecuentemente que los formuladores tienen que limitar la cantidad de fase grasa, y en particular de aceite(s), para proporcionar la buena compactación del polvo.

Además, dichas composiciones sólidas con un alto contenido de fase pulverulenta pueden tener el inconveniente de estar demasiado compactas, ser difíciles de disgregar, incómodas, demasiado secas y demasiado pulverulentas y, para algunas, de ser frágiles y quebradizas, con mala resistencia al impacto.

Asimismo, dichos polvos con un alto contenido de fase pulverulenta pueden tener el inconveniente de no ser muy sensoriales (es decir, no son muy agradables al tacto, no se disgregan bien, no son muy cómodos de aplicar, demasiado pulverulentos cuando se absorben y cuando se aplican, demasiado granulados y/o con deposición irregular al aplicarlos).

- 5 Un problema posterior es que es difícil obtener una buena propiedad de desgaste de la composición, a menos que se ajusten los constituyentes de la fase pulverulenta, predominantemente presentes en dicha composición.

10 Para hacer esto, otra solución consistiría en aumentar la cantidad de fase grasa, y en particular de aceite(s), pero esta composición, además de los inconvenientes anteriormente mencionados asociados a los procesos de fabricación, puede tener una tendencia a volverse cerosa, es decir, a endurecer durante su uso, hasta que ya no pueda ser absorbida.

15 En el documento de patente WO12066457 se describen polvos compactos comprimidos que contienen al menos 30 % de fase pulverulenta y al menos 15 % en peso de aceites no volátiles. Los polvos se preparan introduciendo la fase pulverulenta en una amasadora-mezcladora. Entonces se añade la fase aceitosa líquida con agitación a la fase pulverulenta hasta la homogeneización de las dos fases. Entonces se dispone la mezcla pulverulenta en una placa y se comprime.

Por tanto, existe la necesidad de desarrollar composiciones de maquillaje que no sean muy frágiles y que tengan buena resistencia al impacto.

También es una finalidad de la presente invención obtener composiciones de maquillaje que presenten buena cohesión y buena homogeneización, mientras que al mismo tiempo ofrecen cualidades cosméticas satisfactorias.

- 20 También es una finalidad de la presente invención obtener composiciones de maquillaje que no se vuelvan cerosas con el tiempo.

También es una finalidad de la presente invención obtener composiciones de maquillaje que no se agrieten con el tiempo.

- 25 También es una finalidad de la presente invención obtener composiciones de maquillaje que presenten buena disgregación (en términos de cantidad de producto absorbido a aplicar).

También es una finalidad de la presente invención obtener composiciones de maquillaje que tengan una dureza apropiada.

También es una finalidad de la presente invención obtener composiciones de maquillaje que tengan un tacto sedoso que sea agradable cuando son absorbidas, opcionalmente reduciendo el efecto pulverulento.

- 30 También es una finalidad de la presente invención obtener composiciones de maquillaje que sean agradables de llevar (sin ningún efecto de sequedad o tirantez de la piel).

También es una finalidad de la presente invención obtener composiciones de maquillaje que confieran un efecto de frescor con la aplicación.

- 35 También es una finalidad de la presente invención obtener composiciones de maquillaje que así permiten un resultado de maquillaje que es suave, uniforme, y/o sin ningún espesor excesivo o cualquier efecto de material.

También es una finalidad de la presente invención obtener composiciones de maquillaje que presenten buena adhesión al material de queratina a maquillar, en particular la piel de la cara, en particular buena propiedad de desgaste con el tiempo (por ejemplo 8 a 24 horas) y con respecto a agua y/o roce.

- 40 Para hacer esto, según un primer aspecto, un objeto de la presente invención es una composición de maquillaje o cuidado cosmética sólida en forma de un polvo comprimido, que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos:

- una fase aceitosa superior o igual a 20 % en peso con respecto al peso total de la composición, en donde dicha fase aceitosa comprende un contenido total de aceite(s) no volátil(es) superior o igual a 20 % en peso con respecto al peso total de la composición,

- 45 - una fase pulverulenta superior o igual a 40 % en peso con respecto al peso total de la composición, que comprende al menos una carga esférica y al menos una carga laminar, estando la(s) carga(s) esférica(s) y la(s) carga(s) laminar(se) presentes en un contenido en peso total respectivo tal que la relación ponderal entre la(s) carga(s) esférica(s) y la(s) carga(s) laminar(es) sea mayor o igual a 0,01 y preferentemente entre 0,02 y 15;

- al menos un polímero hidrófobo formador de película;

- 50 siendo la composición obtenida por medio de un proceso que comprende las etapas de:

- mezclar la fase grasa, la fase pulverulenta, el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película y al menos un disolvente volátil adicional para preparar una suspensión,
- formar la composición a partir de la misma, comprimiendo;
- retirar, preferentemente completamente, el (los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es), por una etapa de aspiración.

5 La fase aceitosa y el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película forman una fase grasa que preferentemente es líquida (en particular a 25 °C y a presión atmosférica).

10 Dicha composición obtenida preferentemente por compresión por medio del proceso descrito anteriormente se obtiene sometiendo el polvo a una presión baja de algunos bares a algunas decenas de bares, ejemplo desde 2 hasta 100 bares, mejor todavía desde 2 hasta 50 bares, incluso mejor todavía desde 2 hasta 30 bares, más preferencialmente desde 2 hasta 10 bares, por ejemplo desde 2 hasta 5 bares.

Dicha composición, obtenida preferentemente por medio del proceso descrito anteriormente, hace posible obtener una composición con propiedades sensoriales ventajosas.

15 Además, a pesar de un alto contenido opcional de carga(s) esférica(s), esta composición presenta buena resistencia al impacto.

Además, a pesar de una presencia opcional de nácares, esta composición puede presentar buena resistencia al impacto ajustando la fase grasa.

Dicha composición hace posible obtener una textura que es agradable al tacto, cuando se absorbe y cuando se aplica.

20 La textura de dicha composición permite la deposición sobre la piel de una película uniforme suave que tiene buenas propiedades de desgaste.

25 La relación ponderal entre la(s) carga(s) esférica(s) y la(s) carga(s) laminar(es) en dicha composición permite buena cosmetividad de dicha composición obtenida y resuelve al menos uno cualquiera de los problemas técnicos anteriormente mencionados, en particular la disgregación, la comodidad al tacto, tras la aplicación y mientras que se lleva, la textura y el resultado del maquillaje.

Esta composición que tiene una fase grasa líquida considerable que forma un aglutinante para la fase pulverulenta hace posible no solo para ajustar las cargas, sino también ajustar compuestos grasos, o hidrófobos, para resolver uno cualquiera de los problemas técnicos anteriormente mencionados, en particular la propiedad de desgaste, el efecto de frescor, la comodidad al tacto, tras la aplicación y mientras se lleva, y la textura.

30 Para los fines de la presente invención, se aplican las siguientes definiciones:

- el término "sólido" está previsto para indicar el estado de la composición a temperatura ambiente (25 °C) y a presión atmosférica (760 mmHg), es decir, una composición de alta consistencia, que conserva su forma durante el almacenamiento. A diferencia de las composiciones "fluidas", no fluye bajo su propio peso. Se caracteriza ventajosamente por una dureza como se define en lo sucesivo;

35 - el término "polvo comprimido" está previsto para indicar una masa de producto, cuya cohesión se proporciona al menos parcialmente en virtud de una compresión durante la fabricación. En particular, llevando a cabo una medición usando un analizador de textura TA.XT.plus comercializado por la empresa Stable Micro Systems, el polvo comprimido según la invención puede presentar ventajosamente una resistencia a la presión de entre 0,1 y 1 kg y en particular entre 0,2 y 0,8 kg, con respecto al área superficial del husillo usado (en el caso en cuestión, 7,07 mm²). La medición de esta resistencia se realiza moviendo un husillo cilíndrico de cabeza plana SMS P/3 en contacto con el polvo, a lo largo de una distancia de 2 mm y a una velocidad de 0,5 mm/segundo;

40 - el término "medio fisiológicamente aceptable" está previsto para indicar un medio que es particularmente adecuado para la aplicación de una composición según la invención a la piel;

45 - el término "carga" y por extensión el término "carga esférica" o "carga laminar" se deben entender en todo el texto como "distinto de un agente colorante".

Preferentemente, la composición según la invención comprende menos de 3 % en peso y preferentemente menos de 2 % en peso de agua con respecto al peso total de la composición, o incluso está libre de agua.

La composición según la invención comprende ventajosamente un contenido de sólidos superior o igual a 90 %, mejor todavía superior o igual a 95 %, incluso superior o igual a 98 %, o incluso igual a 100 %.

50 Para los fines de la presente invención, el "contenido de sólidos" indica el contenido de material no volátil.

El contenido de sólidos (abreviado CS) de una composición según la invención se mide usando un dispositivo de secado halógeno comercial Halogen Moisture Analyzer HG 53 de Mettler Toledo. La medición se lleva a cabo basándose en la pérdida de peso de una muestra secada por calentamiento halógeno y así representa el porcentaje de materia residual una vez se han evaporado el agua y la materia volátil.

5 Esta técnica se describe completamente en la documentación del dispositivo suministrada por Mettler Toledo.

El protocolo de medición es del siguiente modo:

Se extienden aproximadamente 2 g de la composición, en lo sucesivo la muestra, sobre un plato de metal, que se introduce en el dispositivo de secado halógeno anteriormente mencionado. Entonces se somete la muestra a una temperatura de 105 °C hasta que se obtiene un peso invariable. Se miden el peso húmedo de la muestra, correspondiente a su peso inicial, y el peso seco de la muestra, correspondiente a su peso después del calentamiento halógeno, usando una balanza de precisión.

El error experimental asociado a la medición es del orden de más o menos 2 %.

El contenido de sólidos se calcula del siguiente modo:

$$\text{Contenido de sólidos (expresado como \% en peso)} = 100 \times (\text{peso seco} / \text{peso húmedo}).$$

15 Según realizaciones preferidas correspondientes a al menos uno de los problemas técnicos anteriormente mencionados:

- la fase pulverulenta está presente en un contenido superior o igual a 50 % en peso, mejor todavía superior o igual a 60 % en peso, ventajosamente entre 50 % y 80 % en peso, mejor todavía entre 55 % y 75 % en peso, e incluso mejor todavía entre 58 % y 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición;

20 - la(s) carga(s) esférica(s) se elige(n) de:

- polvos de sílice;

- polvos de (co)polímeros acrílicos, y sus derivados, en particular polvos de (co)polímero de acrilato, y sus derivados;

- polvos de poliuretano;

25 - polvos de silicona;

- polvos de poliamida;

- polvos de perlita;

y su(s) mezcla(s), preferentemente de polvos de (co)polímeros acrílicos, y sus derivados, en particular polvos de (co)polímero de acrilato, y sus derivados, polvos de silicona, polvos de poliamida, y su(s) mezcla(s);

30 - la fase pulverulenta también comprende al menos un agente colorante elegido de nácares, pigmentos, partículas reflectantes, y sus mezclas, preferentemente de pigmentos, más preferencialmente de pigmentos inorgánicos, e incluso más preferencialmente de óxidos metálicos;

- la fase pulverulenta comprende una pluralidad de cargas esféricas y una pluralidad de cargas laminares;

35 - la(s) carga(s) esférica(s) está(n) presente(s) en un contenido total superior o igual a 1 % en peso, con respecto al peso total de la composición, por ejemplo entre 5 % y 70 % en peso, preferentemente entre 8 % y 60 % en peso, mejor todavía entre 10 % y 55 % en peso e incluso mejor todavía entre 15 % y 50 % en peso, con respecto al peso total de la composición;

40 - la(s) carga(s) laminar(es) está(n) presente(s) en un contenido total superior o igual a 1 % en peso con respecto al peso total de la composición, por ejemplo entre 5 % y 70 % en peso, preferentemente entre 10 % y 60 % en peso y mejor todavía entre 20 % y 55 % en peso, con respecto al peso total de la composición;

45 - la(s) carga(s) esférica(s) y (es decir, más) la(s) carga(s) laminar(es) están presentes en un contenido total superior o igual a 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición, por ejemplo entre 5 % y 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre 10 % y 60 % en peso, mejor todavía entre 20 % y 58 % en peso e incluso mejor todavía entre 40 % y 55 % en peso, con respecto al peso total de la composición;

ES 2 749 094 T3

- la(s) carga(s) esférica(s) y la(s) carga(s) laminar(es) más el (los) agente(s) colorante(s) están presentes en un contenido en peso total respectivo tal que la relación ponderal entre la(s) carga(s) esférica(s) y la(s) carga(s) laminar(es) más el (los) agente(s) colorante(s) sea mayor o igual a 0,01 y preferentemente entre 0,02 y 5;
- 5 - la fase pulverulenta comprende al menos un agente colorante, preferentemente al menos un pigmento, preferencialmente al menos un pigmento orgánico, en particular al menos un óxido metálico, estando el (los) agente(s) colorante(s) presente(s) en un contenido total superior o igual a 1 % en peso, con respecto al peso total de la composición, por ejemplo entre 2 % y 60 % en peso, mejor todavía entre 3 % y 50 % en peso e incluso mejor todavía entre 5 % y 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición;
- 10 - la(s) carga(s) y al menos un agente colorante están presentes en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre la(s) carga(s) y el (los) agente(s) colorante(s) esté entre 0,5 y 5 y preferentemente entre 1,5 y 2,5;
- 15 - la fase aceitosa, y preferentemente el (los) aceite(s) no volátil(es), está(n) presente(s) en un contenido total superior o igual a 25 % en peso, más preferentemente superior o igual a 28 % en peso, todavía más preferentemente mayor o iguales a 30 % en peso, ventajosamente en un contenido de entre 25 % y 50 % en peso y mejor todavía entre 28 % y 42 % en peso, con respecto al peso total de la composición;
- 20 - dicha fase aceitosa comprende al menos un aceite basado en hidrocarburo, preferencialmente al menos un aceite no volátil basado en hidrocarburo, preferentemente elegido de al menos un éster sintético elegido de aceites de la fórmula R_1COOR_2 en la que R_1 representa un residuo de al menos un ácido graso lineal o ramificado que comprende desde 1 hasta 40 átomos de carbono y R_2 representa una cadena basada en hidrocarburo que está en particular ramificada, que contiene desde 1 hasta 40 átomos de carbono, con la condición de que $R_1 + R_2$ sea superior o igual a 10;
- este aceite no volátil basado en hidrocarburo comprende preferentemente al menos un benzoato de alquilo $C_{12}-C_{15}$;
- 25 - el (los) aceite(s) basado(s) en hidrocarburo, preferencialmente no volátil(es), preferentemente el al menos un benzoato de alquilo $C_{12}-C_{15}$, está(n) presente(s) en un contenido que varía desde 10 % hasta 40 % en peso, en particular desde 15 % hasta 35 % en peso y mejor todavía desde 20 % hasta 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición;
- la fase aceitosa comprende al menos un aceite de silicona, preferencialmente al menos un aceite de silicona no volátil;
- 30 - la fase aceitosa comprende al menos un aceite de silicona, preferentemente aceite de silicona no volátil, preferencialmente elegido de aceites de silicona no volátiles lineales o de fenilo, preferentemente de fenilo, representando el contenido total de aceite(s) de silicona, preferentemente aceite(s) de silicona no volátil(es), preferentemente desde 1 % hasta 20 % en peso, preferentemente desde 2 % hasta 15 % en peso y mejor todavía desde 4 % hasta 13 % en peso, con respecto al peso total de la composición - dicha fase aceitosa
- 35 - comprende al menos un aceite no volátil, preferentemente elegido de aceites no volátiles basados en hidrocarburo, aceites no volátiles de silicona, y su(s) mezcla(s), más preferencialmente comprende al menos un aceite no volátil basado en hidrocarburo y al menos un aceite de silicona no volátil;
- 40 - la fase aceitosa comprende al menos un aceite basado en hidrocarburo, preferentemente aceite no volátil basado en hidrocarburo, y al menos un aceite de silicona, preferentemente aceite de silicona no volátil, el (los) aceite(s) basado(s) en hidrocarburo, preferentemente aceite(s) no volátil(es) basado(s) en hidrocarburo, y el (los) aceite(s) de silicona, preferentemente aceite(s) de silicona no volátil(es), estando preferentemente presentes según un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) aceite(s) basado(s) en hidrocarburo, preferentemente aceite(s) no volátil(es) basado(s) en hidrocarburo, y el (los) aceite(s) de silicona, preferentemente aceite(s) de silicona no volátil(es), sea preferentemente superior o igual a 1, preferentemente
- 45 - superior o igual a 2, ventajosamente entre 1,2 y 10, mejor todavía entre 1,5 y 6, incluso mejor todavía entre 1,6 y 3 e incluso más preferencialmente entre 1,8 y 2,5;
- la composición comprende al menos un polímero hidrófobo formador de película elegido de homopolímeros y copolímeros de un compuesto que comprende una unidad etilénica, polímeros y copolímeros acrílicos, poliuretanos, poliésteres, poliureas, polímeros basados en celulosa, por ejemplo, nitrocelulosa, polímeros de silicona tales como resinas de silicona, silicona-poliámidas, polímeros con un esqueleto orgánico no de silicona injertado con monómeros que contienen un polisiloxano, polímeros y copolímeros de poliamida, poliisoprenos, copolímeros de bloque basados en hidrocarburo, que preferentemente son amorfos, formados por
- 50 - polimerización de una olefina, y su(s) mezcla(s), preferentemente de copolímeros de bloque basados en hidrocarburo, que preferentemente son amorfos, formados por polimerización de una olefina;
- 55 - la composición comprende al menos un polímero hidrófobo formador de película elegido de copolímeros de bloque basados en hidrocarburo, que preferentemente son amorfos, formados por polimerización de una olefina, que comprende al menos un copolímero de bloque basado en hidrocarburo amorfo que comprende un

copolímero de bloque amorfo de estireno y de una olefina, más preferencialmente que comprende al menos un copolímero de bloque basado en hidrocarburo, que preferentemente es amorfo y preferentemente está hidrogenado, que comprende bloques de estireno y bloques de etileno/alquileo C₃-C₄;

- 5 - la composición comprende al menos un polímero hidrófobo formador de película elegido de copolímeros de bloque basados en hidrocarburo, que preferentemente son amorfos, formados por polimerización de una olefina, elegidos de un copolímero de dibloque de estireno-etileno/butileno, un copolímero de dibloque de estireno/etileno-propileno, un copolímero de dibloque de estireno-etileno/isopreno, un copolímero de dibloque de estireno-etileno/propileno, un copolímero de tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno, y su(s) mezcla(s), incluso más preferentemente de un copolímero de dibloque de estireno/etileno-propileno, un copolímero de tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno, y su(s) mezcla(s);
- 10 - el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película, preferentemente el (los) copolímero(s) de bloque basado(s) en hidrocarburo, está(n) presente(s) en un contenido (total) superior o igual a 0,1 % en peso, en particular superior o igual a 0,5 % en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre 0,8 % y 10 % en peso con respecto al peso total de la composición y mejor todavía entre 1 % y 8 % en peso con respecto al peso total de la composición;
- 15 - el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película, preferentemente el (los) copolímero(s) de bloque basado(s) en hidrocarburo, y la fase aceitosa están presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película, y preferencialmente el (los) copolímero(s) de bloque basado(s) en hidrocarburo, y la fase aceitosa sea inclusivamente entre 0,02 y 0,5 y mejor todavía entre 0,05 y 0,2;
- 20 - el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película, preferentemente el (los) copolímero(s) de bloque basado(s) en hidrocarburo, y el (los) aceite(s) no volátil(es) basado(s) en hidrocarburo, preferentemente elegidos de benzoato(s) de alquilo C₁₂-C₁₅, están presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película, y preferencialmente el (los) copolímero(s) de bloque basado(s) en hidrocarburo, y el (los) aceite(s) no volátil(es) basado(s) en hidrocarburo, preferentemente el (dichos) benzoato(s) de alquilo C₁₂-C₁₅, sea inclusivamente entre 0,01 y 0,3 y mejor todavía entre 0,04 y 0,2;
- 25 - el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película, preferentemente el (los) copolímero(s) de bloque basado(s) en hidrocarburo, y el (los) aceite(s) de silicona no volátil(es) están presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película, y preferencialmente el (los) copolímero(s) de bloque basado(s) en hidrocarburo, y el (los) aceite(s) de silicona no volátil(es), sea inclusivamente entre 0,03 y 0,5 y mejor todavía entre 0,1 y 0,3;
- 30 - la composición es un polvo para la cara, preferentemente elegido de un colorete, un bronceador o un polvo con un efecto de aspecto sano.
- 35 Según una realización particularmente preferida, dicha composición de maquillaje o cuidado cosmética sólida que está en forma de un polvo comprimido comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, límites inclusivos y expresados como peso de materia seca para cada uno de los compuestos considerados, con respecto al peso total de la composición, al menos:
 - 40 - 0,5 % a 8 % de polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película, preferentemente de copolímero(s) de bloque basado(s) en hidrocarburo, que preferentemente son amorfos,
 - 20 % a 40 % de aceite(s) no volátil(es) basado(s) en hidrocarburo solo(s) o preferentemente como una mezcla con al menos un aceite de silicona no volátil adicional,
 - 5 % a 30 % de agente(s) colorante(s), preferentemente que comprende(n) 0,5 % a 15 % de pigmentos, en particular elegidos de (poli)óxidos metálicos, preferentemente óxidos de hierro y/u óxidos de titanio,
 - 45 - 45 % a 60 % de carga(s), preferentemente que comprende(n) 10 % a 30 % de carga(s) esférica(s) y 20 % a 45 % de carga(s) laminar(es), y
 - menos de 5 % de agua, preferentemente 0 % de agua.

Según un segundo aspecto de la invención, también es un objeto de la presente invención un proceso para el recubrimiento, en particular maquillaje y/o cuidado de, materiales de queratina, en particular la piel, preferentemente la cara, en el que una composición como se define previamente se aplica a dichos materiales de queratina, en particular a la piel, preferentemente a la cara.

Según un tercer aspecto de la invención, también es un objeto de la presente invención un proceso para la fabricación de una composición para el maquillaje y/o cuidado de materiales de queratina, en particular la piel, como se define previamente, que comprende las etapas de:

- **mezclar la fase grasa, la fase pulverulenta, el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película y al menos un disolvente volátil adicional para preparar una suspensión,**
- **formar la composición a partir de la misma, comprimiendo;**
- **retirar, preferentemente completamente, el (los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es), por una etapa de aspiración.**

5 Según una realización particular, se calienta(n) el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película, preferencialmente durante el mezclado con la fase aceitosa.

Según una realización particular, se calientan la fase grasa líquida (fase aceitosa y opcionalmente polímero(s) formador(es) de película hidrófobo(s)) y la fase pulverulenta durante el mezclado de la misma.

10 Según una realización particular, dicha suspensión se somete a una etapa de aspiración, preferentemente simultáneamente con la etapa de formación, para retirar el (los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es).

Según una realización particular, dicha suspensión que se ha formado se puede someter a una etapa de calentamiento para acelerar la retirada del (de los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es).

15 Según una realización particular, la fase pulverulenta y la fase grasa líquida se pueden mezclar en una primera etapa, por ejemplo mediante una prensa extrusora, antes de, en una segunda etapa, añadir el (los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es) a esta mezcla.

El (Los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es) es (son) preferentemente un aceite volátil, previsto para ser evaporado de la composición tal que sea al menos parcialmente, y preferentemente totalmente, retirado de la composición cosmética según la invención.

20 El (Los) disolvente(s) adicional(es) es (son) preferentemente un aceite volátil basado en hidrocarburo, tal como un aceite de isoparafina volátil.

Se debe observar que todas las características mencionadas para la composición cosmética según la invención también son válidas para una composición preparada usando este proceso particular.

Fase pulverulenta

25 Una composición sólida según la invención tiene ventajosamente un contenido de fase pulverulenta superior o igual a 50 % en peso, mejor todavía superior o igual a 60 % en peso, con respecto al peso total de la composición, ventajosamente entre 50 % y 80 % en peso, mejor todavía entre 55 % y 75 % en peso, y mejor todavía entre 58 % y 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

30 La composición, y en particular la fase pulverulenta, comprende al menos una carga esférica y al menos una carga laminar, estando la(s) carga(s) esférica(s) y la(s) carga(s) laminar(es) presentes en un contenido en peso total respectivo tal que la relación ponderal entre la(s) carga(s) esférica(s) y la(s) carga(s) laminar(es) sea superior o igual a 0,01, preferentemente entre 0,02 y 15, ventajosamente entre 0,1 y 10, más preferentemente entre 0,35 y 5 y más preferentemente entre 0,45 y 2.

La fase pulverulenta también comprende ventajosamente al menos un agente colorante.

Cargas

El término "cargas" se debe entender que significa partículas sólidas incoloras o blancas en cualquier forma, que están en una forma que es insoluble y dispersada en el medio de la composición. Inorgánicas u orgánicas en la naturaleza, hacen posible conferir suavidad, mateado y uniformidad del maquillaje en la composición.

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

Dichas cargas son distintas de a las que se hace referencia en la siguiente sección como "agentes colorantes".

Cargas esféricas

45 El término "cargas esféricas" se debe entender que significa cargas que comprenden al menos una porción general redondeada, que define preferentemente al menos una porción de esfera, que define preferentemente en el interior una cavidad o un hueco.

Dichas cargas "esféricas" pueden ser cargas perfectamente esféricas, cargas globulares, cargas semiesféricas, cargas en forma de cuenco o incluso cargas en forma de herradura.

La(s) carga(s) esférica(s) es (son) preferentemente hueca(s), o más generalmente capaces de absorber y/o adsorber al menos parcialmente la fase aceitosa, y más generalmente la fase grasa.

5 La(s) carga(s) esférica(s) según la invención es (son) ventajosamente una partícula absorbente de sebo o partículas que tienen una captación de sebo. El término "partícula absorbente de sebo" pretende significar un polvo que es capaz de absorber y/o adsorber sebo.

La captación de sebo corresponde a la cantidad de sebo absorbido y/o adsorbido por la partícula. Se mide según el método del punto húmedo del siguiente modo.

Método de medición de la captación de sebo de un polvo:

10 La captación de sebo de un polvo se mide según el método de determinación de la captación de aceite del polvo descrito en la norma NF T 30-022. Corresponde a la cantidad de sebo adsorbida sobre la superficie disponible del polvo, midiendo el punto húmedo.

Se dispone una cantidad m (en gramos) de polvo de entre aproximadamente 0,5 g y 5 g (la cantidad depende de la densidad del polvo) sobre una placa de vidrio y entonces se añade gota a gota sebo artificial que tiene la siguiente composición:

- trioleína	29 %
- ácido oleico	28,5 %
- oleato de oleílo	18,5 %
- escualeno	14 %
- colesterol	7 %
- palmitato de colesterilo	3 %

15 Después de la adición, de 4 a 5 gotas de sebo artificial, se incorpora el sebo artificial en el polvo usando una espátula, y continúa la adición de sebo artificial hasta que se forman conglomerados de sebo artificial y de polvo. A partir de este momento, se añade el sebo artificial de gota en gota y entonces se tritura la mezcla con la espátula. La adición de sebo artificial se detiene cuando se obtiene una pasta suave firme. Esta pasta debe ser capaz de ser extendida sobre la placa de vidrio sin formación de grietas o grumos. Entonces se anota el volumen Vs (expresado en mL) de sebo artificial usado.

20

La captación de sebo corresponde a la relación Vs/m.

Ventajosamente, las cargas esféricas según la invención tienen una captación de sebo superior o igual a 10 mL/100 g, en particular superior o igual a 20 mL/100 g, y en particular superior o igual a 30 mL/100 g, preferentemente superior o igual a 40 mL/100 g y en particular inclusivamente entre 45 y 1500 mL/100 g, o incluso entre 45 y 300 mL/100 g.

25

La(s) carga(s) esférica(s) tiene(n) ventajosamente un diámetro promedio, también denominado mediana del diámetro o tamaño medio numérico, indicado por un valor D₅₀, que varía desde 0,05 μm hasta 50 μm, y preferentemente varía desde 2 hasta 40 μm. Este tamaño D₅₀ viene dado por la distribución estadística del tamaño de partículas para la mitad de la población, denominado D50.

30 Ventajosamente, las cargas esféricas según la invención tienen un área superficial específica BET superior o igual a 300 m²/g, preferentemente superior a 500 m²/g, y preferencialmente superior a 600 m²/g, y en particular inferior a 1500 m²/g.

El área superficial específica BET se determina según el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) descrito en Journal of the American Chemical Society, Vol. 60, página 309, febrero de 1938 y correspondiente a la norma internacional ISO 5794/1 (apéndice D). El área superficial específica BET corresponde al área superficial específica total (incluyendo así microporos) de la partícula y en particular del polvo.

35

También es posible caracterizar estas partículas por su densidad, siendo dicha densidad capaz de variar en particular según el tamaño de la cavidad al menos parcialmente esférica de dichas partículas.

40 En el contexto de la presente invención, esta densidad se evalúa según el siguiente protocolo, conocido como el protocolo de densidad compactada:

Se vierten m=40 g de polvo en una probeta graduada; entonces se coloca la probeta sobre el instrumento Stav 2003 del volúmetro de sacudidas; entonces se somete la probeta a 1500 operaciones de compactación; entonces se mide directamente en la probeta el volumen final Vf de polvo compactado. La densidad compactada se determina por la relación m/Vf, en este caso 40/Vf (siendo Vf expresado en cm³ y m en g).

En particular, la densidad de las cargas esféricas que se pueden usar según la invención puede variar desde 0,3 hasta 0,95, en particular desde 0,45 hasta 0,80 y más particularmente desde 0,5 hasta 0,75.

La(s) carga(s) esférica(s) según la invención tiene(n) ventajosamente un coeficiente de expansión de 2 a 70.

5 Preferencialmente, la(s) carga(s) esférica(s) según la invención tiene(n) una densidad sin compactar a 25 °C que varía desde 10 hasta 400 kg/m³ (norma DIN 53468) y preferentemente desde 10 hasta 300 kg/m³.

Las cargas esféricas según la invención pueden ser inorgánicas u orgánicas, preferentemente orgánicas.

Preferentemente, una composición según la invención comprende al menos una carga orgánica.

Según una realización ventajosa, una composición según la invención comprende al menos una carga orgánica y al menos una carga esférica.

10 Como ilustraciones no limitantes de cargas según la invención, se puede hacer mención bastante particularmente de las siguientes partículas.

15 Las cargas esféricas según la invención tienen ventajosamente los efectos de absorber sebo y matificar la piel (reducir su brillo) y en particular en la presente invención garantizar una posible formación de dicha composición cosmética en forma de polvo, por compresión, mientras que al mismo tiempo confieren propiedades ventajosas de disgregación, textura y tacto.

La(s) carga(s) esférica(s) está(n) presente(s) en un contenido total superior o igual a 1 % en peso, con respecto al peso total de la composición, por ejemplo entre 5 % y 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre 8 % y 60 % en peso, mejor todavía entre 10 % y 55 % en peso e incluso mejor todavía entre 15 % y 50 % en peso.

20 La(s) carga(s) esférica(s) y la fase pulverulenta están presentes en un contenido en peso total respectivo tal que la relación ponderal entre la(s) carga(s) esférica(s) y la fase pulverulenta más el (los) agente(s) colorante(s) sea superior o igual a 0,01 y preferentemente entre 0,015 y 0,99.

25 La(s) carga(s) esférica(s) y la fase aceitosa están ventajosamente presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre la(s) carga(s) esférica(s) y la fase aceitosa varíe desde 0,02 hasta 4, preferentemente desde 0,05 hasta 3,5 y más preferencialmente 0,1 a 1.

La(s) carga(s) esférica(s) y la fase grasa líquida están ventajosamente presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre la(s) carga(s) esférica(s) y la fase grasa líquida varíe desde 0,02 hasta 3,5, preferentemente desde 0,05 hasta 2,5 y más preferencialmente 0,1 a 1.

30 Según una realización particular de la invención, la composición según la invención comprende al menos dos cargas esféricas que son distintas en virtud de su naturaleza química, su tamaño o su forma, preferentemente al menos en virtud de su naturaleza química.

Según una realización particular de la invención, la composición según la invención comprende al menos tres cargas esféricas que son distintas al menos en virtud de su naturaleza química, preferentemente al menos en virtud de su naturaleza química.

35 Dichas cargas se eligen ventajosamente de:

- polvos de sílice;
- polvos de (co)polímeros acrílicos, y sus derivados, en particular polvos de (co)polímero de acrilato, y sus derivados, ventajosamente elegido de un polvo de poli(metacrilato de metilo), un polvo de poli(metacrilato de metilo/dimetacrilato de etilenglicol), un polvo de poli(metacrilato de alilo/dimetacrilato de etilenglicol), un polvo de copolímero de dimetacrilato de etilenglicol/metacrilato de laurilo, un polvo de copolímero de acrilato/acrilato de alquilo opcionalmente reticulado, partículas huecas expandidas de (co)-polímero de acrilonitrilo, y su(s) mezcla(s);
- polvos de poliuretano;
- polvos de silicona ventajosamente elegidos de un polvo de polimetilsilsesquioxano, un polvo de elastómero de organopolisiloxano reticulado con resina de silicona, y un polvo de partículas de organosilicona;
- polvos de poliamida, tales como Nylon®, en particular Nylon 12;
- polvos de perlita.

Dichas cargas esféricas se pueden recubrir con un agente hidrófobo de tratamiento. El agente hidrófobo de tratamiento se puede elegir de ácidos grasos, por ejemplo ácido esteárico; jabones metálicos, por ejemplo dimiristato

de aluminio, la sal de aluminio de glutamato de sebo hidrogenado; aminoácidos; N-acilaminoácidos o sus sales; lecitina, triioesteariltitanato de isopropilo, y sus mezclas. Los N-acilaminoácidos pueden comprender un grupo acilo que tiene desde 8 hasta 22 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un grupo 2-etilhexanoílo, caproílo, lauroílo, miristoílo, palmitoílo, estearoílo o cocoílo. Las sales de estos compuestos pueden ser sales de aluminio, magnesio, calcio, circonio, cinc, sodio o potasio. El aminoácido puede ser, por ejemplo, lisina, ácido glutámico o alanina. El término "alquilo" mencionado en los compuestos citados anteriormente indica en particular un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 30 átomos de carbono y preferentemente que tiene desde 5 hasta 16 átomos de carbono.

La(s) carga(s) esférica(s) está(n) presente(s) en un contenido total superior o igual a 1 % en peso, con respecto al peso total de la composición, por ejemplo entre 5 % y 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre 8 % y 60 % en peso, mejor todavía entre 10 % y 55 % en peso e incluso mejor todavía entre 15 % y 50 % en peso.

Polvos de sílice

Se puede hacer mención, como polvo de sílice, de:

- las microesferas porosas de sílice comercializadas con el nombre Silica Beads SB-700 por la empresa Mioshi o Sunsphere® H51 o Sunsphere® H33 por la empresa Asahi Glass;
- las microesferas de sílice amorfa recubiertas con polidimetilsiloxano comercializadas con el nombre SA Sunsphere® H33 y SA Sunsphere® H53 por la empresa Asahi Glass.

Polvos de (co)polímeros acrílicos, y sus derivados

Como polvos de (co)polímeros acrílicos, y en particular de (co)polímero de acrilato, se puede hacer mención de:

- los polvos de poli(metacrilato de metilo) polvos comercializados con el nombre Covabead® LH85 por la empresa Wackherr;
- los polvos de poli(metacrilato de metilo/dimetacrilato de etilenglicol) comercializados con el nombre Dow Corning 5640 Microsponge® Skin Oil Adsorber por la empresa Dow Corning o Ganzpearl® GMP-0820 por la empresa Ganz Chemical;
- los polvos de poli(metacrilato de alilo/dimetacrilato de etilenglicol) comercializados con el nombre Poly-Pore® L200 o Poly-Pore® E200 por la empresa Amcol Health and Beauty Solutions Inc.;
- los polvos de copolímero de dimetacrilato de etilenglicol/metacrilato de laurilo comercializados con el nombre Polytrap® 6603 por la empresa Dow Corning;
- los polvos de copolímero reticulado de acrilato/acrilato de etilhexilo comercializados con el nombre Techpolymer ACP-8C por la empresa Sekisui Plastics;
- las partículas huecas expandidas de (co)polímero de acrilonitrilo comercializadas con el nombre Expancel por la empresa Expancel;

y su(s) mezcla(s).

Los poli(metacrilatos de metilo) generalmente están en forma de partículas esféricas huecas o macizas de color blanco, cuyo tamaño medio numérico D50 que generalmente está en la escala de un micrómetro, en particular varía desde 5 hasta 20 micrómetros y generalmente varía desde 7 hasta 15 micrómetros.

La densidad de las partículas de poli(metacrilato de metilo) que se pueden usar según la invención puede variar desde 0,3 hasta 0,95, en particular desde 0,45 hasta 0,80 y más particularmente desde 0,5 hasta 0,75.

Como una representación no limitante de los poli(metacrilatos de metilo) adecuados para la invención, se puede hacer mención particularmente de las partículas de poli(metacrilato de metilo) comercializadas por la empresa Wackherr con el nombre Covabead LH 85 y las comercializadas por la empresa Nihon Junyaku con el nombre Jurymer MB1.

Las partículas huecas expandidas de (co)polímero de acrilonitrilo derivan entonces de al menos un polímero o copolímero de acrilonitrilo. Están hechas de cualquier polímero o copolímero de acrilonitrilo expandido que no sea tóxico ni irritante para la piel.

Estas partículas tienen ventajosamente forma esférica. La densidad de las partículas se elige en el intervalo desde 15 kg/m³ hasta 200 kg/m³, mejor todavía desde 30 kg/m³ hasta 120 kg/m³ e incluso mejor todavía desde 40 kg/m³ hasta 80 kg/m³. Para obtener esta baja densidad, se usan ventajosamente partículas de polímeros o copolímeros expandidos basados en acrilonitrilo y preferentemente en un monómero acrílico o de estireno y/o cloruro de vinilideno.

5 Es posible, por ejemplo, usar un copolímero que contiene: desde 0 % hasta 60 % de unidades derivadas de cloruro de vinilideno, desde 20 % hasta 90 % de unidades derivadas de acrilonitrilo y desde 0 % hasta 50 % de unidades derivadas de un monómero acrílico o de estireno, siendo la suma de los porcentajes (en peso) igual a 100. El monómero acrílico es, por ejemplo, un acrilato o metacrilato de metilo o etilo. El monómero de estireno es, por ejemplo, 1-metilestireno o estireno.

Preferentemente, las partículas usadas en la presente invención son partículas huecas de un copolímero expandido de cloruro de vinilideno y de acrilonitrilo, un copolímero expandido de cloruro de vinilideno, de acrilonitrilo y de metacrilato, o una mezcla de los mismos. Estas partículas pueden estar secas o hidratadas.

10 Las partículas de la invención se pueden obtener, por ejemplo, según los procesos de las patentes y solicitudes de patente EP-56219, EP-348372, EP-486080, EP-320473, EP-112807 y US-3615972.

La cavidad interna de las partículas contiene en principio un gas que puede ser aire, nitrógeno o un hidrocarburo, por ejemplo isobutano o isopentano, preferentemente isobutano.

Ventajosamente, las partículas de la invención tienen un tamaño de partículas que varía desde 1 μm hasta 80 μm , incluso mejor todavía que varía desde 10 μm hasta 50 μm e incluso mejor todavía desde 20 μm hasta 40 μm .

15 Las partículas que se pueden usar en la invención son, por ejemplo, las microesferas de terpolímero expandido de cloruro de vinilideno, de acrilonitrilo y de metacrilato, comercializadas con la marca Expancel por la empresa Expancel con las referencias 551 DE 40 (tamaño de partículas de aproximadamente 40 μm), 551 DE 20 (tamaño de partículas de aproximadamente 20 μm y densidad de aproximadamente 65 kg/m^3), 551 DE 12 (tamaño de partículas de aproximadamente 12 μm), 551 DE 80 (tamaño de partículas de aproximadamente 80 μm), 461 DE 50 (tamaño de partículas de aproximadamente 50 μm). También se puede hacer uso de las microesferas hechas del terpolímero expandido que tienen un tamaño de partículas de aproximadamente 18 μm y una densidad de aproximadamente 70 kg/m^3 , denominadas más adelante EL 23, o que tienen un tamaño de partículas de aproximadamente 34 μm y una densidad de aproximadamente 20 kg/m^3 , denominadas más adelante EL 43.

20

La fase pulverulenta también comprende ventajosamente cargas y agentes colorantes adicionales.

25 Las partículas huecas expandidas de (co)polímeros de acrilonitrilo se eligen preferentemente de un copolímero expandido de cloruro de vinilideno y de acrilonitrilo, un copolímero expandido de cloruro de vinilideno, de acrilonitrilo y de metacrilato, y una mezcla de los mismos.

Polvos de poliuretano

30 El polvo de poliuretano es ventajosamente un polvo de un copolímero de hexametildiisocianato y de trimetilol hexil lactona.

Ventajosamente, la composición según la invención contiene un polvo de poliuretano que no es formador de película, es decir, que no forma una película continua cuando se deposita sobre un soporte tal como la piel.

Dicho polvo de poliuretano se comercializa en particular con los nombres Plastic Powder D-400, Plastic Powder D-800 y Plastic Powder T-75 por la empresa Tshiki.

35 Otro polvo de poliuretano que se puede usar es el comercializado con el nombre Plastic Powder CS-400 por la empresa Tshiki.

Polvos de silicona

El (Los) polvo(s) de silicona se elige(n) ventajosamente de un polvo de polimetilsilsesquioxano, un polvo de elastómero de organopolisiloxano recubierto con resina de silicona y un polvo de partículas de organosilicona.

40 Polvo de polimetilsilsesquioxano

La composición según la invención comprende al menos una carga de silicona, y preferentemente esta carga de silicona es un polvo de polimetilsilsesquioxano.

45 La presencia de dicha carga hace posible mejorar especialmente la propiedad de desgaste, y en particular la solidez del color, del depósito sobre la piel o los labios hecho con la composición, sin pérdida de brillo. La composición según la invención también hace posible obtener un depósito que no es muy pegajoso o en absoluto pegajoso.

Como polvo de polimetilsilsesquioxano, se puede hacer uso del producto comercializado con el nombre Tospearl por la empresa Momentive Performance Materials, y en particular con la referencia Tospearl 145 A.

Polvo de elastómero de organopolisiloxano recubierto con resina de silicona

La composición según la invención comprende al menos un polvo de elastómero de organopolisiloxano recubierto con resina de silicona, en particular con resina de silsesquioxano, como se describe, por ejemplo, en la patente US 5 538 793, cuyo contenido de que se incorpora a modo de referencia.

- 5 Dichos polvos de elastómero se comercializan con los nombres KSP-100, KSP-101, KSP-102, KSP-103, KSP-104 y KSP-105 por la empresa Shin-Etsu, y tienen el nombre INCI: polímero reticulado de vinildimeticona/silsesquioxano de meticona.

Preferentemente, el polvo de elastómero de organopolisiloxano recubierto con resina de silicona es un compuesto que tiene el nombre INCI: polímero reticulado de vinildimeticona/silsesquioxano de meticona.

- 10 Los polvos de elastómero de silicona que se pueden mencionar incluyen los polvos comercializados con los nombres Trefil® Powder E-505C y Trefil® Powder E-506C por la empresa Dow Corning.

Partículas de organosilicona

- 15 Según una realización particular de la invención, se usan porciones de esfera hueca en forma de cuenco. Se pueden obtener como se describe en la solicitud de patente JP-2003 128 788; también se describen porciones de esfera hueca en forma de herradura en la solicitud de patente JP-A-2000-191789, o incluso en la solicitud de patente EP 1 579 841.

Como partículas cóncavas de porciones de esfera que se pueden usar según la invención, se puede hacer mención en particular de:

- 20 - partículas en forma de cuenco constituidas por la organosilicona reticulada TAK-110 (polímero reticulado de metilsilanol/silicato) de la empresa Takemoto Oil & Fat, de anchura 2,5 µm, altura 1,2 µm y espesor 150 nm (partículas comercializadas con el nombre NLK506 por la empresa Takemoto Oil & Fat);
- partículas en forma de cuenco constituidas por la organosilicona reticulada TAK-110 (polímero reticulado de metilsilanol/silicato) de la empresa Takemoto Oil & Fat, de anchura 2,5 µm, altura 1,5 µm y espesor 350 nm;
- 25 - partículas en forma de cuenco constituidas por la organosilicona reticulada TAK-110 (polímero reticulado de metilsilanol/silicato) de la empresa Takemoto Oil & Fat, de anchura 0,7 µm, altura 0,35 µm y espesor 100 nm;
- partículas en forma de cuenco constituidas por la organosilicona reticulada TAK-110 (polímero reticulado de metilsilanol/silicato) de la empresa Takemoto Oil & Fat, de anchura 7,5 µm, altura 3,5 µm y espesor 200 nm.

Polvos de poliamida

- 30 Preferentemente, las partículas de poliamida tienen un tamaño medio numérico que varía desde 50 nm hasta 350 micrómetros, mejor todavía entre 100 nm y 100 micrómetros e incluso más preferencialmente entre 0,5 y 100 micrómetros.

Las partículas de poliamida se eligen de partículas de Nylon 12.

También se puede hacer mención, como polvo de poliamida, de los polvos de nailon comercializados con el nombre Orgasol® 2002 EXS NAT COS por la empresa Arkema.

35 Partículas de perlita

- La perlita se obtiene generalmente de vidrio natural de origen volcánico, de color gris claro o negro brillante, resultante del rápido enfriamiento de la lava, y que está en forma de pequeñas partículas que se parecen a perla. Cuando se calienta por encima de 800 °C, la perlita tiene la característica particular de perder el agua que contiene y de adoptar una forma expandida porosa (que representa de cuatro a veinte veces su volumen inicial), que permite
- 40 que absorba grandes cantidades de líquido, en particular de aceite y agua. Entonces tiene un color blanco.

La perlita, que es de origen inorgánico, se extrae directamente de la tierra y luego se muele finamente para obtener un polvo blanco muy fino: polvo de perlita o partículas de perlita.

Las partículas de perlita son así partículas de materiales inorgánicos amorfos, que se expanden ventajosamente, derivadas de al menos una roca volcánica.

- 45 Estas partículas comprenden al menos dos elementos elegidos de silicio, aluminio y magnesio.

Más particularmente, estos materiales inorgánicos se obtienen por expansión térmica de una roca volcánica o "efusiva" que comprende desde 1 % hasta 10 % en peso de agua y preferentemente 1 % a 5 % en peso de agua y menos de 10 % en peso de roca cristalina con respecto al peso total de la composición de la roca y preferentemente seguido por trituración. La temperatura del proceso de expansión puede variar desde 700 hasta 1500 °C y

preferentemente desde 800 hasta 1100 °C. Se puede usar en particular el proceso de expansión descrito en la patente US 5 002 698.

5 Las rocas volcánicas o "efusivas" se producen generalmente por el rápido enfriamiento del magma líquido en contacto con aire o agua (fenómenos de extinción que da una roca hialina). Las rocas volcánicas que se pueden usar según la presente invención se eligen de las definidas según la clasificación de Streckeisen (1974). Entre estas rocas volcánicas, se puede hacer mención en particular de traquitas, latitas, andesitas, basaltos, riolitas y dacitas. Las riolitas y dacitas son particularmente adecuadas, e incluso más particularmente las riolitas.

Las partículas de perlita que se pueden usar según la invención son preferentemente aluminosilicatos de origen volcánico. Tienen ventajosamente la siguiente composición:

- 10 70,0-75,0 % en peso de sílice SiO₂
 12,0-15,0 % en peso de óxido de aluminio Al₂O₃
 3,0-5,0 % de óxido de sodio Na₂O
 3,0-5,0 % de óxido de potasio K₂O
 0,5-2 % de óxido de hierro Fe₂O₃ →
 15 0,2-0,7 % de óxido de magnesio MgO
 0,5-1,5 % de óxido de calcio CaO
 0,05-0,15 % de óxido de titanio TiO₂

20 En la implementación de la presente invención, la perlita se somete a una primera etapa de molienda para formar partículas de perlita, y se seca y luego se calibra. El producto obtenido, conocidos como mena de perlita, es de color gris y tiene un tamaño del orden de 100 µm. Entonces se expande la mena de perlita (1000 °C/2 segundos) para dar partículas más o menos blancas. Cuando la temperatura alcanza 850-900 °C, se evapora el agua atrapada en la estructura del material y provoca la expansión del material con respecto a su volumen original. Las partículas de perlita expandidas según la invención se pueden obtener por el proceso de expansión descrito en la patente US 5 002 698.

25 Preferentemente, las partículas de perlita usadas se muelen entonces en una segunda etapa de molienda con el fin de reducir adicionalmente el tamaño de las partículas de perlita usadas; en este caso, se denomina perlita molida expandida (EMP). Tienen preferentemente un tamaño de partículas definido por una mediana del diámetro D₅₀ que varía desde 0,5 hasta 50 µm y preferentemente desde 1 hasta 40 µm.

30 Preferencialmente, las partículas de perlita tiene una forma de plaqueta; por consiguiente, normalmente se denominan cargas laminares, a diferencia de las cargas esféricas, de forma globular.

Las partículas de perlita tienen ventajosamente un coeficiente de expansión de desde 2 hasta 70.

Preferencialmente, las partículas de perlita tienen una densidad sin compactar a 25 °C que varía desde 10 hasta 400 kg/m³ (norma DIN 53468) y preferentemente desde 10 hasta 300 kg/m³.

35 Según una realización particular de la invención, las partículas de perlita tienen un contenido de sílice superior o igual a 65 % en peso, con respecto al peso total de la composición del material. Según una realización particular de la invención, las partículas de perlita tienen un pH espontáneo, medido a 25 °C en una dispersión en agua a 10 % en peso, que varía desde 6 hasta 8.

40 Preferentemente, las partículas de perlita expandidas según la invención tienen una capacidad de absorción de agua, medida en el punto húmedo, que varía desde 200 % hasta 1500 % y preferentemente desde 250 % hasta 800 %.

Las partículas de perlita usadas según la invención están en particular comercialmente disponibles de la empresa World Minerals con el nombre comercial Perlite P1430, Perlite P2550, Perlite P2040 u OpTiMat™ 1430 OR o 2550 OR.

45 La(s) carga(s) esférica(s) que se puede(n) usar preferencialmente en las composiciones según la invención se elige(n) de polvos de (co)polímeros acrílicos, y sus derivados, en particular polvos de (co)polímero de acrilato, y sus derivados, polvos de sílicona, polvos de poliamida, y su(s) mezcla(s).

Cargas laminares

La fase pulverulenta comprende al menos una carga laminar.

La(s) carga(s) laminar(es) es (son) preferentemente inorgánica(s).

5 La(s) carga(s) laminar(es) que se puede(n) usar en las composiciones según la invención se elige(n) preferentemente de talco, mica natural o sintética, ciertas sílices, arcillas tales como silicato de magnesio y aluminio, siloxisilicato de trimetilo, caolín, bentona, carbonato cálcico e hidrogenocarbonato de magnesio, hidroxiapatita, nitruro de boro, fluoroflogopita, y sus mezclas.

Como representantes de dichas cargas usadas preferentemente en el contexto de la presente invención, se puede hacer mención en particular de talco, mica, fluoroflogopita y arcillas tales como silicato de magnesio y aluminio.

10 La(s) carga(s) laminar(es) está(n) ventajosamente presente(s) en una composición según la presente invención en un contenido total superior o igual a 1 % en peso, con respecto al peso total de la composición, por ejemplo entre 5 % y 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre 10 % y 60 % en peso y mejor todavía entre 20 % y 55 % en peso.

La(s) carga(s) laminar(es) y la fase pulverulenta están ventajosamente presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre la(s) carga(s) laminar(es) y la fase pulverulenta sea superior o igual a 0,01, preferentemente entre 0,015 y 0,99.

15 La(s) carga(s) laminar(es) y la fase aceitosa están ventajosamente presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre la(s) carga(s) laminar(es) y la fase aceitosa varíe desde 0,02 hasta 4, preferentemente desde 0,05 hasta 3,5 y más preferencialmente 0,1 a 1.

20 La(s) carga(s) laminar(es) y la fase grasa líquida están ventajosamente presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre la(s) carga(s) laminar(es) y el fase grasa líquida varíe desde 0,02 hasta 3,5, preferentemente desde 0,05 hasta 2,5 y más preferencialmente 0,1 a 1.

La(s) carga(s) esférica(s) y la(s) carga(s) laminar(es) están presentes en un contenido total superior o igual a 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición, por ejemplo entre 5 % y 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre 10 % y 60 % en peso, mejor todavía entre 20 % y 58 % en peso e incluso mejor todavía entre 40 % y 55 %.

25 **Agentes colorantes**

El agente colorante, o colorante, se elige preferentemente de pigmentos, nácares y partículas reflectantes, y sus mezclas.

Según una realización particular, una composición según la invención está libre de nácares.

Según una realización particular, una composición según la invención está libre de pigmentos.

30 Según una realización particular, una composición según la invención comprende al menos un nácar, estando el (los) nácar(es) presente(s) en un contenido en peso (total) más alto que el contenido (total) de pigmento(s).

Según una realización particular, una composición según la invención comprende al menos un pigmento.

35 Según una realización ventajosa, una composición según la invención comprende un contenido total de agente(s) colorante(s) superior o igual a 1 % en peso, en particular entre 2 % y 60 % en peso, con respecto al peso total de la composición, mejor todavía entre 3 % y 50 % e incluso mejor todavía entre 5 % y 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

El (los) agente(s) colorante(s) y la fase pulverulenta están ventajosamente presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) agente(s) colorante(s) y la fase pulverulenta varíe desde 0,015 hasta 0,5 y preferentemente desde 0,1 hasta 0,2.

40 El (los) agente(s) colorante(s) y la fase aceitosa están ventajosamente presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) agente(s) colorante(s) y la fase aceitosa varíe desde 0,01 hasta 0,6, mejor todavía desde 0,05 hasta 0,5 e incluso mejor todavía desde 0,1 hasta 0,4.

45 El (los) agente(s) colorante(s) y la fase grasa líquida están ventajosamente presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) agente(s) colorante(s) y la fase grasa líquida varíe desde 0,01 hasta 0,6, mejor todavía desde 0,05 hasta 0,5 e incluso mejor todavía desde 0,1 hasta 0,4.

Pigmentos

El término "pigmentos" se debe entender como que significa partículas inorgánicas u orgánicas blancas o coloreadas, de cualquier forma, que son insolubles en el medio fisiológico, y que pretenden colorear la composición.

Los pigmentos pueden ser blancos o coloreados, y inorgánicos y/u orgánicos.

Entre los pigmentos inorgánicos que se pueden mencionar están dióxido de titanio, opcionalmente tratado en la superficie, óxido de circonio u óxido de cerio, y también óxido de cinc, óxido de hierro (negro, amarillo o rojo) u óxido de cromo, violeta de manganeso, azul ultramarino, cromo hidratado y azul férrico, y polvos metálicos, por ejemplo polvo de aluminio y polvo de cobre.

5 Los pigmentos orgánicos se pueden elegir de los siguientes materiales, y sus mezclas:

- carmín de cochinilla,
- pigmentos orgánicos de colorantes azo, colorantes de antraquinona, colorantes indigoides, colorantes de xanteno, colorantes de pireno, colorantes de quinolina, colorantes de trifenilmetano o colorantes de fluorano.

10 Entre los pigmentos orgánicos, se puede hacer mención en particular de los pigmentos certificados D&C conocidos con los siguientes nombres: D&C Blue No. 4, D&C Brown No. 1, D&C Green No. 5, D&C Green No. 6, D&C Orange No. 4, D&C Orange No. 5, D&C Orange No. 10, D&C Orange No. 11, D&C Red No. 6, D&C Red No. 7, D&C Red No. 17, D&C Red No. 21, D&C Red No. 22, D&C Red No. 27, D&C Red No. 28, D&C Red No. 30, D&C Red No. 31, D&C Red No. 33, D&C Red No. 34, D&C Red No. 36, D&C Violet No. 2, D&C Yellow No. 7, D&C Yellow No. 8, D&C Yellow No. 10, D&C Yellow No. 11, FD&C Blue No. 1, FD&C Green No. 3, FD&C Red No. 40, FD&C Yellow No. 5,
15 FD&C Yellow No. 6.

Los materiales químicos correspondientes a cada uno de los colorantes orgánicos mencionados previamente se mencionan en la publicación "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", edición de 1997, páginas 371 a 386 y 524 a 528, publicado por The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, cuyo contenido se incorpora en la presente solicitud de patente como referencia.

20 Una composición según la invención puede comprender un contenido total de pigmento(s) superior o igual a 1 % en peso, con respecto al peso total de la composición, por ejemplo entre 2 % y 60 % en peso, con respecto al peso total de la composición, mejor todavía entre 3 % y 50 % e incluso mejor todavía entre 5 % y 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

25 El pigmento(s) y la fase pulverulenta están ventajosamente presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) pigmento(s) y la fase pulverulenta varíe desde 0,015 hasta 0,5 preferentemente desde 0,1 hasta 0,2.

El pigmento(s) y la fase aceitosa están ventajosamente presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) agente(s) colorante(s) y la fase aceitosa varíe desde 0,01 hasta 0,6, mejor todavía desde 0,05 hasta 0,5 e incluso mejor todavía desde 0,1 hasta 0,4.

30 El pigmento(s) y la fase grasa líquida están ventajosamente presentes en la composición en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) pigmento(s) y la fase grasa líquida varíe desde 0,01 hasta 0,6, mejor todavía desde 0,05 hasta 0,5 e incluso mejor todavía desde 0,1 hasta 0,4.

Nácares

35 El término "nácares" se debe entender como que significa partículas coloreadas de cualquier forma, que pueden ser o pueden no ser iridiscentes, en particular producidas por ciertos moluscos en su concha, o alternativamente sintetizados, y que tienen un efecto de color mediante interferencia óptica.

40 Los ejemplos de nácares que se pueden mencionar incluyen pigmentos nacarados tales como mica de titanio recubierta con un óxido de hierro, mica recubierta con oxiclورو de bismuto, mica de titanio recubierta con óxido de cromo, y pigmentos nacarados basados en oxiclورو de bismuto. También pueden ser partículas de mica en cuya superficie se superponen al menos dos capas sucesivas de óxidos metálicos y/o de colorantes orgánicos.

Los nácares pueden tener más particularmente un color o tono amarillo, rosa, rojo, bronce, anaranjado, marrón, oro y/o cobrizo.

45 Como ilustraciones de nácares que se pueden introducir en la composición, se puede hacer mención de los nácares de color oro comercializados en particular por la empresa Engelhard con el nombre Brilliant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) y Monarch gold 233X (Cloisonne); los nácares de bronce comercializados en particular por la empresa Merck con el nombre Bronze fine (17384) (Colorona) and Bronze (17353) (Colorona) y por la empresa Engelhard con el nombre Super bronze (Cloisonne); los nácares de naranja comercializados en particular por la empresa Engelhard con el nombre Orange 363C (Cloisonne) y Orange MCR 101 (Cosmica) y por la empresa Merck con el nombre Passion orange (Colorona) y Matte orange (17449)
50 (Microna); los nácares marrones comercializados en particular por la empresa Engelhard con el nombre Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) y Brown CL4509 (Chromalite); los nácares con un tono de cobre comercializados en particular por la empresa Engelhard con el nombre Copper 340A (Timica); los nácares con un tono rojo comercializados en particular por la empresa Merck con el nombre Sienna fine (17386) (Colorona); los nácares con un tono amarillo comercializados en particular por la empresa Engelhard con el nombre Yellow (4502) (Chromalite);

5 los nácares rojos con un tono de oro comercializados en particular por la empresa Engelhard con el nombre Sunstone G012 (Gemtone); los nácares rosas comercializados en particular por la empresa Engelhard con el nombre Tan opale G005 (Gemtone); los nácares negros con un tono de oro comercializados en particular por la empresa Engelhard con el nombre Nu antique bronze 240 AB (Timica), los nácares azules comercializados en particular por la empresa Merck con el nombre Matte blue (17433) (Microna), los nácares blancos con un tono plateado comercializados en particular por la empresa Merck con el nombre Xirona Silver, y los nácares rosáceos-anaranjados dorados-verdosos comercializados en particular por la empresa Merck con el nombre Indian summer (Xirona), y sus mezclas.

10 También se puede hacer mención, todavía como ejemplos de nácares, de partículas que comprenden un sustrato de borosilicato recubierto con óxido de titanio.

Las partículas que comprenden un sustrato de vidrio recubierto con óxido de titanio se comercializan en particular con el nombre Metashine MC1080RY por la empresa Toyal.

15 Finalmente, los ejemplos de nácares que también se pueden mencionar son hojuelas de poli(tereftalato de etileno), en particular las comercializadas por la empresa Meadowbrook Inventions con el nombre Silver 1P 0.004X0.004 (hojuelas plateadas).

Según una realización preferida, una composición según la invención comprende un contenido total de nácar(es) inferior o igual a 20 % en peso, preferentemente inferior o igual a 10 % en peso y más preferencialmente inferior o igual a 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición, o está incluso libre de nácar(es).

20 Dicha realización de una composición según la invención con un alto porcentaje de fase grasa líquida, que está provista de dicho bajo contenido de nácares, o incluso carece totalmente de los nácares, es la más difícil de implementar, puesto que el nácar contribuye generalmente a la textura de dicha composición absorbiendo parte de la fase grasa líquida.

Partículas reflectantes

25 El término "partículas reflectantes" indica partículas cuyo tamaño, estructura, en particular el espesor de la(s) capa(s) de las que están hechas, y su naturaleza física y química, y estado superficial, les permite reflejar luz incidente. Esta reflexión puede tener, si es apropiada, una intensidad suficiente para crear, en la superficie de la composición o mezcla, cuando esta última se aplica al soporte a maquillar, puntos resaltados visibles a simple vista, es decir, puntos más luminosos que contrastan con sus alrededores que parece que centellean.

30 Las partículas reflectantes se pueden seleccionar para no alterar significativamente el efecto de coloración generado por los agentes colorantes con los que se combinan, y más particularmente para optimizar este efecto en términos de rendimiento de color. Pueden tener más particularmente un color o tono amarillo, rosa, rojo, bronce, anaranjado, marrón, oro y/o cobrizo.

Estas partículas pueden presentar formas variadas y en particular pueden estar en forma de plaqueta o globular, en particular la forma esférica.

35 Las partículas reflectantes, sea cual sea su forma, pueden o pueden no presentar una estructura multicapa y, en el caso de una estructura multicapa, pueden presentar, por ejemplo, al menos una capa de espesor uniforme, en particular de un material reflectante.

Cuando las partículas reflectantes no presentan una estructura multicapa, pueden estar compuestas, por ejemplo, de óxidos metálicos, en particular de óxidos de titanio o de hierro obtenidos sintéticamente.

40 Cuando las partículas reflectantes presentan una estructura multicapa, pueden comprender, por ejemplo, un sustrato natural o sintético, en particular un sustrato sintético, al menos parcialmente recubierto con al menos una capa de un material reflectante, en particular de al menos un metal o material metálico. El sustrato se puede hacer de uno o más materiales orgánicos y/o inorgánicos.

45 Más particularmente, se puede elegir de vidrios, cerámicos, grafito, óxidos metálicos, alúminas, sílices, silicatos, en particular aluminosilicatos y borosilicatos, mica sintética y sus mezclas, no siendo esta lista limitante.

El material reflectante puede comprender una capa de metal o de un material metálico.

Las partículas reflectantes se describen en particular en los documentos JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 y JP-A-05017710.

50 Todavía como un ejemplo de partículas reflectantes que comprenden un sustrato inorgánico recubierto con una capa de metal, también se puede hacer mención de partículas que comprenden un sustrato de borosilicato recubierto con plata.

Las partículas que comprenden un sustrato de vidrio recubierto con plata, en forma de plaquetas, se comercializan con el nombre Microglass Metashine REFSX 2025 PS por la empresa Toyal. Las partículas que comprenden un sustrato de vidrio recubierto con aleación de níquel/cromo/molibdeno se comercializan con los nombres Crystal Star GF 550 y GF 2525 por esta misma empresa.

5 También se puede hacer uso de partículas que comprenden un sustrato metálico, tal como plata, aluminio, hierro, cromo, níquel, molibdeno, oro, cobre, cinc, estaño, magnesio, acero, bronce o titanio, estando dicho sustrato recubierto con al menos una capa de al menos un óxido metálico, tal como óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de hierro, óxido de cerio, óxido de cromo, óxidos de silicio y sus mezclas.

10 Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen el polvo de aluminio, polvo de bronce o polvo de cobre recubierto con SiO₂ comercializados con el nombre Visionaire por la empresa Eckart.

Según una realización preferida, una composición según la invención comprende un contenido total de partícula(s) reflectante(s) inferior o igual a 10 % en peso, preferentemente inferior a 2 % en peso, con respecto al peso total de la composición, o está incluso libre de partícula(s) reflectante(s).

15 Preferentemente, los agentes colorantes comprenden pigmentos inorgánicos tales como una mezcla de óxido de hierro y óxido de titanio.

Fase aceitosa

20 Una composición cosmética sólida según la invención comprende al menos una fase aceitosa presente en un contenido superior o igual a 20 % en peso, mejor todavía superior o igual a 25 % en peso, más preferentemente superior o igual a 28 % en peso, todavía más preferentemente superior o igual a 30 % en peso, ventajosamente en un contenido de entre 25 % y 50 % en peso y mejor todavía desde 28 % a 42 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Esta fase aceitosa sirve ventajosamente de aglutinante en dicha fase pulverulenta.

Una fase aceitosa comprende uno o más aceites.

25 Una fase aceitosa comprende preferentemente al menos un aceite no volátil, y preferentemente consiste en una mezcla de aceite(s) no volátil(es).

El término "aceite" pretende significar un compuesto no acuoso inmiscible con agua que es líquido a temperatura ambiente (25 °C) y a presión atmosférica (760 mmHg).

30 El término "aceite no volátil" se entiende que significa un aceite que queda sobre la piel o la fibra de queratina a temperatura y presión ambiente. Más específicamente, un aceite no volátil presenta una tasa de evaporación de estrictamente inferior a 0,01 mg/cm²/min.

Preferentemente, la fase aceitosa, y cuando presente el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película, forma(n) una fase grasa líquida de las composiciones según la invención.

La fase aceitosa según la invención comprende preferentemente al menos un aceite basado en hidrocarburo, preferentemente aceite no volátil basado en hidrocarburo.

35 La fase aceitosa según la invención comprende preferentemente al menos un aceite de silicona, preferentemente aceite de silicona no volátil.

La fase aceitosa según la invención comprende preferentemente al menos un aceite basado en hidrocarburo, preferentemente aceite no volátil basado en hidrocarburo, y al menos un aceite de silicona, preferentemente aceite de silicona no volátil.

40 El (Los) aceite(s) basado(s) en hidrocarburo, preferentemente aceite(s) no volátil(es) basado(s) en hidrocarburo, y el (los) aceite(s) de silicona, preferentemente aceite(s) de silicona no volátil(es), están presentes según un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) aceite(s) basado(s) en hidrocarburo, preferentemente el (los) aceite(s) no volátil(es) basado(s) en hidrocarburo, y el (los) aceite(s) de silicona, preferentemente el (los) aceite(s) de silicona no volátil(es), sea preferentemente superior o igual a 1, preferentemente superior o igual a 2, ventajosamente entre 1,2 y 10, mejor todavía entre 1,5 y 6, incluso mejor todavía entre 1,6 y 3 e incluso más preferencialmente entre 1,8 y 2,5.

Aceite no volátil basado en hidrocarburo

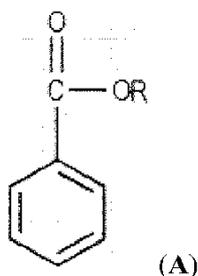
La fase aceitosa según la invención comprende ventajosamente uno o más aceites no volátiles basados en hidrocarburo elegidos de:

- 5 - aceites basados en hidrocarburo de origen vegetal, tales como ésteres de fitoestearilo, tales como oleato de fitoestearilo, isoestearato de fitoestearilo y glutamato de lauroilo/octildodecilo/fitoestearilo; triglicéridos formados de ésteres de ácidos grasos de glicerol, en particular cuyos ácidos grasos pueden tener longitudes de cadena que varían desde C₁₈ hasta C₃₆, siendo posiblemente estos aceites lineales o ramificados, y saturados o
- 10 insaturados; estos aceites pueden ser en particular triglicéridos heptanoicos u octanoicos, aceite de karité, aceite de alfalfa, aceite de semilla de dormidera, aceite de calabaza, aceite de mijo, aceite de cebada, aceite de quinoa, aceite de centeno, aceite de nuez de la India, aceite de flor de la pasión, manteca de karité, aceite de aloe vera, aceite de almendras dulces, aceite de hueso de melocotón, aceite de cacahuete, aceite de algán, aceite de aguacate, aceite de baobab, aceite de borraja, aceite de brócoli, aceite de caléndula, aceite de
- 15 camelina, aceite de zanahoria, aceite de alazor, aceite de cáñamo, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de coco, aceite de semilla de calabacín, aceite de germen de trigo, aceite de jojoba, aceite de lirio, aceite de macadamia, aceite de maíz, aceite de hierba de la pradera, aceite de hipérico, aceite de monoi, aceite de avellana, aceite de hueso de albaricoque, aceite de nuez, aceite de oliva, aceite de onagra, aceite de palma, aceite de semilla de grosella negra, aceite de semilla de kiwi, aceite de semilla de uva, aceite de pistacho, aceite de calabaza de invierno, aceite de calabaza, aceite de quinoa, aceite de rosa mosqueta, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de ricino y aceite de sandía, y sus mezclas, o alternativamente triglicéridos de ácidos caprílicos/cápricos, tales como, en particular, los comercializados por la empresa Stéarineries Dubois o, en particular, los comercializados con los nombres Miglyol 810®, 812® y 818® por la empresa Dynamit Nobel;
- 20 - éteres sintéticos que contiene de 10 a 40 átomos de carbono;
- ésteres sintéticos, por ejemplo aceites de la fórmula R₁COOR₂, en la que R₁ representa un residuo de al menos un ácido graso lineal o ramificado que comprende desde 1 hasta 40 átomos de carbono y R₂ representa una cadena basada en hidrocarburo, que está en particular ramificada, que contiene desde 1 hasta 40 átomos de
- 25 carbono, con la condición de que R₁ + R₂ sea superior o igual a 10. Los ésteres se pueden elegir en particular de ésteres de ácidos y alcoholes grasos, tales como, por ejemplo, octanoato de cetosteárico, ésteres de alcohol isopropílico, tales como miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, palmitato de etilo, palmitato de 2-etilhexilo, estearato de isopropilo, isoestearato de isopropilo, isoestearato de isoestearilo, estearato de octilo, estearoilsteárico de octildodecilo, ésteres hidroxilados, por ejemplo lactato de isoestearilo, hidroxisteárico de octilo, adipato de diisopropilo, heptanoatos, y en particular heptanoato de isoestearilo, octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alcohol o polialcohol, por ejemplo dioctanoato de propilenglicol, octanoato de cetilo, octanoato de
- 30 tridecilo, 4-diheptanoato de 2-etilhexilo, palmitato de 2-etilhexilo, benzoatos de alquilo, en particular benzoatos de alquilo C₁₂-C₁₅, diheptanoato de polietilenglicol, 2-dietilhexanoato de propilenglicol, y sus mezclas, laurato de hexilo, ésteres de ácido neopentanoico, por ejemplo neopentanoato de isodecilo, neopentanoato de isotridecilo, neopentanoato de isoestearilo, neopentanoato de octildodecilo, ésteres de ácido isononanoico, por ejemplo isononanoato de isononilo, isononanoato de isotridecilo, isononanoato de octilo, ésteres hidroxilados, por
- 35 ejemplo lactato de isoestearilo y malato de diisoestearilo;
- ésteres de poliol y ésteres de pentaeritritol, por ejemplo tetrahidroxisteárico/tetraisoestearato de dipentaeritritilo;
- ésteres de dímeros de diol y de dímeros de diácido;
- 40 - copolímeros de dímero de diol y de dímero de diácido y ésteres de los mismos, tales como copolímeros de dímero de diol de dilinoleilo/dímero dilinoleico, y ésteres de los mismos;
- copolímeros de polioles y de dímero de diácido, y ésteres de los mismos;
- alcoholes grasos que son líquidos a temperatura ambiente, con una cadena basada en carbono ramificada y/o
- 45 insaturada que contiene de 12 a 26 átomos de carbono, por ejemplo 2-octildodecanol, alcohol isoestearílico, alcohol oleico, 2-hexildecanol, 2-butiloctanol y 2-undecilpentadecanol;
- ácidos grasos C₁₂-C₂₂ superiores, tales como ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico, y sus mezclas;
- carbonatos de dialquilo, siendo las 2 cadenas de alquilo posiblemente idénticas o diferentes, tales como carbonato de dicaprilo;
- 50 - aceites con una masa molar de entre aproximadamente 400 y aproximadamente 10.000 g/mol, en particular aproximadamente 650 a aproximadamente 10.000 g/mol, en particular desde aproximadamente 750 hasta aproximadamente 7500 g/mol y más particularmente que varían desde aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 5000 g/mol; se puede hacer mención en particular, solos o como una mezcla, de (i) polímeros lipófilos tales como polibutilenos, poliisobutilenos, por ejemplo hidrogenados, polidecenos y polidecenos hidrogenados, copolímeros de vinilpirrolidona, tales como el copolímero de vinilpirrolidona/1-hexadeceno, y
- 55 copolímeros de polivinilpirrolidona (PVP), tales como los copolímeros de un alqueno C₂-C₃₀, tal como un alqueno C₃-C₂₂ y combinaciones de los mismos; (ii) ésteres lineales de ácidos grasos que contienen un número de carbonos total que varía desde 35 hasta 70, por ejemplo tetrapelargonato de pentaeritritilo; (iii) ésteres hidroxilados tales como triisoestearato de poli-2-glicerilo; (iv) ésteres aromáticos tales como trimelitato de

tridecilo; (v) ésteres de alcoholes grasos o de ácidos grasos C_{24} - C_{28} ramificados, tales como aquellos descritos en la patente US 6 491 927 y ésteres de pentaeritritol, y en particular citrato de triisoaraquidilo, tetraisononanoato de pentaeritritilo, triisoestearato de glicerilo, 2-trideciltetradecanoato de glicerilo, tetraisoestearato de pentaeritritilo, tetraisoestearato de poli(2-glicerilo) o 2-tetradeciltetradecanoato de pentaeritritilo; (vi) ésteres y poliésteres de dímero de diol, tales como ésteres de dímero de diol y de ácido graso, y ésteres de dímero de diol y de diácido.

Según una realización ventajosa, la fase aceitosa según la invención comprende al menos un aceite no volátil basado en hidrocarburo elegido de al menos un éster sintético elegido de aceites de la fórmula R_1COOR_2 en la que R_1 representa un residuo de al menos un ácido graso lineal o ramificado que comprende desde 1 hasta 40 átomos de carbono y R_2 representa una cadena basada en hidrocarburo que está en particular ramificada, que contiene desde 1 hasta 40 átomos de carbono, con la condición de que $R_1 + R_2$ sea superior o igual a 10. El contenido total de dicho(s) aceite(s) no volátil(es) basado(s) en hidrocarburo representa preferentemente desde 10 % hasta 40 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente desde 12 % hasta 35 % en peso y mejor todavía desde 15 % hasta 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Según una realización preferida, la fase aceitosa comprende preferentemente al menos un aceite no volátil basado en hidrocarburo elegido de los benzoatos de alquilo C_{12} - C_{15} de la siguiente fórmula (A):



en cuya fórmula (A) R es un grupo alquilo C_{12} - C_{15} .

Este aceite no volátil deriva de la esterificación de ácido benzoico con uno o más alcoholes C_{12} - C_{15} .

El (Los) benzoato(s) de alquilo C_{12} - C_{15} se puede(n) proporcionar en una composición según la invención, solos o, preferentemente, como una mezcla con uno o más aceites no volátiles basados en hidrocarburo o de silicona adicionales, y sus mezclas, más preferencialmente con al menos un aceite de silicona no volátil.

El contenido del (de los) aceite(s) no volátil(es) basado(s) en hidrocarburo, preferentemente de benzoatos de alquilo C_{12} - C_{15} , en dicha composición puede variar desde 10 % hasta 40 % en peso, en particular desde 15 % hasta 35 % en peso y mejor todavía desde 20 % hasta 30 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Aceites de silicona no volátiles

Según una realización preferida de la invención, la fase aceitosa según la invención comprende al menos un aceite de silicona no volátil.

Ventajosamente, la fase aceitosa según la invención comprende al menos un aceite no volátil basado en hidrocarburo elegido de al menos un éster sintético elegido de aceites de la fórmula R_1COOR_2 en la que R_1 representa un residuo de al menos un ácido graso lineal o ramificado que comprende desde 1 hasta 40 átomos de carbono y R_2 representa una cadena basada en hidrocarburo que está en particular ramificada, que contiene desde 1 hasta 40 átomos de carbono, con la condición de que $R_1 + R_2$ sea superior o igual a 10, como una mezcla con uno o más aceite(s) de silicona no volátil(es).

Preferencialmente, la fase aceitosa comprende al menos un aceite basado en hidrocarburo volátil, ventajosamente elegido de benzoatos de alquilo C_{12} - C_{15} , como una mezcla con uno o más aceites de silicona no volátiles.

El (Los) aceite(s) de silicona no volátil(es) que se puede(n) usar en la invención se puede(n) elegir de aceites de silicona con una viscosidad a 25 °C superior o igual a 8 centistokes (cSt) (8×10^{-6} m²/s) e inferior a 800.000 cSt, preferentemente entre 10 y 600.000 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 aceites, según si contienen o no fenilo. De otro modo, una composición según la invención comprende ventajosamente al menos un aceite de silicona no volátil elegido de aceites de silicona lineales y aceites de silicona de fenilo, y su(s) mezcla(s).

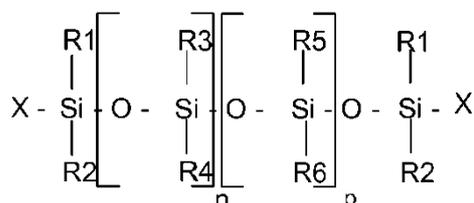
Los ejemplos representativos de estos aceites de silicona lineales no volátiles que se pueden mencionar incluyen polidimetilsiloxanos; alquildimeticonas; vinilmethylmeticonas; y también siliconas modificadas con grupos alifáticos opcionalmente fluorados, o con grupos funcionales tales como grupos hidroxilo,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

Como aceites de silicona no volátiles no de fenilo se puede hacer mención de:

- 5
- PDMSs que comprenden grupos alquilo o alcoxi, que son laterales y/o en los extremos de la cadena de silicona, conteniendo cada uno de estos grupos desde 2 hasta 24 átomos de carbono,
 - PDMSs que comprenden grupos alifáticos, o grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, tiol y/o amina,
 - polialquilmethylsiloxanos opcionalmente sustituidos con un grupo fluorado, tal como polimetiltrifluoropropildimetilsiloxanos,
- 10
- polialquilmethylsiloxanos sustituidos con grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, tiol y/o amina,
 - polisiloxanos modificados con ácidos grasos, alcoholes grasos o polioxialquilenos, y sus mezclas.

Según una realización particular, la fase aceitosa comprende al menos un aceite de silicona lineal no de fenilo.

El aceite de silicona lineal no de fenilo se puede elegir en particular de las siliconas de fórmula:



15 en la que:

R₁, R₂, R₅ y R₆ son, juntos o por separado, un radical alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono,

R₃ y R₄ son, juntos o por separado, un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, un radical vinilo, un radical amina o un radical hidroxilo,

20 X es un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, un radical hidroxilo o un radical amina,

siendo n y p números enteros elegidos para tener un fluido compuesto.

Como aceites de silicona no volátiles que se pueden usar según la invención, se puede hacer mención de aquellos para los que:

- 25
- los sustituyentes R₁ a R₆ y X representan un grupo metilo, y p y n son tales que la viscosidad es 500.000 cSt, tales como el producto comercializado con el nombre SE30 por la empresa General Electric, el producto comercializado con el nombre AK 500000 por la empresa Wacker, el producto comercializado con el nombre Mirasil DM 500 000 por la empresa Bluestar y el producto comercializado con el nombre Dow Corning 200 Fluid 500 000 cSt por la empresa Dow Corning,
- 30
- los sustituyentes R₁ a R₆ y X representan un grupo metilo, y p y n son tales que la viscosidad es 60.000 cSt, tales como el producto comercializado con el nombre Dow Corning 200 Fluid 60000 CS por la empresa Dow Corning y el producto comercializado con el nombre Wacker Belsil DM 60 000 por la empresa Wacker,
 - los sustituyentes R₁ a R₆ y X representan un grupo metilo, y p y n son tales que la viscosidad es 350 cSt, tal como el producto comercializado con el nombre Dow Corning 200 Fluid 350 CS por la empresa Dow Corning,
- 35
- los sustituyentes R₁ a R₆ representan un grupo metilo, el grupo X representa un grupo hidroxilo, y n y p son tales que la viscosidad es 700 cSt, tal como el producto comercializado con el nombre Baysilone Fluid T0.7 por la empresa Momentive.

Según una realización particular, la fase aceitosa comprende al menos un aceite lineal no volátil elegido de polidimetilsiloxanos y en particular aquellos con una viscosidad entre 10 y 20 cSt.

Según una variante de realización preferida, la fase aceitosa comprende al menos un aceite de silicona de fenilo.

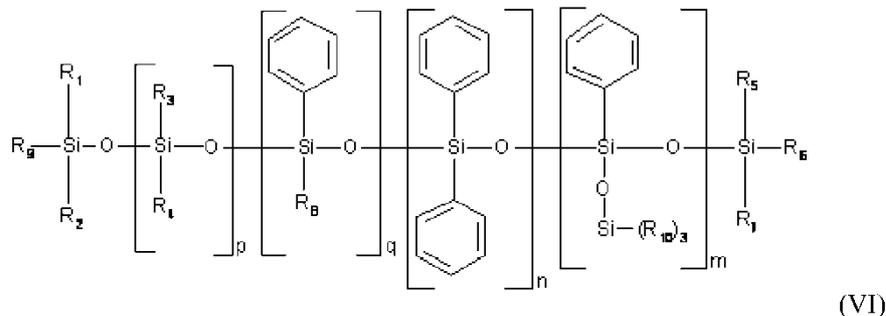
40 Los ejemplos representativos de estos aceites de silicona de fenilo no volátiles que se pueden mencionar incluyen:

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

Según una primera realización, y varía entre 1 y 1000. Se puede hacer uso, por ejemplo, de trimetilsiloxifenildimeticona, comercializada en particular con la referencia Belsil PDM 1000 comercializado por la empresa Wacker.

5 Según una segunda realización, y es igual a 0. Se puede hacer uso, por ejemplo, de feniltrimetilsiloxitrisiloxano, comercializado en particular con la referencia Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid;

- los aceites de silicona de fenilo correspondientes a la siguiente fórmula (VI), y sus mezclas:

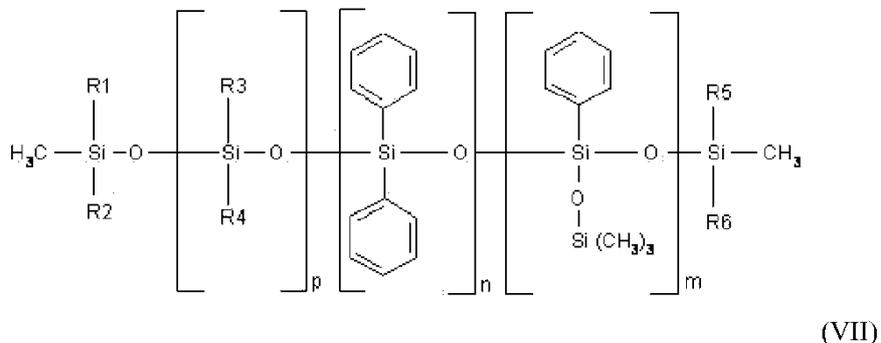


en cuya fórmula (VI):

- 10
- R₁ a R₁₀, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo C₁-C₃₀ saturado o insaturado, lineal, cíclico o ramificado,
 - 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.

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

15 - los aceites de silicona de fenilo correspondientes a la siguiente fórmula (VII), y sus mezclas:



en cuya fórmula (VII):

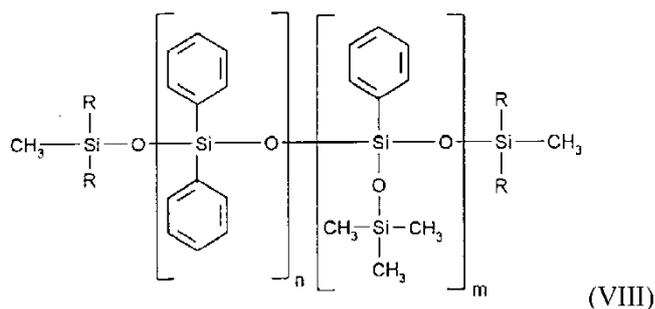
- 20
- R₁ a R₆, independientemente entre sí, son radicales basados en hidrocarburo C₁-C₃₀ saturado o insaturado, lineal, cíclico o ramificado,
 - m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m sea entre 1 y 100.

Preferentemente, R₁ a R₆, independientemente entre sí, representan un radical basado en hidrocarburo C₁-C₃₀ saturado, lineal o ramificado y en particular un radical basado en hidrocarburo C₁-C₁₂ y en particular un radical metilo, etilo, propilo o butilo.

25 R₁ a R₆ pueden ser en particular idénticos, y además, pueden ser un radical metilo.

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

- los aceites de silicona de fenilo correspondientes a la fórmula (VIII), y sus mezclas:



en cuya fórmula (VIII):

- R es un radical alquilo C₁-C₃₀, un radical arilo o un radical aralquilo,
- n es un número entero que varía desde 0 hasta 100, y
- 5 - m es un número entero que varía desde 0 hasta 100, con la condición de que la suma n+m varíe desde 1 hasta 100.

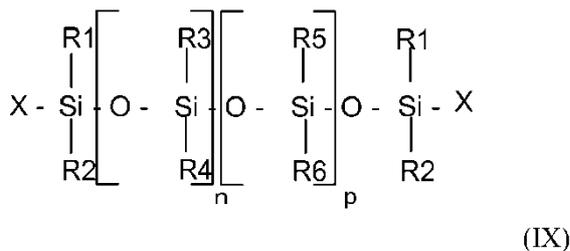
En particular, los radicales R de la fórmula (VIII) y R₁ a R₁₀ definidos previamente pueden representar cada uno un radical alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, en particular de C₂-C₂₀, en particular C₃-C₁₆ y más particularmente C₄-C₁₀, o un radical arilo C₆-C₁₄ monocíclico o policíclico y en particular C₁₀-C₁₃, o un radical aralquilo cuyos residuos arilo y alquilo son como se definen previamente.

Preferentemente, R de la fórmula (VIII) y R₁ a R₁₀ pueden representar cada uno un radical metilo, etilo, propilo, isopropilo, decilo, dodecilo u octadecilo, o alternativamente un radical fenilo, toliilo, bencilo o fenetilo.

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

Como aceite de silicona de fenilo de la fórmula (VIII), es en particular posible usar feniltrimeticonas tales como DC556 de Dow Corning (22,5 cSt), el aceite Silbione 70663V30 de Rhône-Poulenc (28 cSt) o difenildimeticonas tales como aceites Belsil, en particular 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;

- 20 - los aceites de silicona de fenilo correspondientes a la siguiente fórmula, y sus mezclas:



en cuya fórmula (IX):

- R₁, R₂, R₅ y R₆ son, juntos o por separado, un radical alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono,
- 25 R₃ y R₄ son, juntos o por separado, un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono o un radical arilo,
- X es un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, un radical hidroxilo o un radical vinilo,
- siendo n y p elegidos para dar al aceite un peso molecular medio ponderal inferior a 200.000 g/mol, preferentemente inferior a 150.000 g/mol y más preferentemente inferior a 100.000 g/mol.

30 Las siliconas de fenilo que son las más particularmente adecuadas para la invención son las correspondientes a la fórmula (II) y en particular a las fórmulas (III), (V) y (VIII) anteriormente en este documento.

Más particularmente, las siliconas de fenilo se eligen de feniltrimeticonas, fenildimeticonas, feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, difenildimeticonas, difenilmetilidifeniltrisiloxanos y 2-feniletiltrimetilsiloxisilicatos, y sus mezclas.

Preferentemente, el peso molecular medio ponderal del aceite de silicona de fenilo no volátil según la invención varía desde 500 hasta 10.000 g/mol.

5 Preferentemente, la fase aceitosa comprende al menos un aceite de silicona no volátil elegido de polidimetilsiloxanos, siliconas de fenilo de la fórmula (II), y en particular de las fórmulas (III), (V) y (VIII), en particular (V), y más particularmente un feniltrimetilsiloxitrisiloxano, y su(s) mezcla(s). Preferentemente, este (estos) aceite(s) tiene (tienen) una viscosidad entre 10 y 20 cSt.

10 Preferentemente, dicha fase aceitosa comprende al menos un aceite de silicona no volátil elegido de aceites de silicona no volátiles lineales o de fenilo, preferentemente de fenilo, representando el contenido total de dicho(s) aceite(s) de silicona no volátil(es) preferentemente desde 1 % hasta 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente desde 2 % hasta 15 % en peso y mejor todavía desde 4 % hasta 13 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

Aceite volátil

La fase aceitosa puede comprender opcionalmente al menos un aceite volátil.

15 El término "aceite volátil" pretende significar un aceite (o medio no acuoso) capaz de evaporarse 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. Más específicamente, un aceite volátil presenta una tasa de evaporación entre 0,01 y 200 mg/cm²/min, límites incluidos.

20 Para medir esta tasa de evaporación, se introducen 15 g de aceite o de mezcla de aceites a probar en una placa de cristalización con un diámetro de 7 cm situada en una balanza en una cámara grande de aproximadamente 0,3 m³ que está regulada en temperatura, a una temperatura de 25 °C, y regulada en higrometría, a una humedad relativa de 50 %. Se deja que el líquido se evapore libremente, sin agitarlo, mientras se proporciona ventilación por medio de un ventilador (Papst-Motoren, referencia 8550 N, que gira a 2700 revoluciones por minuto) situado en una posición vertical posición encima de la placa de cristalización que contiene dicho aceite o dicha mezcla, siendo las aspas dirigidas hacia la placa de cristalización y a una distancia de 20 cm con respecto a la parte inferior de la placa de cristalización. El peso de aceite que queda en la placa de cristalización se mide a intervalos regulares. Las tasas de evaporación se expresan en mg de aceite evaporado por unidad de área superficial (cm²) y por unidad de tiempo (minuto).

Este aceite volátil puede ser un aceite basado en hidrocarburo, aceite de silicona o fluoroaceite. Preferentemente es un aceite basado en hidrocarburo.

30 El término "aceite basado en hidrocarburo" pretende significar un aceite que contiene principalmente átomos de hidrógeno y de carbono.

35 El término "aceite de silicona" pretende significar un aceite que contiene al menos un átomo de silicio, y en particular que contiene grupos Si-O. Según una realización, dicha composición comprende menos de 10 % en peso de aceite(s) de silicona no volátil(es), con respecto al peso total de la composición, mejor todavía menos de 5 % en peso, o incluso está libre de aceite de silicona.

El término "fluoroaceite" pretende significar un aceite que comprende al menos un átomo de flúor.

Los aceites pueden comprender opcionalmente átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y/o fósforo, por ejemplo en forma de radicales hidroxilo o ácido.

40 Los aceites volátiles se pueden elegir de aceites basados en hidrocarburo que contienen desde 8 hasta 16 átomos de carbono, y en particular alcanos C₈-C₁₆ ramificados (también conocidos como isoparafinas), por ejemplo isododecano, isodecano e isohexadecano.

45 El aceite basado en hidrocarburo volátil también puede ser un alcano volátil lineal que comprende 7 a 17 átomos de carbono, en particular 9 a 15 átomos de carbono y más particularmente 11 a 13 átomos de carbono. Se puede hacer mención en particular de n-nonadecano, n-decano, n-undecano, n-dodecano, n-tridecano, n-tetradecano, n-pentadecano y n-hexadecano, y sus mezclas.

Preferentemente, la fase aceitosa está libre de aceite volátil. Dicha ausencia de aceite volátil hace posible, cuando corresponda, dispensar con un ensamblaje de acondicionamiento perfectamente hermético para dicha composición.

Disolvente volátil adicional

50 Se puede usar un disolvente volátil, o aceite volátil, como se describe previamente, para preparar la suspensión a formar. Este disolvente se describe como adicional puesto que no se pretende mantener en la composición cosmética, siendo simplemente usado durante al menos una etapa de fabricación de dicha composición.

Dicho disolvente volátil adicional se retira entonces ventajosamente de dicha composición por aspiración y/o calentamiento.

5 Dicho disolvente volátil adicional se elige preferentemente de aceites volátiles que se pueden elegir de aceites basados en hidrocarburo que contienen desde 8 hasta 16 átomos de carbono, y en particular alcanos C₈-C₁₆ ramificados (también conocidos como isoparafinas), por ejemplo isododecano, isodecano e isohexadecano.

Dicho disolvente volátil adicional se puede introducir según una relación tal que se añadan entre 20 g y 50 g de isododecano, por ejemplo, por 100 g de composición preparada.

POLÍMEROS HIDRÓFOS FORMADORES DE PELÍCULA

10 A efectos de la invención, el término "polímero" pretende significar un compuesto correspondiente a la repetición de una o más unidades (siendo estas unidades derivadas de compuestos conocidos como monómeros). Esta o estas unidad(es) se repiten al menos dos veces y preferentemente al menos 3 veces.

15 Para los fines de la presente invención, el término "polímero hidrófobo formador de película" está previsto para indicar un polímero formador de película que no tiene afinidad por el agua y, a este respecto, no se presta a sí mismo a una formulación en forma de un soluto en un medio acuoso. En particular, el término "polímero hidrófobo" pretende significar un polímero que tiene una solubilidad en agua a 25 °C inferior a 1 % en peso.

20 El término polímero "formador de película" pretende significar un polímero capaz de formar, por sí mismo o en presencia de un agente formador de película auxiliar, una película macroscópicamente continua sobre un soporte, en particular sobre materiales de queratina, y preferentemente una película cohesiva, y mejor todavía una película cuya cohesión y propiedades mecánicas sean tales que dicha película pueda ser aislable y manipulable en aislamiento, por ejemplo cuando dicha película se prepara vertiendo sobre una superficie no adherente, por ejemplo una superficie recubierta de teflón o recubierta de silicona.

En una realización preferida, el polímero hidrófobo formador de película es un polímero elegido del grupo que comprende:

- 25 - polímeros formadores de película que son solubles en un medio de disolvente orgánico, en particular polímeros liposolubles; esto significa que el polímero es soluble o miscible en el medio orgánico y formará una única fase homogénea cuando se incorpore en el medio,
- 30 - polímeros formadores de película que son dispersables en un medio de disolvente orgánico, que significa que el polímero forma una fase insoluble en el medio orgánico, siendo el polímero estable y/o compatible una vez se incorpora en este medio. En particular, dichos polímeros pueden estar en forma de dispersiones no acuosas de partículas de polímero, preferentemente dispersiones en aceites de silicona o aceites basados en hidrocarburo; en una realización, las dispersiones no acuosas de polímero comprenden partículas de polímero estabilizadas en su superficie con al menos un estabilizador; estas dispersiones no acuosas se denominan frecuentemente NADs;
- 35 - polímeros formadores de película en forma de dispersiones acuosas de partículas de polímero, que significa que el polímero forma una fase insoluble en agua, siendo el polímero estable y/o compatible una vez se incorpora en el agua, siendo las partículas de polímero posiblemente estabilizadas en su superficie con al menos un estabilizador. Estas partículas de polímero se denominan frecuentemente "redes cristalinas"; en este caso, la composición debe comprender una fase acuosa.

40 Como polímero hidrófobo formador de película, se puede hacer mención en particular de homopolímeros y copolímeros de un compuesto que comprende una unidad etilénica, polímeros y copolímeros acrílicos, poliuretanos, poliésteres, poliureas, polímeros basados en celulosa tales como nitrocelulosa, polímeros de silicona tales como resinas de silicona, silicona-poliámidas, polímeros con un esqueleto orgánico no de silicona injertado con monómeros que contienen un polisiloxano, polímeros y copolímeros de poliamida, poliisoprenos, copolímeros de bloque basados en hidrocarburo que comprenden al menos un bloque que comprende al menos un grupo estireno y al menos un bloque con al menos una olefina.

Preferentemente, el (los) polímero(s) formador(es) de película se elige(n) de copolímeros de bloque basados en hidrocarburo, que preferentemente son amorfos, que comprenden un bloque con al menos un grupo estireno y al menos un bloque con al menos una olefina.

50 Una composición cosmética según la invención comprende preferentemente un contenido (total) de polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película, preferentemente de copolímero(s) de bloque basado(s) en hidrocarburo, superior o igual a 0,1 % en peso, en particular superior o igual a 0,5 % en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre 0,8 % y 10 % en peso con respecto al peso total de la composición y mejor todavía entre 1 % y 8 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Ventajosamente, el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película y la fase grasa líquida están presentes en un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película y la fase aceitosa varíe desde 2/98 hasta 30/70, desde 5/95 hasta 20/80, desde 10/90 hasta 25/75.

5 Como polímeros hidrófobos formadores de película que son bastante particularmente adecuados para la invención, se hace mención ventajosamente de:

- polímeros de bloque de poliamida-silicona,
- polímeros de bloque etilénicos,
- polímeros de vinilo que comprenden al menos un derivado de dendrímero de carbosiloxano,
- copolímeros que comprenden grupos carboxilato y grupos polidimetilsiloxano,
- 10 - resinas de silicona (resina T, resina MQ),
- polímeros lipodispersables en forma de dispersiones no acuosas de partículas de polímero,
- copolímeros de bloque basados en hidrocarburo, que preferentemente son amorfos, que comprenden un bloque con al menos un grupo estireno y al menos un bloque con al menos una olefina,
- y sus mezclas.

15 **Resinas de silicona**

Según una variante de realización, una composición según la invención puede comprender, como polímero hidrófobo formador de película, al menos una resina de silicona.

20 Más generalmente, el término "resina" pretende significar un compuesto cuya estructura es tridimensional. Las "resinas de silicona" también se denominan "resinas de siloxano". Así, para los fines de la presente invención, un polidimetilsiloxano no es una resina de silicona.

La nomenclatura de las resinas de silicona (también conocidas como resinas de siloxano) se conoce con el nombre "MDTQ", siendo la resina descrita en función de las diversas unidades de monómero de siloxano que comprende, caracterizando cada una de las letras "MDTQ" un tipo de unidad.

25 La letra M representa la unidad monofuncional de la fórmula $R1R2R3SiO_{1/2}$, estando el átomo de silicio unido a solo un átomo de oxígeno en el polímero que comprende esta unidad.

La letra D significa una unidad difuncional $R1R2SiO_{2/2}$ en la que el átomo de silicio está unido a dos átomos de oxígeno.

La letra T representa una unidad trifuncional de la fórmula $R1SiO_{3/2}$.

30 Dichas resinas se describen, por ejemplo, en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley & Sons, New York, (1989), pp. 265-270, y documentos de patente 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 previamente, R, concretamente R1 y R2, representa un radical basado en hidrocarburo (en particular alquilo) que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o incluso un grupo hidroxilo.

35 Finalmente, la letra Q significa una unidad tetrafuncional $SiO_{4/2}$ en la que el átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno, que están ellos mismos unidos al resto del polímero.

Se pueden obtener diversas resinas de silicona con diferentes propiedades a partir de estas unidades diferentes, variando las propiedades de estos polímeros en función del tipo de monómero (o unidad), naturaleza y número de radical R, la longitud de la cadena de polímero, el grado de ramificación y el tamaño de las cadenas laterales.

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

Resinas MQ:

45 Como ejemplos de resinas de silicona de tipo MQ, se puede hacer mención de los alquilsiloxisilicatos de la fórmula $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$ (unidades MQ) en la que x e y son números enteros que varían desde 50 hasta 80, y tal que el grupo R1 represente un radical como se define previamente, y preferentemente es un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono o un grupo hidroxilo, preferentemente un grupo metilo.

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

Resinas T:

10 Los ejemplos de resinas de silicona de tipo T que se pueden mencionar incluyen los polisilsesquioxanos de la fórmula $(RSiO_{3/2})_x$ (unidades T) en la que x es mayor que 100 y tal que el grupo R sea un grupo alquilo que contenga desde 1 hasta 10 átomos de carbono, comprendiendo dichos polisilsesquioxanos también posiblemente grupos terminales Si-OH.

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

- por la empresa Wacker con la referencia resina MK, tal como Belsil PMS MK: polímero que comprende unidades repetidas de $CH_3SiO_{3/2}$ (unidades T), que también pueden comprender hasta 1 % en peso de unidades $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ (unidades D) y que tiene un peso molecular medio de aproximadamente 10.000 g/mol, o
- por la empresa Shin-Etsu con la referencia KR220L, que están compuestas de unidades T de la fórmula $CH_3SiO_{3/2}$ y tienen grupos terminales Si-OH (silanol), con la referencia KR242A, que comprenden 98 % de unidades T y 2 % de unidades D de dimetilo y tienen grupos terminales Si-OH, o alternativamente con la referencia KR251 que comprenden 88 % de unidades T y 12 % de unidades D de dimetilo y tienen grupos terminales Si-OH.

Resinas MQT:

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

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

La resina de MQ-T-propilo comprende preferentemente las unidades:

- (i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$
- (ii) $(R2_2SiO_{2/2})_b$
- (iii) $(R3SiO_{3/2})_c$ y
- (iv) $(SiO_{4/2})_d$

representando R1, R2 y R3 independientemente un radical basado en hidrocarburo (en particular alquilo) que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o incluso un grupo hidroxilo y preferentemente un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono o un grupo fenilo,

- 40 siendo a entre 0,05 y 0,5,
- siendo b entre cero y 0,3,
- siendo c superior a cero,
- siendo d entre 0,05 y 0,6,

siendo $a + b + c + d = 1$, y a, b, c y d fracciones molares,

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

Preferentemente, la resina de siloxano comprende las unidades:

- (i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$

(iii) $(R_3SiO_{3/2})_c$ y

(iv) $(SiO_{4/2})_d$

representando R1 y R3 independientemente un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono, siendo R1 preferentemente un grupo metilo y siendo R3 preferentemente un grupo propilo,

5 siendo a entre 0,05 y 0,5 y preferentemente entre 0,15 y 0,4,

siendo c superior a cero, preferentemente entre 0,15 y 0,4,

siendo d entre 0,05 y 0,6, preferentemente entre 0,2 y 0,6 o alternativamente entre 0,2 y 0,55,

siendo $a + b + c + d = 1$, y a, b, c y d fracciones molares,

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

10 Las resinas de siloxano que se pueden usar según la invención se pueden obtener mediante un proceso que comprende la reacción de:

A) una resina MQ que comprende al menos 80 % en moles de unidades $(R_1SiO_{1/2})_a$ y $(SiO_{4/2})_d$,

representando R1 un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,

15 siendo a y d superiores a cero,

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

y

B) una resina de T-propilo que comprende al menos 80 % en moles de unidades $(R_3SiO_{3/2})_c$,

representando R3 un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino,

20 siendo c superior a cero,

con la condición de que al menos 40 % en moles de los grupos R3 sean grupos propilo,

en las que la relación másica A/B es entre 95/5 y 15/85 y preferentemente la relación másica A/B es 30/70.

25 Ventajosamente, la relación másica A/B es entre 95/5 y 15/85. Preferentemente, la relación A/B es inferior o igual a 70/30. Estas relaciones preferidas han demostrado permitir depósitos cómodos debido a la ausencia de percolación de las partículas rígidas de resina MQ en el depósito.

Así, preferentemente, la resina de silicona se elige del grupo que comprende:

30 a) una resina de tipo MQ, elegida en particular de (i) alquilsiloxisilicatos, que pueden ser trimetilsiloxisilicatos, de la fórmula $[(R_1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$, en la que x e y son números enteros que varían desde 50 hasta 80, y tal que el grupo R1 represente un radical basado en hidrocarburo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo, y preferentemente es un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono, preferentemente un grupo metilo, y (ii) resinas de fenilalquilsiloxisilicato, tales como fenilpropildimetilsiloxisilicato, y/o

35 b) una resina de tipo T, elegida en particular de los polisilsesquioxanos de la fórmula $(RSiO_{3/2})_x$, en la que x es mayor que 100 y el grupo R es un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo, comprendiendo dichos polisilsesquioxanos también posiblemente grupos terminales Si-OH, y/o

c) una resina de tipo MQT, en particular de tipo MQT-propilo, que puede comprender unidades (i) $(R_1SiO_{1/2})_a$, (ii) $(R_2SiO_{2/2})_b$, (iii) $(R_3SiO_{3/2})_c$ y (iv) $(SiO_{4/2})_d$,

40 representando R1, R2 y R3 independientemente un radical basado en hidrocarburo, en particular alquilo, que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o incluso un grupo hidroxilo y preferentemente un radical alquilo que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono o un grupo fenilo,

siendo a entre 0,05 y 0,5,

siendo b entre cero y 0,3,

siendo c superior a cero,

siendo d entre 0,05 y 0,6,

siendo $a + b + c + d = 1$, y a, b, c y d fracciones molares,

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

5 **Polímeros lipodispersables formadores de película en forma de dispersiones no acuosas de partículas de polímero, también conocidos como NADs**

Según otra variante de realización, una composición según la invención puede comprender, como polímero hidrófobo formador de película, al menos un polímero elegido de polímeros lipodispersables formadores de película en forma de dispersiones no acuosas de partículas de polímero, también conocidos como NADs.

10 Las dispersiones no acuosas de polímero hidrófobo formador de película que se pueden usar incluyen dispersiones de partículas de un polímero etilénico injertado, preferentemente un polímero acrílico, en una fase aceitosa líquida:

- ya sea en forma de partículas de polímero etilénico dispersadas en ausencia de estabilizador adicional en la superficie de las partículas, como se describe en particular en el documento WO 04/055 081,

15 - o en forma de partículas estabilizadas en la superficie dispersadas en la fase grasa líquida. La dispersión de partículas estabilizadas en la superficie de polímero se puede fabricar como se describe en el documento EP-A-749 747. Las partículas de polímero pueden estar estabilizadas en la superficie por medio de un estabilizador que puede ser un polímero de bloque, un polímero injertado y/o un polímero al azar, solos o como una mezcla. Las dispersiones de polímero formador de película en la fase grasa líquida, en presencia de estabilizadores, se describen en particular en los documentos EP-A-748 746, EP-A-923 928 y EP-A-930.060, cuyo contenido se
20 incorpora a modo de referencia en la presente solicitud de patente.

Ventajosamente, se usan dispersiones de partículas de polímero etilénico dispersadas en ausencia de estabilizador adicional en la superficie de dichas partículas.

25 Los ejemplos de polímeros de tipo NAD que se pueden mencionar más particularmente incluyen dispersiones acrílicas en isododecano, por ejemplo Mexomer PAP® (copolímero acrílico como una dispersión en isododecano (25 %) con copolímero de pireno/isopreno) comercializado por la empresa Chimex.

Copolímero etilénico de bloque

30 Según una primera realización de la invención, el polímero hidrófobo formador de película es un copolímero etilénico de bloque, que contiene al menos un primer bloque con una temperatura de transición vítrea (T_g) superior o igual a 40 °C y que deriva totalmente o parcialmente de uno o más primeros monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tenga una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40 °C, y al menos un segundo bloque con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C y que deriva totalmente o parcialmente de uno o más segundos monómeros, que son tales que el homopolímero preparados a partir de estos monómeros tenga una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, estando dicho primer bloque y dicho segundo bloque conectados juntos mediante un segmento intermedio al azar que comprende al
35 menos uno de dichos primeros monómeros constituyentes del primer bloque y al menos uno de dichos segundos monómeros constituyentes del segundo bloque, y teniendo dicho copolímero de bloque un índice de polidispersidad I superior a 2.

El polímero de bloque usado según la invención comprende entonces al menos un primer bloque y al menos un segundo bloque.

40 El término "al menos un bloque" pretende significar uno o más bloques.

El término "polímero de bloque" pretende significar un polímero que comprende al menos 2 bloques distintos, preferentemente al menos 3 bloques distintos.

El término "polímero etilénico" pretende significar un polímero obtenido por polimerización de monómeros que comprenden una insaturación etilénica.

45 El polímero etilénico de bloque usado según la invención se prepara exclusivamente a partir de monómeros monofuncionales.

50 Esto significa que el polímero etilénico de bloque usado según la presente invención no contiene ningún monómero multifuncional, que haga posible romper la linealidad de un polímero para obtener un polímero ramificado o incluso reticulado, en función del contenido de monómero multifuncional. El polímero usado según la invención tampoco contiene ningún macromonómero (el término "macromonómero" pretende significar un monómero monofuncional que contiene un grupo lateral de naturaleza polimérica, y preferentemente que tiene un peso molecular superior a

500 g/mol, o alternativamente un polímero que comprende en solo uno de sus extremos un grupo terminal polimerizable (o etilénicamente insaturado)), que se usa en la preparación de un polímero injertado.

Se indica que, en el texto anteriormente en este documento y a continuación, los términos "primer" y "segundo" bloques no condicional de ningún modo el orden de dichos bloques en la estructura del polímero.

- 5 El primer bloque y el segundo bloque del polímero usados en la invención pueden ser ventajosamente mutuamente incompatibles.

10 El término "bloques mutuamente incompatibles" pretende significar que la mezcla constituida por un polímero correspondiente al primer bloque y de un polímero correspondiente al segundo bloque no es miscible en el disolvente de polimerización, predominante en peso, del polímero de bloque, a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica (10⁵ Pa), para un contenido de la mezcla de dichos polímeros superior o igual a 5 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de dichos polímeros y de dicho disolvente de polimerización, entendiéndose que:

- i) dichos polímeros están presentes en la mezcla en un contenido tal que la relación ponderal respectiva varíe desde 10/90 hasta 90/10, y que
- 15 ii) cada uno de los polímeros correspondientes al primer y segundo bloques tiene un peso molecular promedio (medio ponderal o medio numérico) igual al del polímero de bloque \pm 15 %.

En el caso de una mezcla de disolventes de polimerización, y en el supuesto caso de que dos o más disolventes estén presentes en proporciones en peso idénticas, dicha mezcla de polímeros es inmisible en al menos uno de ellos.

- 20 Obviamente, en el caso de una polimerización realizada en un único disolvente, este disolvente es el disolvente que está en mayor cantidad.

25 El polímero de bloque según la invención comprende al menos un primer bloque y al menos un segundo bloque que están conectados juntos mediante un segmento intermedio que comprende al menos un monómero constituyente del primer bloque y al menos un monómero constituyente del segundo bloque. El segmento intermedio (también conocido como el bloque intermedio) tiene una temperatura de transición vítrea T_g que está entre las temperaturas de transición vítrea del primer y segundo bloques.

El segmento intermedio es un bloque que comprende al menos un monómero constituyente del primer bloque y al menos un monómero constituyente del segundo bloque del polímero, que permite que se "compatibilicen" estos bloques.

- 30 Ventajosamente, el segmento intermedio que comprende al menos un monómero constituyente del primer bloque y al menos un monómero constituyente del segundo bloque del polímero es un polímero al azar.

Preferentemente, el bloque intermedio deriva esencialmente de monómeros constituyentes del primer bloque y del segundo bloque.

- 35 El término "esencialmente" pretende significar al menos 85 %, preferentemente al menos 90 %, mejor todavía 95 % e incluso mejor todavía 100 %.

El polímero de bloque según la invención es ventajosamente un polímero etilénico de bloque formador de película.

El término "polímero etilénico" pretende significar un polímero obtenido por polimerización de monómeros que comprenden una insaturación etilénica.

- 40 El término "polímero formador de película" pretende significar 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, en particular sobre materiales de queratina.

Preferencialmente, el polímero según la invención no comprende ningún átomo de silicio en su esqueleto. El término "esqueleto" pretende significar la cadena principal del polímero, a diferencia de las cadenas laterales colgantes.

- 45 Preferentemente, el polímero según la invención no es soluble en agua, es decir, el polímero no es soluble en agua o en una mezcla de agua y monoalcoholes inferiores lineales o ramificados que contienen desde 2 hasta 5 átomos de carbono, por ejemplo etanol, isopropanol o n-propanol, sin modificar el pH, a un contenido de materia seca de al menos 1 % en peso, a temperatura ambiente (25 °C).

Preferentemente, el polímero según la invención no es un elastómero.

El término "polímero no elastomérico" pretende significar un polímero que, cuando se somete a un esfuerzo previsto para estirarlo (por ejemplo, 30 % con respecto a su longitud inicial), no vuelve a una longitud sustancialmente idéntica a su longitud inicial cuando cesa el esfuerzo.

- 5 Más específicamente, el término "polímero no elastomérico" indica un polímero con una recuperación instantánea $R_i < 50 \%$ y una recuperación retardada $R_{2h} < 70 \%$ después de haberse sometido a un 30 % de alargamiento. Preferentemente, R_i es $< 30 \%$ y $R_{2h} < 50 \%$.

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

Se prepara una película de polímero vertiendo una disolución del polímero en un molde recubierto de teflón, seguido por secado durante 7 días en un entorno acondicionado a $23 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ y $50 \pm 10 \%$ de humedad relativa.

- 10 Así se obtiene una película de aproximadamente 100 μm de espesor, de la que se cortan especímenes rectangulares (por ejemplo, usando un punzón) de 15 mm de ancho y 80 mm de largo.

Esta muestra se somete a un esfuerzo de tracción usando una máquina comercializada con la referencia Zwick, a las mismas condiciones de temperatura y humedad que para el secado.

- 15 Se tira de los especímenes a una velocidad de 50 mm/min y la distancia entre las mordazas es 50 mm, que corresponde a la longitud inicial (l_0) del espécimen.

La recuperación instantánea R_i se determina del siguiente modo:

- se tira del espécimen 30 % ($\epsilon_{\text{máx}}$), es decir, aproximadamente 0,3 veces su longitud inicial (l_0)
 - se suelta el esfuerzo aplicando una velocidad de retorno igual a la velocidad de tracción, es decir, 50 mm/min, y se mide el alargamiento residual del espécimen como un porcentaje, después de volver a carga de esfuerzo cero (ϵ_i).
- 20

El porcentaje de recuperación instantánea (R_i) viene dado por la siguiente fórmula:

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

Para determinar la recuperación retardada, se mide el porcentaje de alargamiento residual del espécimen (ϵ_{2h}) después de 2 horas, 2 horas después de volver a carga de esfuerzo cero.

- 25 El porcentaje de recuperación retardada (R_{2h}) viene dado por la siguiente fórmula:

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

Simplemente como guía, un polímero según una realización de la invención tiene preferentemente una recuperación instantánea R_i de 10 % y una recuperación retardada R_{2h} de 30 %.

El índice de polidispersidad del polímero de la invención es mayor que 2.

- 30 Ventajosamente, el polímero de bloque usado en las composiciones según la invención tiene un índice de polidispersidad I superior a 2, por ejemplo que varía desde 2 hasta 9, preferentemente superior o igual a 2,5, por ejemplo que varía desde 2,5 hasta 8 y mejor todavía superior o igual a 2,8, y en particular que varía desde 2,8 hasta 6.

- 35 El índice de polidispersidad I del polímero es igual a la relación entre la masa media ponderada M_w y la masa media numérica M_n .

La masa molar media ponderada (M_w) y la masa molar media numérica (M_n) se determinan por cromatografía de líquidos por permeación de gel (disolvente THF, curva de calibración establecida con patrones de poliestireno lineal, detector refractométrico).

- 40 La masa media ponderada (M_w) del polímero según la invención es preferentemente inferior o igual a 300.000; varía, por ejemplo, desde 35.000 hasta 200.000 y mejor todavía desde 45.000 hasta 150.000 g/mol.

La masa media numérica (M_n) del polímero según la invención es preferentemente inferior o igual a 70.000; varía, por ejemplo, desde 10.000 hasta 60.000 y mejor todavía desde 12.000 hasta 50.000 g/mol.

- 45 Preferentemente, el índice de polidispersidad del polímero según la invención es mayor que 2, por ejemplo que varía desde 2 hasta 9, preferentemente superior o igual a 2,5, por ejemplo que varía desde 2,5 hasta 8, y mejor todavía superior o igual a 2,8, y en particular que varía desde 2,8 hasta 6.

Primer bloque con una Tg de superior o igual a 40 °C

El bloque con una Tg superior o igual a 40 °C tiene, por ejemplo, una Tg que varía desde 40 hasta 150 °C, preferentemente superior o igual a 50 °C, por ejemplo que varía desde 50 °C hasta 120 °C, y mejor todavía superior o igual a 60 °C, por ejemplo que varía desde 60 °C hasta 120 °C.

- 5 Las temperaturas de transición vítrea indicadas para el primer y segundo bloques pueden ser valores Tg teóricos determinados a partir de los valores Tg teóricos de los monómeros constituyentes de cada uno de los bloques, que se pueden encontrar en un manual de referencia tal como Polymer Handbook, 3ª Edición, 1989, John Wiley, según la siguiente relación, conocidos como la ley de Fox:

$$1/Tg = \sum (\omega_i / Tg_i), i$$

- 10 siendo ω_i la fracción en peso del monómero i en el bloque en consideración y siendo Tg_i la temperatura de transición vítrea del homopolímero del monómero i.

A menos que se indique lo contrario, los valores de Tg indicados para el primer y segundo bloques en la presente solicitud de patente son valores Tg teóricos.

- 15 La diferencia entre las temperaturas de transición vítrea del primer y segundo bloques es generalmente superior a 10 °C, preferentemente superior a 20 °C y mejor todavía superior a 30 °C.

En la presente invención, la expresión "entre ... y ..." está previsto para indicar un intervalo de valores para los que se excluyen los límites mencionados, y "desde ... hasta ..." y "que varía desde ... hasta ..." están previstos para indicar un intervalo de valores para los que los límites están incluidas.

El bloque con una Tg superior o igual a 40 °C puede ser un homopolímero o un copolímero.

- 20 El bloque con una Tg superior o igual a 40 °C puede derivar totalmente o parcialmente de uno o más monómeros que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tenga una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40 °C. Este bloque también se puede denominar un "bloque rígido".

- 25 En el caso en el que este bloque sea un homopolímero, deriva de monómeros que son tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tengan temperaturas de transición vítrea superiores o iguales a 40 °C. Este primer bloque puede ser un homopolímero que consiste en solo un tipo de monómero (para el que la Tg del homopolímero correspondiente sea superior o igual a 40 °C).

En el caso en el que el primer bloque sea un copolímero, puede derivar totalmente o parcialmente de uno o más monómeros, cuya naturaleza y concentración se eligen tal que la Tg del copolímero resultante sea superior o igual a 40 °C.

- 30 El copolímero puede comprender, por ejemplo:

- monómeros que son tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tengan valores Tg superiores o iguales a 40 °C, por ejemplo una Tg que varía desde 40 °C hasta 150 °C, preferentemente superior o igual a 50 °C, por ejemplo que varía desde 50 °C hasta 120 °C y mejor todavía superior o igual a 60 °C, por ejemplo que varía desde 60 °C hasta 120 °C, y

- 35 - monómeros que son tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tengan valores Tg inferiores a 40 °C, elegidos de los monómeros con una Tg de entre 20 °C y 40 °C y/o los monómeros con una Tg inferior o igual a 20 °C, por ejemplo una Tg que varía desde -100 °C hasta 20 °C, preferentemente inferior a 15 °C, en particular que varía desde -80 °C hasta 15 °C y mejor todavía inferior a 10 °C, por ejemplo que varía desde -50 °C hasta 0 °C, como se describe después.

- 40 Los primeros monómeros cuyos homopolímeros tienen una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40 °C se eligen, preferentemente, de los siguientes monómeros, también conocidos como los monómeros principales:

- los metacrilatos de la fórmula $CH_2 = C(CH_3)-COOR_1$

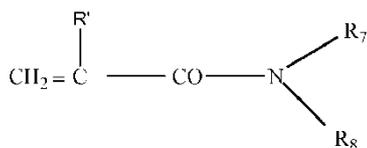
- en la que R₁ representa un grupo alquilo sin sustituir lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo o R₁ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, preferentemente un cicloalquilo C₈ a C₁₂, tal como metacrilato de isobornilo,

45

- los acrilatos de la fórmula $CH_2 = CH-COOR_2$

- en la que R₂ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂ tal como un grupo isobornilo o un grupo terc-butilo,

- las (met)acrilamidas de fórmula:



en la que R₇ y R₈, que pueden ser idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₁₂ lineal o ramificado tal como un grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, isooctilo o isononilo; o R₇ representa H y R₈ representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo,

5 y R' indica H o metilo. Los ejemplos de monómeros que se pueden mencionar incluyen N-butilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N,N-dibutilacrilamida, y sus mezclas.

El primer bloque se obtiene ventajosamente de al menos un monómero de acrilato de la fórmula CH₂=CH-COOR₂ y de al menos un monómero de metacrilato de la fórmula CH₂=C(CH₃)-COOR₂ en las que R₂ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, preferentemente un cicloalquilo C₈ a C₁₂, tal como isobornilo. Los monómeros y sus
10 proporciones se eligen preferentemente tal que la temperatura de transición vítrea del primer bloque sea superior o igual a 40 °C.

Según una realización, el primer bloque se obtiene a partir de:

- i) al menos un monómero de acrilato de la fórmula CH₂=CH-COOR₂ en la que R₂ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, preferentemente un grupo cicloalquilo C₈ a C₁₂, tal como isobornilo,
15 ii) y al menos un monómero de metacrilato de la fórmula CH₂=C(CH₃)-COOR'₂ en la que R'₂ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, preferentemente un grupo cicloalquilo C₈ a C₁₂, tal como isobornilo.

Según una realización, el primer bloque se obtiene de al menos un monómero de acrilato de la fórmula CH₂=CH-COOR₂ en la que R₂ representa un grupo cicloalquilo C₈ a C₁₂, tal como isobornilo, y de al menos un monómero de metacrilato de la fórmula CH₂=C(CH₃)-COOR'₂ en la que R'₂ representa un grupo cicloalquilo C₈ a C₁₂, tal como isobornilo.
20

Preferentemente, R₂ y R'₂ representan, independientemente o simultáneamente, un grupo isobornilo.

Preferentemente, el copolímero de bloque comprende desde 50 % hasta 80 % en peso de metacrilato/acrilato de isobornilo, desde 10 % hasta 30 % en peso de acrilato de isobutilo y desde 2 % hasta 10 % en peso de ácido acrílico.

25 El primer bloque se puede obtener exclusivamente de dicho monómero de acrilato y de dicho monómero de metacrilato.

El monómero de acrilato y el monómero de metacrilato están preferentemente en proporciones másicas de entre 30/70 y 70/30, preferentemente entre 40/60 y 60/40 y en particular del orden de 50/50.

30 La proporción del primer bloque varía ventajosamente desde 20 % hasta 90 % en peso del polímero, mejor todavía desde 30 % hasta 80 % e incluso mejor todavía desde 60 % hasta 80 %.

Según una realización, el primer bloque se obtiene por polimerización de metacrilato de isobornilo y acrilato de isobornilo.

Segundo bloque con una temperatura de transición vítrea inferior a 20 °C

35 El segundo bloque tiene ventajosamente una temperatura de transición vítrea T_g inferior o igual a 20 °C, por ejemplo tiene una T_g que varía desde -100 °C hasta 20 °C, preferentemente inferior o igual a 15 °C, en particular que varía desde -80 °C hasta 15 °C y mejor todavía inferior o igual a 10 °C, por ejemplo que varía desde -100 °C hasta 10 °C, en particular que varía desde -30 °C hasta 10 °C.

40 El segundo bloque deriva totalmente o parcialmente de uno o más segundos monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tenga una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C.

Este bloque también se puede denominar un "bloque flexible".

El monómero con una T_g inferior o igual a 20 °C (conocido como el segundo monómero) se elige preferentemente de los siguientes monómeros:

- 45 - los acrilatos de la fórmula CH₂=CHCOOR₃, representando R₃ un grupo alquilo C₁ a C₁₂ sin sustituir lineal o ramificado, con la excepción del grupo terc-butilo, en el que opcionalmente se insertan uno o más heteroátomos elegidos de O, N y S,

- los metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$, representando R_4 un grupo alquilo C_6 a C_{12} sin sustituir lineal o ramificado, en el que opcionalmente se insertan uno o más heteroátomos elegidos de O, N y S,
 - los ésteres vinílicos de la fórmula $\text{R}_5\text{-CO-O-CH=CH}_2$ en la que R_5 representa un grupo alquilo C_4 a C_{12} lineal o ramificado,
- 5
- éteres de alcohol vinílico y de un alcohol C_4 a C_{12} ,
 - N-alquil (C_4 a C_{12})acrilamidas, tales como N-octilacrilamida,
 - y sus mezclas.

Los monómeros preferidos con una T_g inferior o igual a 20°C son acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo o sus mezclas en todas las proporciones.

- 10 Cada uno del primer y segundo bloques puede contener en pequeña proporción al menos un monómero constituyente del otro bloque.

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

- 15 Cada uno del primer y/o segundo bloques puede comprender, además de los monómeros indicados anteriormente, uno o varios de otros monómeros conocidos como monómeros adicionales, que son diferentes de los monómeros principales mencionados anteriormente.

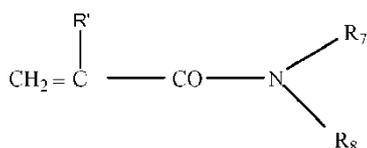
La naturaleza y la cantidad de este o estos monómero(s) adicional(es) se eligen tal que el bloque en el que están presentes tenga la temperatura de transición vítrea deseada.

Este monómero adicional se elige, por ejemplo, de:

- 20
- monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos un función amina terciaria, por ejemplo 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo y dimetilaminopropilmetacrilamida, y sus sales,
- 25
- los metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$, en la que R_6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, estando dicho grupo alquilo sustituido con uno o más sustituyentes elegido de grupos hidroxilo (por ejemplo, metacrilato de 2-hidroxipropilo y metacrilato de 2-hidroxietilo) y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F), tales como metacrilato de trifluoroetilo,
- 30
- los metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$, representando R_9 un grupo alquilo C_6 a C_{12} lineal o ramificado, en el que se insertan opcionalmente uno o más heteroátomos elegidos de O, N y S, estando dicho grupo alquilo sustituido con uno o más sustituyentes elegido de grupos hidroxilo y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F),
- 35
- los acrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$, representando R_{10} un grupo alquilo C_1 a C_{12} lineal o ramificado sustituido con uno o más sustituyentes elegidos de grupos hidroxilo y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F), tales como acrilato de 2-hidroxipropilo y acrilato de 2-hidroxietilo, o R_{10} representa un alquil C_1 a $\text{C}_{12}\text{-O-POE}$ (polioxietileno) con repetición de la unidad de oxietileno 5 a 10 veces, por ejemplo metoxi-POE, o R_{10} representa un grupo polioxietileno que comprende desde 5 hasta 10 unidades de óxido de etileno.

En particular, el primer bloque puede comprender como monómero adicional:

- ácido (met)acrílico, preferentemente ácido acrílico,
 - acrilato de terc-butilo,
- 40
- los metacrilatos de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, en la que R_1 representa un grupo alquilo sin sustituir lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo,
 - (met)acrilamidas de la fórmula:



en la que R₇ y R₈, que pueden ser idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₁₂ lineal o ramificado, tal como un grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, isooctilo o isononilo; o R₇ representa H y R₈ representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo,

5 y R' indica H o metilo. Los ejemplos de monómeros que se pueden mencionar incluyen N-butilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N,N-dibutilacrilamida,

- y sus mezclas.

El monómero adicional puede representar 0,5 % a 30 % en peso con respecto al peso del polímero. Según una realización, el polímero de la invención no contiene ningún monómero adicional.

10 Preferentemente, el polímero de la invención comprende al menos monómeros de acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo en el primer bloque y monómeros de acrilato de isobutilo y ácido acrílico en el segundo bloque.

Preferentemente, el polímero comprende al menos monómeros de acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo en proporción en peso equivalente en el primer bloque y monómeros de acrilato de isobutilo y ácido acrílico en el segundo bloque.

15 Preferentemente, el polímero comprende al menos monómeros de acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo en proporción en peso equivalente en el primer bloque, y monómeros de acrilato de isobutilo y ácido acrílico en el segundo bloque, representando el primer bloque 70 % en peso del polímero.

20 Preferentemente, el polímero comprende al menos monómeros de acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo en proporción en peso equivalente en el primer bloque y monómeros de acrilato de isobutilo y ácido acrílico en el segundo bloque. Preferentemente, el bloque con una T_g superior a 40 °C representa 70 % en peso del polímero, y el ácido acrílico representa 5 % en peso del polímero.

Según una realización, el primer bloque no comprende ningún monómero adicional.

Según una realización preferida, el segundo bloque comprende ácido acrílico como monómero adicional. En particular, el segundo bloque se obtiene ventajosamente a partir de un monómero de ácido acrílico y de al menos otro monómero con una T_g inferior o igual a 20 °C.

25 El copolímero de bloque puede comprender ventajosamente más de 2 % en peso de monómeros de ácido acrílico, y en particular desde 2 % hasta 15 % en peso, por ejemplo desde 3 % hasta 15 % en peso, en particular desde 4 % hasta 15 % en peso o incluso desde 4 % hasta 10 % en peso de monómeros de ácido acrílico, con respecto al peso total de dicho copolímero.

30 Los monómeros constituyentes del segundo bloque y sus proporciones se eligen tal que la temperatura de transición vítrea del segundo bloque sea inferior o igual a 20 °C.

Segmento intermedio

El segmento intermedio (también conocido como el bloque intermedio) conecta el primer bloque y el segundo bloque del polímero usado según la presente invención. El segmento intermedio resulta de la polimerización:

35 i) del (de los) primer(os) monómero(s), y opcionalmente del (de los) monómero(s) adicional(es), que siguen disponibles después de sus polimerización hasta un grado de conversión máximo de 90 % para formar el primer bloque,

ii) y del (de los) segundo(s) monómero(s), y opcionalmente del (de los) monómero(s) adicional(es), añadidos a la mezcla de reacción.

40 La formación del segundo bloque se inicia cuando los primeros monómeros ya no reaccionan o ya no se incorporan en el polímero cadena bien debido a que se han consumido todos o debido a que ya no se lo permite su reactividad.

Así, el segmento intermedio comprende los primeros monómeros disponibles, resultantes de un grado de conversión de estos primeros monómeros inferior o igual a 90 %, durante la introducción del (de los) segundo(s) monómero(s) durante la síntesis del polímero.

45 El segmento intermedio del polímero de bloque es un polímero al azar (que también se puede denominar un bloque al azar). Esto significa que comprende una distribución al azar del (de los) primer(os) monómero(s) y del (de los) segundo(s) monómero(s) y también del (de los) monómero(s) adicional(es) que pueden estar presentes.

Así, el segmento intermedio es un bloque al azar, como son el primer bloque y el segundo bloque si no son homopolímeros (es decir, si ambos se forman a partir de al menos dos monómeros diferentes).

Proceso de preparación del copolímero

El copolímero etilénico de bloque según la invención se prepara por polimerización por radicales libres, según las técnicas que se conocen bien para este tipo de polimerización.

5 La polimerización por radicales libres se realiza en presencia de un iniciador cuya naturaleza se adapta, en una manera conocida, en función de la temperatura de polimerización deseada y del disolvente de polimerización. En particular, el iniciador se puede elegir de iniciadores que llevan una función peróxido, pares de oxidación-reducción y otros iniciadores de la polimerización por radicales libres conocidos por los expertos en la técnica.

En particular, los ejemplos de iniciadores que llevan una función peróxido que se pueden mencionar incluyen:

- 10 a. peroxiésteres tales como peroxiacetato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (Trigonox 21S de Akzo Nobel) o 2,5-bis (2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 141 de Akzo Nobel);
- b. peroxidicarbonatos tales como peroxidicarbonato de diisopropilo;
- c. peroxicetonas tales como peróxido de metiletilcetona;
- d. hidroperóxidos tales como disolución acuosa de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) o hidroperóxido de terc-butilo;
- 15 e. peróxidos de diacilo tales como peróxido de acetilo o peróxido de benzoilo;
- f. peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-terc-butilo;
- g. peróxidos inorgánicos tales como peroxodisulfato de potasio (K₂S₂O₈).

Como iniciador en forma de un par de oxidación-reducción, se puede hacer mención del par tiosulfato de potasio + peroxodisulfato de potasio, por ejemplo.

20 Según una realización preferida, el iniciador se elige de peróxidos orgánicos que comprenden desde 8 hasta 30 átomos de carbono. Preferentemente, el iniciador usado es 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano comercializado con la referencia Trigonox® 141 por la empresa Akzo Nobel.

25 El copolímero de bloque usado según la invención se prepara por polimerización por radicales libres y no por polimerización controlada o viva. En particular, la polimerización del copolímero etilénico de bloque se realiza en ausencia de agentes de control, y en particular en ausencia de agentes de control convencionalmente usado en procesos de polimerización viva o controlada, tales como nitróxidos, alcoxiaminas, ditioésteres, ditiocarbamatos, ditiocarbonatos o xantatos, tritiocarbonatos o catalizadores basados en cobre, por ejemplo.

30 Como se ha mencionado previamente, el segmento intermedio es un bloque al azar, ya que son el primer bloque y el segundo bloque si no son homopolímeros (es decir, si se forman ambos a partir de al menos dos monómeros diferentes).

El copolímero de bloque se puede preparar por polimerización por radicales libres, y en particular por un proceso que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un disolvente de polimerización, un iniciador, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40 °C, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, según la siguiente secuencia:

- 35 - se vierten en el reactor algo del disolvente de polimerización y opcionalmente algo del iniciador y de los monómeros para la primera adición, y se calienta la mezcla hasta una temperatura de reacción entre 60 °C y 120 °C,
- entonces se vierten dicho al menos un primer monómero con una T_g superior o igual a 40 °C y opcionalmente algo del iniciador, en una primera adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T correspondiente a un grado máximo de conversión de dichos monómeros de 90 %, 40
- entonces se vierten en el reactor el iniciador de la polimerización adicional y dicho al menos un segundo monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, en una segunda adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T' después del cual el grado de conversión de dichos monómeros alcanza una meseta,
- 45 - se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

Preferentemente, el copolímero se puede preparar por polimerización por radicales libres, en particular por un proceso que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un disolvente de polimerización, un iniciador, un monómero de ácido acrílico, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, al menos un monómero de acrilato de la fórmula CH₂=CH-COOR₂ en la que R₂ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂ y al

menos un monómero de metacrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ en la que R'_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , según la siguiente secuencia de etapas:

- 5 - se vierten en el reactor algo del disolvente de polimerización y opcionalmente algo del iniciador y de los monómeros para la primera adición, y la mezcla se calienta hasta una temperatura de reacción entre 60 °C y 120 °C,
- entonces se vierten dicho al menos un monómero de acrilato de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ y dicho al menos un monómero de metacrilato de la fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$, como monómeros con una T_g superior o igual a 40 °C, y opcionalmente algo del iniciador, en una primer adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T correspondiente a un grado máximo de conversión de dichos monómeros de 90 %,
- 10 - entonces se vierten en el reactor el iniciador de la polimerización adicional, el monómero de ácido acrílico y dicho al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, en una segunda adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T' después del cual el grado de conversión de dichos monómeros alcanza una meseta,
- se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

15 El término "disolvente de polimerización" pretende significar un disolvente o una mezcla de disolventes. En particular, como disolventes de polimerización que se pueden usar, se puede hacer mención de:

- cetonas que son líquidas a temperatura ambiente, tales como metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, isoforona, ciclohexanona o acetona;
- 20 - éteres de propilenglicol que son líquidos a temperatura ambiente, tales como monometil éter de propilenglicol, acetato de monometil éter de propilenglicol o n-butil monoéter de dipropilenglicol;
- ésteres de cadena corta (que contienen desde 3 hasta 8 átomos de carbono en total), tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de n-butilo o acetato de isopentilo;
- éteres que son líquidos a temperatura ambiente, tales como dietil éter, dimetil éter o diclorodietil éter;
- 25 - alcanos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como decano, heptano, dodecano, isododecano, ciclohexano e isohehexadecano.
- compuestos cíclicos aromáticos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como tolueno y xileno; aldehídos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como benzaldehído y acetaldehído, y sus mezclas.

Convencionalmente, el disolvente de polimerización es aceite volátil con un punto de inflamación inferior a 80 °C. El punto de inflamación se mide en particular según la norma ISO 3679.

30 El disolvente de polimerización se puede elegir en particular de acetato de etilo, acetato de butilo, alcoholes tales como isopropanol o etanol, y alcanos alifáticos tales como isododecano, y sus mezclas. Preferentemente, el disolvente de polimerización es una mezcla de acetato de butilo e isopropanol o isododecano.

35 Según otra realización, el copolímero se puede preparar por polimerización por radicales libres según un proceso de preparación que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un disolvente de polimerización, un iniciador, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C y al menos un monómero con una T_g superior o igual a 40 °C, según la siguiente secuencia de etapas:

- se vierten en el reactor algo del disolvente de polimerización y opcionalmente algo del iniciador y de los monómeros para la primera adición, y se calienta la mezcla hasta una temperatura de reacción entre 60 °C y 120 °C,
- 40 - entonces se vierten dicho al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C y opcionalmente algo del iniciador, en una primera adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T correspondientes a un grado máximo de conversión de dichos monómeros de 90 %,
- entonces se vierten en el reactor el iniciador de la polimerización adicional y dicho al menos un monómero con una T_g superior o igual a 40 °C, en una segunda adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T' después del cual el grado de conversión de dichos monómeros alcanza una meseta,
- 45 - se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

50 Según una realización preferida, el copolímero se puede preparar por polimerización por radicales libres según un proceso de preparación que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un disolvente de polimerización, un iniciador, un monómero de ácido acrílico, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C, al menos un monómero con una T_g superior o igual a 40 °C, y en particular, como monómeros con una T_g

superior o igual a 40 °C, al menos un monómero de acrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ en la que R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} y al menos un monómero de metacrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ en la que R'_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , según la siguiente secuencia de etapas:

- 5 - se vierten en el reactor algo del disolvente de polimerización y opcionalmente algo del iniciador y de los monómeros para la primera adición, y se calienta la mezcla hasta una temperatura de reacción entre 60 °C y 120 °C,
- 10 - entonces se vierten el monómero de ácido acrílico y dicho al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20 °C y opcionalmente algo del iniciador, en una primera adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T correspondientes a un grado máximo de conversión de dichos monómeros de 90 %,
- 15 - entonces se vierten en el reactor el iniciador de la polimerización adicional, dicho al menos un monómero de acrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ y dicho al menos un monómero de metacrilato de la fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$, como monómero con una Tg superior o igual a 40 °C, en una segunda adición, y se deja reaccionar la mezcla durante un tiempo T' después del cual el grado de conversión de dichos monómeros alcanza una meseta,
- se enfría la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

La temperatura de polimerización es preferentemente aproximadamente 90 °C.

El tiempo de reacción después de la segunda adición es preferentemente entre 3 y 6 horas.

- 20 Preferentemente, el copolímero etilénico de bloque está presente en la composición en un contenido de materia seca que varía desde 0,1 % hasta 60 %, mejor todavía desde 0,5 % hasta 50 %, mejor todavía desde 1 % hasta 30 % e incluso mejor todavía desde 1 % hasta 40 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Destilación del disolvente de síntesis

- 25 Es posible realizar una etapa de retirada total o parcial de dicho aceite volátil o disolvente (convencionalmente isododecano). Esto se realiza entonces en particular mediante destilación, opcionalmente a vacío, y adición opcional de aceite de éster basado en hidrocarburo no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/mol, tal como neopentanoato de octildodecilo (en particular neopentanoato de 2-octildodecilo).

Esta etapa se realiza a temperatura elevada y opcionalmente a vacío para separar por destilación una cantidad máxima de disolvente de síntesis volátil, y se conoce por expertos en la técnica.

30 **Polímero de bloque de poliamida-silicona**

Según otra variante de realización, una composición según la invención comprende, como polímero hidrófobo formador de película, al menos un polímero de bloque de poliamida-silicona, también conocido como una silicona-poliámida.

- 35 Las silicona-poliámidas son preferentemente sólidas a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica (760 mmHg).

A efectos de la invención, el término "polímero" pretende significar un compuesto que contiene al menos 2 unidades repetidas, preferentemente al menos 3 unidades repetidas e incluso mejor todavía 10 unidades repetidas.

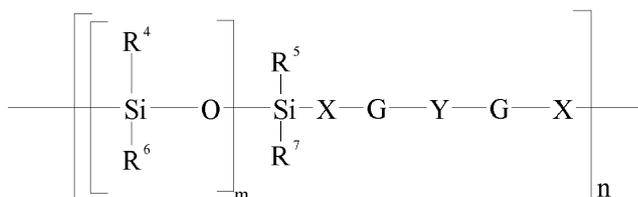
- 40 La silicona-poliámidas de la composición de la invención pueden ser polímeros del tipo poliorganosiloxano, por ejemplo los descritos en los documentos US-A-5 874 069, US-A-5 919 441, US-A-6 051 216 y US-A-5 981 680. Según la invención, los polímeros de silicona pueden pertenecer a las dos siguientes familias:

(1) poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos amida, estando estos dos grupos localizados en la cadena de polímero, y/o

(2) poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos amida, estando estos dos grupos localizados en injertos o ramificaciones.

- 45 Según una primera variante, los polímeros de silicona son poliorganosiloxanos como se han definido anteriormente y en los que las unidades capaces de establecer las interacciones de hidrógeno se localizan en la cadena de polímero.

Los polímeros de silicona pueden ser más particularmente polímeros que comprenden al menos una unidad correspondiente a la fórmula general I:



(I)

en la que:

R^4 , R^5 , R^6 y R^7 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo elegido de:

5 grupos basados en hidrocarburo C_1 a C_{40} lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, que posiblemente contienen en su cadena uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno, y que posiblemente están parcialmente o totalmente sustituidos con átomos de flúor,

grupos arilo C_6 a C_{10} , opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo C_1 a C_4 ,

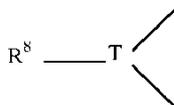
cadena de poliorganosiloxano que posiblemente contienen uno o más átomos de oxígeno, azufre y/o nitrógeno,

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

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

15

Y representa un grupo correspondiente a la fórmula:

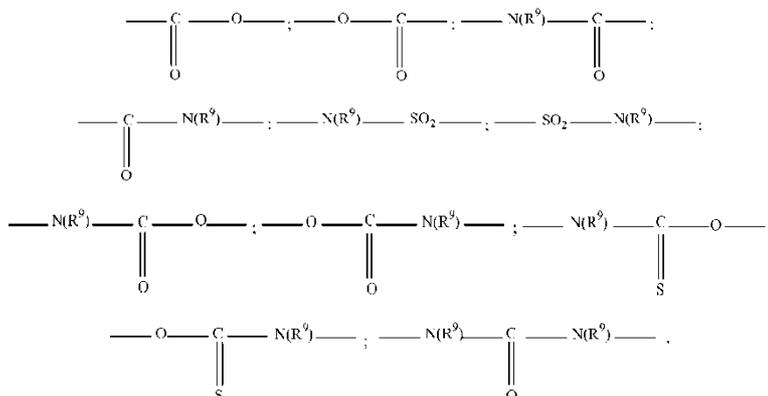


en la que:

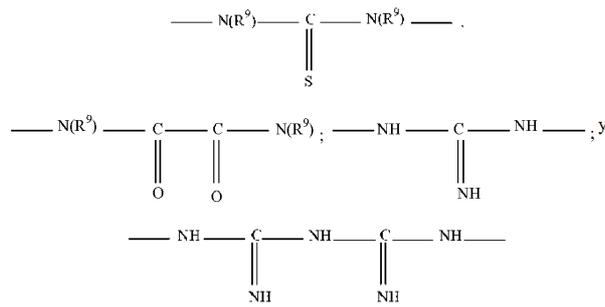
20 T representa un grupo basado en hidrocarburo C_3 a C_{24} trivalente o tetravalente, lineal o ramificado, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido con una cadena de poliorganosiloxano, y que posiblemente contiene uno o más átomos elegidos de O, N y S, o T representa un átomo trivalente elegido de N, P y Al, y

25 R^8 representa un grupo alquilo C_1 - C_{50} lineal o ramificado o una cadena de poliorganosiloxano, que posiblemente comprende uno o más grupos éster, amida, uretano, tiocarbamato, urea, tiourea y/o sulfonamida, que posiblemente se puede unir a otra cadena del polímero,

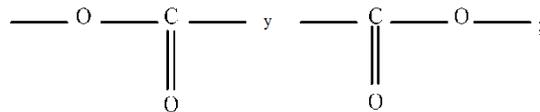
los grupos G, que pueden ser idénticos o diferentes, representan grupos divalentes elegidos de:



30



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



10 n es un número entero que varía desde 2 hasta 500 y preferentemente desde 2 hasta 200, y m es un número entero que varía desde 1 hasta 1000, preferentemente desde 1 hasta 700 e incluso mejor todavía desde 6 hasta 200.

Según la invención, 80 % de los grupos R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ del polímero se eligen preferentemente de grupos metilo, etilo, fenilo y 3,3,3-trifluoropropilo.

15 Según la invención, Y puede representar diversos grupos divalentes, que opcionalmente comprenden, además, una o dos valencias libres para establecer enlaces con otras unidades del polímero o copolímero. Preferentemente, Y representa un grupo elegido de:

grupos alquileno C₁ a C₂₀ lineales, preferentemente C₁ a C₁₀,

grupos alquileno C₃₀ a C₅₆ ramificados que posiblemente comprenden anillos e insaturaciones sin conjugar,

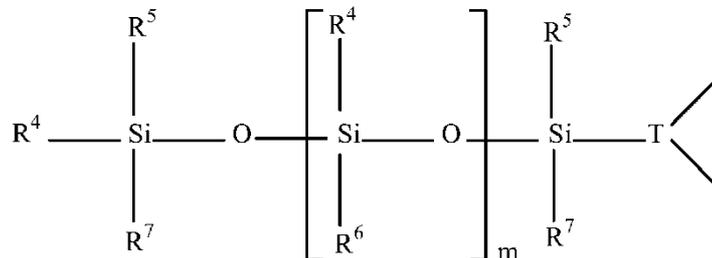
grupos cicloalquileno C₅-C₆,

grupos fenileno opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo C₁ a C₄₀,

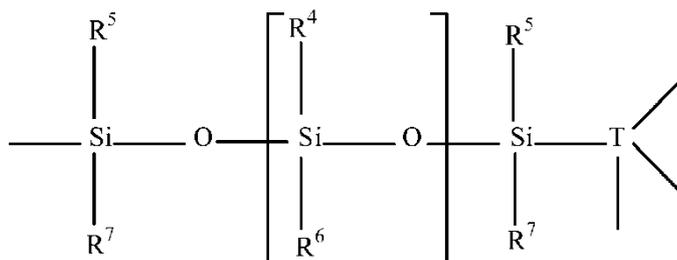
20 grupos alquileno C₁ a C₂₀ que comprenden desde 1 hasta 5 grupos amida,

grupos alquileno C₁ a C₂₀ que comprenden uno o más sustituyentes elegidos de grupos hidroxilo, cicloalcano C₃ a C₈, hidroxialquilo C₁ a C₃ y alquil C₁ a C₆-amina,

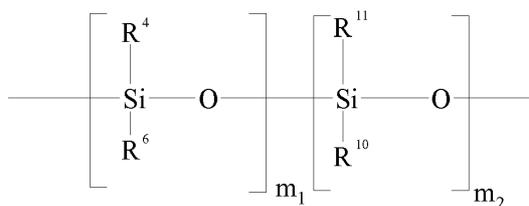
cadena de poliorganosiloxano de la fórmula:



25 en la que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, T y m son como se han definido anteriormente, y cadena de poliorganosiloxano de la fórmula:



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



(II)

5

en la que:

R^4 y R^6 , que pueden ser idénticos o diferentes, son como se han definido anteriormente para la fórmula (I),

10 - R^{10} representa un grupo como se ha definido anteriormente para R^4 y R^6 , o representa el grupo de la fórmula $-X-G-R^{12}$ en la que X y G son como se han definido anteriormente para la fórmula (I) y R^{12} representa un átomo de hidrógeno o un grupo basado en hidrocarburo C_1 a C_{50} lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, que opcionalmente comprende en su cadena uno o más átomos elegido de O, S y N, opcionalmente sustituido con uno o más átomos de flúor y/o uno o más grupos hidroxilo, o un grupo fenilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C_1 a C_4 ,

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

- m_1 es un número entero que varía desde 1 hasta 998, y

m_2 es un número entero que varía desde 2 hasta 500.

Según la invención, el polímero de silicona usado como agente de estructura puede ser un homopolímero, es decir, un polímero que comprende varias unidades idénticas, en particular unidades de la fórmula (I) o de la fórmula (II).

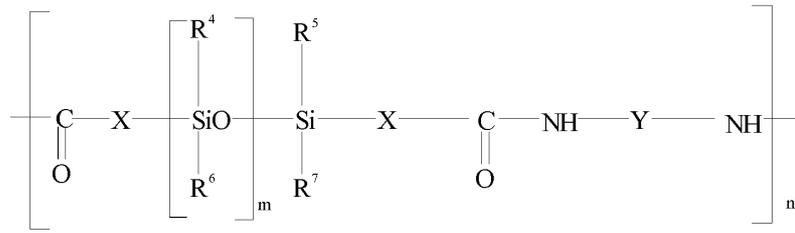
20 Según la invención, también es posible usar un polímero de silicona constituido por un copolímero que comprende varias unidades diferentes de la fórmula (I), es decir, un polímero en el que al menos uno de R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, G, Y, m y n es diferente en una de las unidades. El copolímero también puede estar constituido por varias unidades de la fórmula (II), en la que al menos uno de R^4 , R^6 , R^{10} , R^{11} , m_1 y m_2 es diferente en al menos una de las unidades.

25 También es posible usar un polímero que comprende al menos una unidad de la fórmula (I) y al menos una unidad de la fórmula (II), siendo las unidades de la fórmula (I) y las unidades de la fórmula (II) posiblemente idénticas o diferentes entre sí.

30 Según una variante de la invención, también es posible usar un polímero, que además comprende al menos una unidad basada en hidrocarburo que comprende dos grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno, elegido de grupos éster, amida, sulfonamida, carbamato, tiocarbamato, urea, uretano, tiourea, oxamido, guanidino y biguanidino, y combinaciones de los mismos.

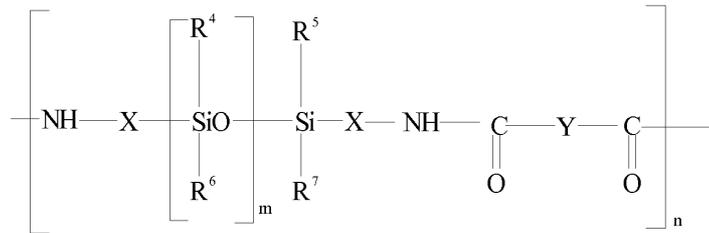
Estos copolímeros pueden ser polímeros de bloque o polímeros injertados.

Según una realización ventajosa de la invención, los grupos capaces de establecer interacciones de hidrógeno son grupos amida de las fórmulas $-C(O)NH-$ y $-HN-C(O)-$. En este caso, el agente de estructuración puede ser un polímero que comprende al menos una unidad de la fórmula (III) o (IV):



(III)

o

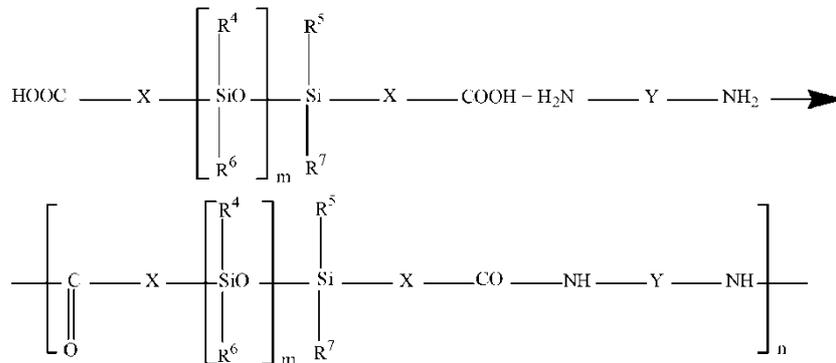


(IV)

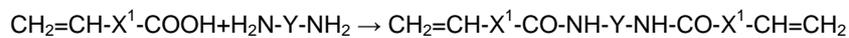
en las que R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, X, Y, m y n son como se han definido anteriormente.

5 Dicha unidad se puede obtener:

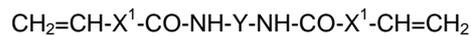
o bien por una reacción de condensación entre una silicona que contiene extremos ácido α,ω-carboxílico y una o más diaminas, según el siguiente esquema de reacción:

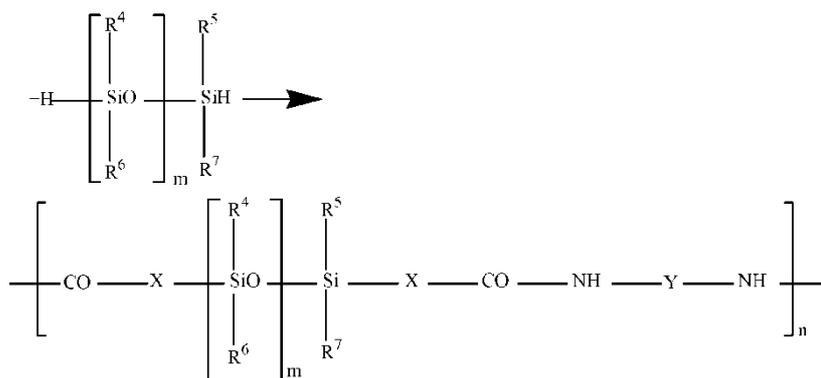


10 o haciendo reaccionar dos moléculas de ácido carboxílico α-insaturado con una diamina según el siguiente esquema de reacción:



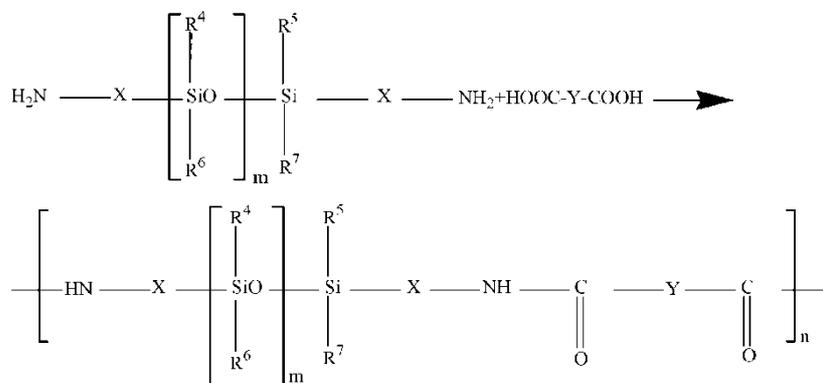
seguido por la adición de un siloxano a las insaturaciones etilénicas, según el siguiente esquema:





en las que X¹-(CH₂)₂- corresponde a X definido anteriormente e Y, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y m son como se han definido anteriormente,

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



En estas poliamidas de la fórmula (III) o (IV), m varía desde 1 hasta 700, en particular desde 15 hasta 500 y especialmente desde 50 hasta 200, y n varía en particular desde 1 hasta 500, preferentemente desde 1 hasta 100 y mejor todavía desde 4 hasta 25,

- 10 X es preferentemente una cadena de alquileo lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 30 átomos de carbono, en particular 1 a 20 átomos de carbono, especialmente desde 5 hasta 15 átomos de carbono y más particularmente 10 átomos de carbono, e

- Y es preferentemente una cadena de alquileo que es lineal o ramificada, o que puede comprender anillos y/o insaturaciones, que contiene desde 1 hasta 40 átomos de carbono, en particular desde 1 hasta 20 átomos de carbono y mejor todavía desde 2 hasta 6 átomos de carbono, en particular 6 átomos de carbono.

- 15 En las fórmulas (III) y (IV), el grupo alquileo que presenta X o Y puede contener opcionalmente en su parte de alquileo al menos uno de los siguiente componentes:

1 a 5 grupos amida, urea, uretano o carbamato,

un grupo cicloalquilo C₅ o C₆, y

- 20 un grupo fenileno opcionalmente sustituido con 1 a 3 grupos alquilo C₁ a C₃ idénticos o diferentes.

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

un grupo hidroxilo,

un grupo cicloalquilo C₃ a C₈,

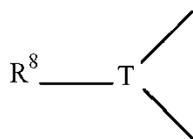
- 25 uno a tres grupos alquilo C₁ a C₄₀,

un grupo fenilo opcionalmente sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁ a C₃,

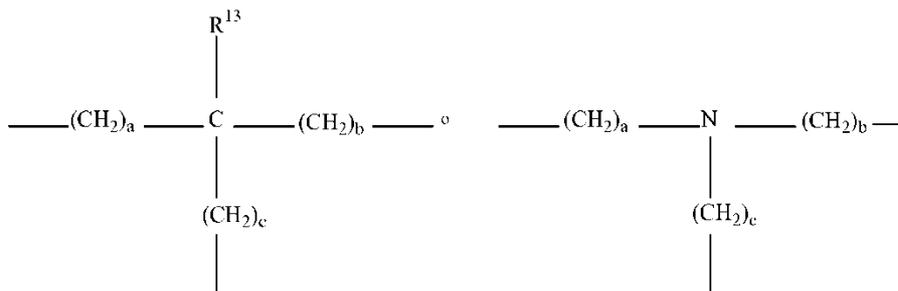
un grupo hidroxialquilo C₁ a C₃, y

un grupo aminoalquilo C₁ a C₆.

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



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



5

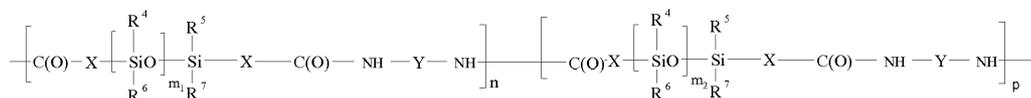
en la que a, b y c son, independientemente, números enteros que varían desde 1 hasta 10, y R¹³ es un átomo de hidrógeno o un grupo tal como el definido para R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷.

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

10

Como se ha observado previamente, el polímero puede comprender unidades idénticas o diferentes de la fórmula (III) o (IV).

Así, el polímero puede ser una poliamida que contiene varias unidades de la fórmula (III) o (IV) de diferentes longitudes, es decir, una poliamida correspondiente a la fórmula (V):



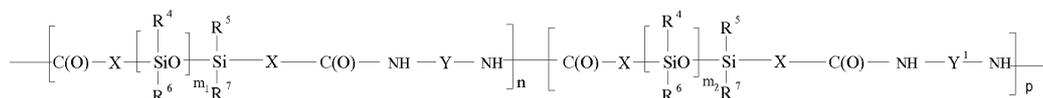
15

(V)

en la que X, Y, n, y R⁴ a R⁷ tienen los significados dados anteriormente, m₁ y m₂, que son diferentes, se eligen en el intervalo desde 1 hasta 1000, y p es un número entero que varía desde 2 hasta 300.

En esta fórmula, las unidades pueden estar estructuradas para o bien formar un copolímero de bloque, o un copolímero al azar o un copolímero alternante. En este copolímero, las unidades pueden ser no solo de longitudes diferentes, sino también de estructuras químicas diferentes, por ejemplo que contiene diferentes grupos Y. En este caso, el polímero puede corresponder a la fórmula VI:

20



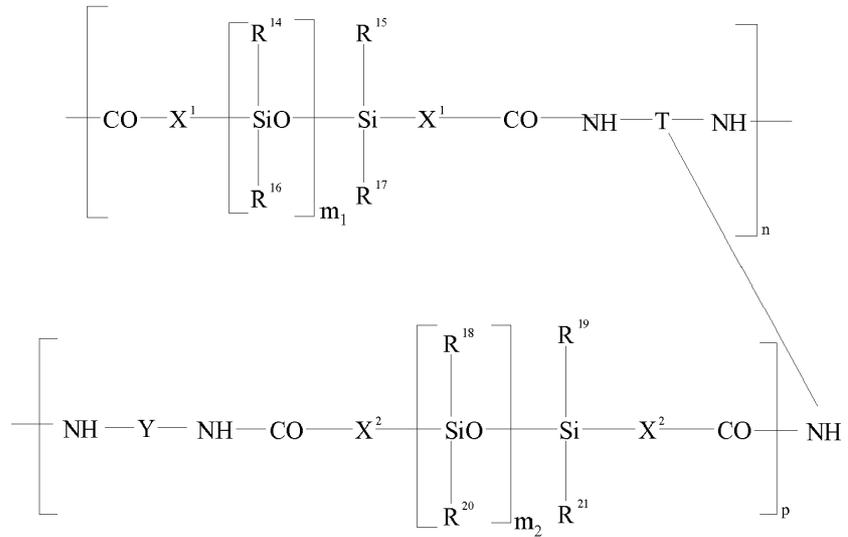
(VI)

en la que R⁴ a R⁷, X, Y, m₁, m₂, n y p tienen los significados dados anteriormente y Y¹ es diferente de Y pero se elige de los grupos definidos para Y. Como previamente, las diversas unidades pueden estar estructuradas para formar o bien un copolímero de bloque, o un copolímero al azar o un copolímero alternante.

25

En esta primera realización de la invención, el agente de estructuración también puede consistir en un copolímero injertado. Así, la poliamida que contiene unidades de silicona se puede injertar y opcionalmente reticular con cadenas de silicona que contienen grupos amida. Dichos polímeros se pueden sintetizar con aminas trifuncionales.

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



(VII)

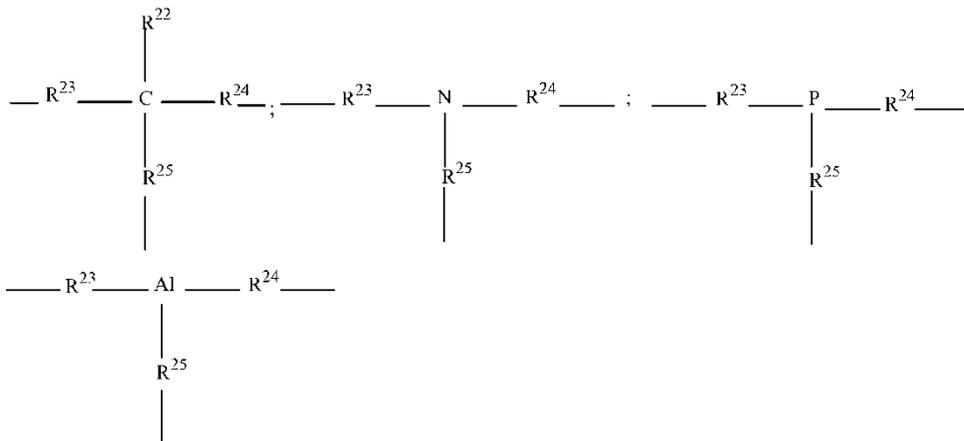
5 en la que X¹ y X², que son idénticos o diferentes, tienen el significado dado para X en la fórmula (I), n es como se define en la fórmula (I), Y y T son como se definen en la fórmula (I), R¹⁴ a R²¹ son grupos elegidos del mismo grupo que los grupos R⁴ a R⁷, m₁ y m₂ son números en el intervalo desde 1 hasta 1000, y p es un número entero que varía desde 2 hasta 500.

En la fórmula (VII), se prefiere que:

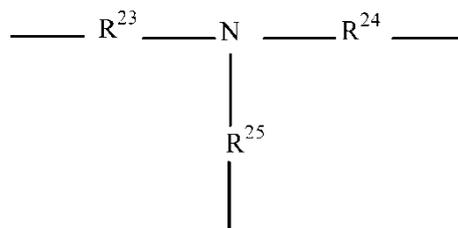
p esté en el intervalo desde 1 hasta 25 e incluso mejor todavía desde 1 hasta 7,

R¹⁴ a R²¹ son grupos metilo,

10 T corresponde a una de las siguientes fórmulas:



en la que R²² es un átomo de hidrógeno o un grupo elegido de los grupos definidos para R⁴ a R⁷, y R²³, R²⁴ y R²⁵ son, independientemente, grupos alquileo lineales o ramificados, y más preferentemente corresponden a la fórmula:



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

- m_1 y m_2 están en el intervalo desde 15 hasta 500 e incluso mejor todavía desde 15 hasta 45,
- X^1 y X^2 representan $-(\text{CH}_2)_{10}-$, e

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

- 5 Estas poliamidas que contienen una unidad de silicona injertada de la fórmula (VII) se pueden copolimerizar con poliamida-siliconas de la fórmula (II) para formar copolímeros de bloque, copolímeros alternantes o copolímeros al azar. El porcentaje en peso de las unidades de silicona injertada (VII) en el copolímero puede variar desde 0,5 % hasta 30 % en peso.

- 10 Según la invención, como ya se ha observado previamente, las unidades de siloxano pueden estar en la cadena principal o esqueleto del polímero, pero también pueden estar presentes en cadenas injertadas o colgantes. En la cadena principal, las unidades de siloxano pueden estar en forma de segmentos como se ha descrito anteriormente. En las cadenas colgantes o injertadas, las unidades de siloxano pueden aparecer individualmente o en segmentos.

- 15 Según una variante de realización de la invención, se puede usar un copolímero de silicona-poliamida y de poliamida basada en hidrocarburo, o un copolímero que comprende unidades de la fórmula (III) o (IV) y unidades de poliamida basada en hidrocarburo. En este caso, las unidades de poliamida-silicona se pueden localizar en los extremos de la poliamida basada en hidrocarburo.

- 20 Según una realización preferida, la silicona-poliamida comprende unidades de la fórmula III, preferentemente en la que los grupos R^4 , R^5 , R^6 y R^7 representan grupos metilo, uno de entre X e Y representa un grupo alquileo de 6 átomos de carbono y el otro representa un grupo alquileo de 11 átomos de carbono, representando n el grado de polimerización, DP, del polímero. A modo de ejemplo de dichas silicona-poliamidas, se puede hacer mención de los compuestos comercializados por la empresa Dow Corning con los nombres DC 2-8179 (DP 100) y DC 2-8178 (DP 15), cuyo nombre INCI es copolímeros de Nylon-611/dimeticona.

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

- 25 Más preferentemente, la composición según la invención comprende al menos un polímero que comprende al menos una unidad de la fórmula (III) en la que m varía desde 5 hasta 100, en particular desde 10 hasta 75 y más particularmente es aproximadamente 15; más preferentemente, R^4 , R^5 , R^6 y R^7 representan, independientemente, un grupo alquilo C_1 a C_{40} lineal o ramificado, preferentemente un grupo CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$ o isopropilo en la fórmula (III).

- 30 Según un modo preferido, se hace uso del polímero de silicona-poliamida comercializado por la empresa Dow Corning con el nombre DC 2-8179 (DP 100).

Como un ejemplo de un polímero de silicona que se puede usar, se puede hacer mención de una de las poliamidas de silicona obtenidas según los Ejemplos 1 a 3 del documento US-A-5 981 680.

Polímero de vinilo que comprende al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano

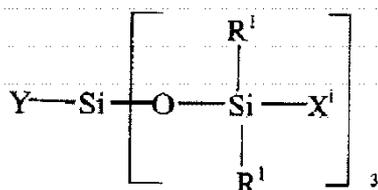
- 35 Según una realización particular, una composición usada según la invención puede comprender, como polímero hidrófobo formador de película, al menos un polímero de vinilo que comprende al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano.

El polímero de vinilo usado según la invención tiene en particular un esqueleto y al menos una cadena lateral, que comprende una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano que tiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano.

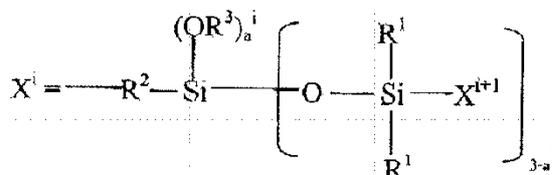
- 40 Se pueden usar en particular los polímeros de vinilo que comprenden al menos una unidad de dendrímero de carbosiloxano como se describe en las solicitudes de patente WO 03/045 337 y EP 963 751 por la empresa Dow Corning.

- 45 El término "estructura de dendrímero de carbosiloxano" en el contexto de la presente invención representa una estructura molecular con grupos ramificados de altos pesos moleculares, teniendo dicha estructura alta regularidad en la dirección radial a partir del enlace con el esqueleto. Dichas estructuras de dendrímero de carbosiloxano se describen en forma de un copolímero de siloxano-sililalquileo altamente ramificado en la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público Kokai 9-171 154.

Un polímero de vinilo según la invención puede contener unidades basadas en dendrímero de carbosiloxano que se pueden representar por la siguiente fórmula general:

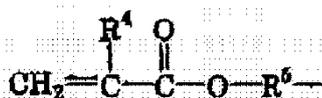


en la que R^1 representa un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, y X^i representa un grupo sililalquilo que, cuando $i = 1$, se representa por la fórmula:

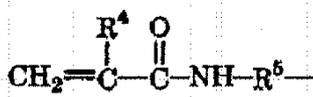


5 en la que R^1 es como se ha definido anteriormente, R^2 representa un grupo alquileo que contiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono, R^3 representa un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, X^{i+1} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilo, o el grupo sililalquilo definido anteriormente con $i = i + 1$; i es un número entero desde 1 hasta 10 que representa la generación de dicho grupo sililalquilo, y a es un número entero desde 0 hasta 3; Y representa un grupo orgánico polimerizable por radicales elegido de:

- grupos orgánicos que contienen un grupo metacrílico o un grupo acrílico y que se representan por las fórmulas:

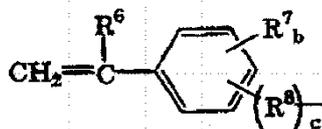


y



15 en la que R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R^5 representa un grupo alquileo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, tal como un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno o un grupo butileno, prefiriéndose el grupo metileno y el grupo propileno; y

- grupos orgánicos que contienen un grupo estirilo y que se representan por la fórmula:



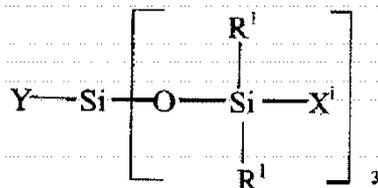
20 en la que R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R^7 representa un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo o un grupo butilo, prefiriéndose el grupo metilo, R^8 representa un grupo alquileo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, tal como un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno o un grupo butileno, prefiriéndose el grupo etileno, b es un número entero desde 0 hasta 4, y c es 0 o 1 tal que si c es 0, $-(R^8)_c-$ representa un enlace.

30 Según una realización, R^1 puede representar un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono. El grupo alquilo se puede representar preferentemente por un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo. El grupo arilo se puede representar preferentemente por un grupo fenilo y un grupo naftilo. Los grupos metilo y fenilo son más particularmente preferido, y el grupo metilo se prefiere entre todos.

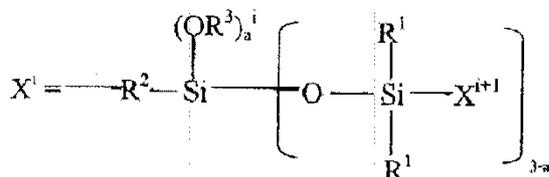
Un polímero de vinilo que contiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano tiene una cadena lateral molecular que contiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano, y puede ser el producto de polimerización de:

(A) desde 0 hasta 99,9 partes en peso de un monómero de vinilo; y

5 (B) desde 100 hasta 0,1 partes en peso de un dendrímero de carbosiloxano que contiene un grupo orgánico polimerizable por radicales, representado por la fórmula general:



10 en la que Y representa un grupo orgánico polimerizable por radicales, R^1 representa un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, y X^i representa un grupo sililalquilo que, cuando $i = 1$, se representa por la fórmula:



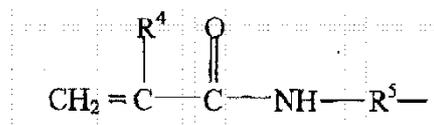
15 en la que R^1 es como se ha definido anteriormente, R^2 representa un grupo alquileo que contiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono, R^3 representa un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, X^{i+1} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilo, o el grupo sililalquilo definido anteriormente con $i = i + 1$; i es un número entero desde 1 hasta 10 que representa la generación de dicho grupo sililalquilo, y a es un número entero desde 0 hasta 3;

en la que dicho grupo orgánico polimerizable por radicales contenido en el componente (B) se elige de:

- grupos orgánicos que contienen un grupo metacrílico o un grupo acrílico y que se representan por las fórmulas:



y



25 en las que R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R^5 representa un grupo alquileo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono; y

- grupos orgánicos que contienen un grupo estirilo y que se representan por la fórmula:



en la que R^6 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R^7 representa un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, R^8 representa un grupo alquileo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, b es un número entero desde 0 hasta 4, y c es 0 o 1, tal que si c es 0, $-(R^8)_c$ representa un enlace.

El monómero de tipo vinilo que es el componente (A) en el polímero de vinilo es un monómero de tipo vinilo que contiene un grupo vinilo polimerizable por radicales.

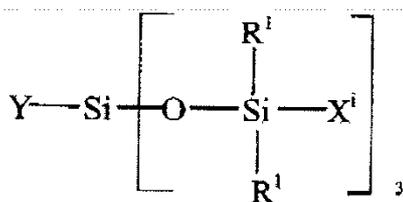
No existe limitación particular en lo que respecta a dicho monómero.

Lo siguiente son ejemplos de este monómero de tipo vinilo: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo o un metacrilato de un análogo de alquilo inferior; metacrilato de glicidilo; metacrilato de butilo, acrilato de butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo o un metacrilato de análogo superior; acetato de vinilo, propionato de vinilo o un éster vinílico de un análogo de ácido graso inferior; caproato de vinilo, 2-etilhexoato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo o un éster de un análogo de ácido graso superior; estireno, viniltolueno, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenoxietilo, vinilpirrolidona o monómeros vinilaromáticos similares; metacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-metoximetilmetacrilamida, isobutoximetoximetacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida o monómeros similares de tipo vinilo que contienen grupos amida; metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de alcohol hidroxipropílico o monómeros similares de tipo vinilo que contienen grupos hidroxilo; ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico o monómeros similares de tipo vinilo que contienen un grupo ácido carboxílico; metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de butoxietilo, metacrilato de etoxidietilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, monometacrilato de polipropilenglicol, hidroxibutil vinil éter, cetil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter o un monómero similar de tipo vinilo con enlaces éter; metacriloxipropiltrimetoxisilano, polidimetilsiloxano que contiene un grupo metacrílico en uno de sus extremos moleculares, polidimetilsiloxano que contiene un grupo estirilo en uno de sus extremos moleculares, o un compuesto de silicona similar que contiene grupos insaturados; butadieno; cloruro de vinilo; cloruro de vinilideno; metacrilonitrilo; fumarato de dibutilo; ácido maleico anhídrido; ácido succínico anhídrido; metacril glicidil éter; una sal orgánica de una amina, una sal de amonio, y una sal de metal alcalino de ácido metacrílico, de ácido itacónico, de ácido crotónico, de ácido maleico o de ácido fumárico; un monómero insaturado polimerizable por radicales que contiene un grupo ácido sulfónico tal como un grupo ácido estirenosulfónico; una sal de amonio cuaternario derivada de ácido metacrílico, tal como cloruro de 2-hidroxi-3-metacriloxipropiltrimetilamonio; y un éster de ácido metacrílico de un alcohol que contiene un grupo amina terciaria, tal como un éster de ácido metacrílico de dietilamina.

También se pueden usar monómeros de vinilo multifuncionales.

Lo siguiente representan ejemplos de dichos compuestos: trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritritilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de neopentilglicol, metacrilato de trimetilolpropanotrioxietilo, dimetacrilato de tris(2-hidroxietyl)isocianurato, trimetacrilato de tris(2-hidroxietyl)isocianurato, polidimetilsiloxano terminado con grupos estirilo que tienen grupos divinilbenceno en ambos extremos, o compuestos de silicona similares que tienen grupos insaturados.

Un dendrímero de carbosiloxano, que es el componente (B), se puede representar por la siguiente fórmula:

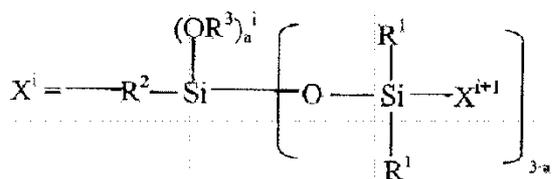


en la que Y representa un grupo orgánico polimerizable por radicales como se define previamente.

Lo siguiente representan ejemplos preferidos de grupo orgánico polimerizable por radicales Y: un grupo acriloximetilo, un grupo 3-acriloxipropilo, un grupo metacriloximetilo, un grupo 3-metacriloxipropilo, un grupo 4-vinilfenilo, un grupo 3-vinilfenilo, un grupo 4-(2-propenil)fenilo, un grupo 3-(2-propenil)fenilo, un grupo 2-(4-vinilfenil)etilo, un grupo 2-(3-vinilfenil)etilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo metalilo y un grupo 5-hexenilo.

Rⁱ es como se define previamente.

Xⁱ representa un grupo sililalquilo que se representa por la siguiente fórmula, cuando i es igual a 1:



45

en la que R^1 es como se ha definido anteriormente.

R^2 representa un grupo alquileo que contiene desde 2 hasta 10 átomos de carbono, tal como un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo butileno, un grupo hexileno o un grupo alquileo lineal similar; un grupo metilmetileno, un grupo metiletileno, un grupo 1-metilpentileno, un grupo 1,4-dimetilbutileno o un grupo alquileo ramificado similar.

- 5 Se prefieren los grupos etileno, metiletileno, hexileno, 1-metilpentileno y 1,4-dimetilbutileno entre todos ellos.

R^3 representa un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, tal como grupos metilo, etilo, propilo, butilo e isopropilo.

X^{i+1} representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, un grupo arilo o el grupo sililalquilo con $i = i + 1$,

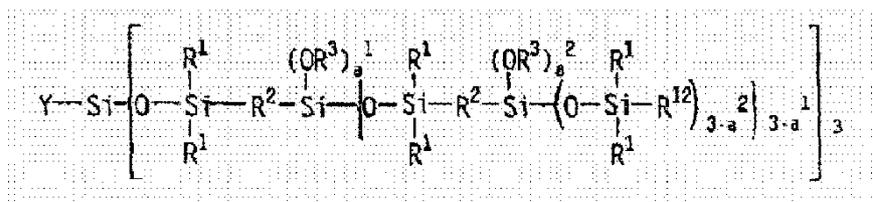
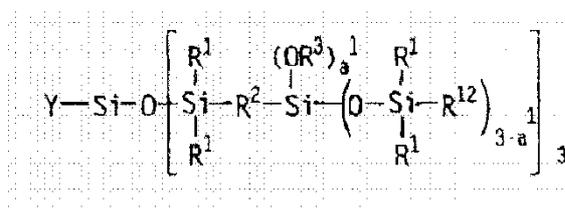
- 10 a^i es un número entero desde 0 hasta 3, y i es un número entero desde 1 hasta 10 que indica el número de generación, que representa el número de repeticiones del grupo sililalquilo.

Por ejemplo, cuando el número de generación es igual a 1, el dendrímero de carbosiloxano se puede representar por la primera fórmula general mostrada a continuación, en la que Y , R^1 , R^2 y R^3 son como se han definido anteriormente, R^{12} representa un átomo de hidrógeno o es idéntico a R^1 ; a^1 es idéntico a a^1 . Preferentemente, el número medio total de grupos OR^3 en una molécula está dentro del intervalo desde 0 hasta 7.

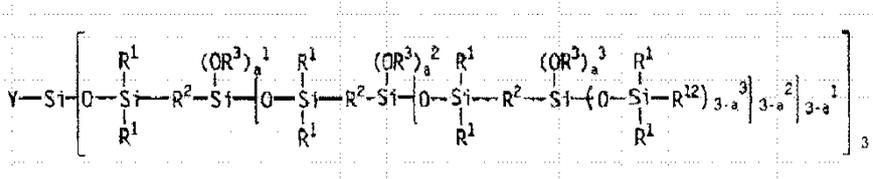
- 15

Cuando el número de generación es igual a 2, el dendrímero de carbosiloxano se puede representar por la segunda fórmula general mostrada a continuación, en la que Y , R^1 , R^2 , R^3 y R^{12} son los mismos que se han definido anteriormente; a^1 y a^2 representan a^i de la generación indicada. Preferentemente, el número medio total de grupos OR^3 en una molécula está dentro del intervalo desde 0 hasta 25.

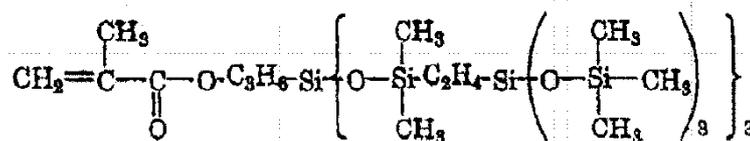
- 20 Cuando el número de generación es igual a 3, el dendrímero de carbosiloxano se representa por la tercera fórmula general mostrada a continuación, en la que Y , R^1 , R^2 , R^3 y R^{12} son los mismos que se han definido anteriormente; a^1 , a^2 y a^3 representan a^i de la generación indicada. Preferentemente, el número medio total de grupos OR^3 en una molécula está dentro del intervalo desde 0 hasta 79.

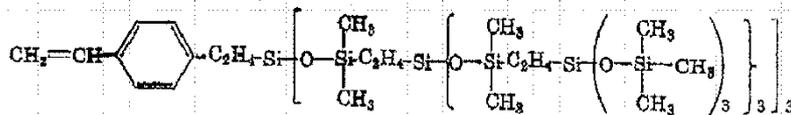
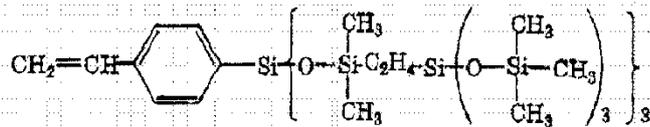
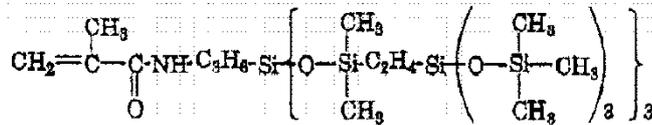
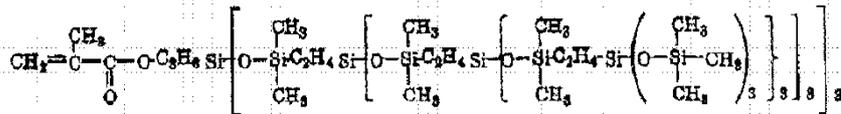
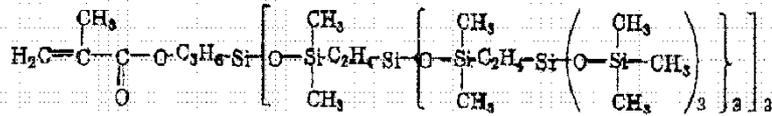
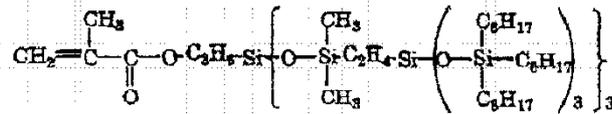
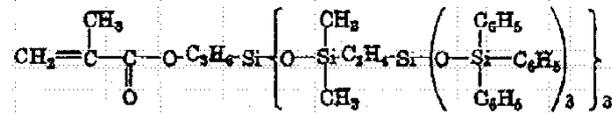
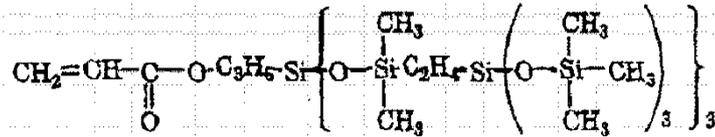
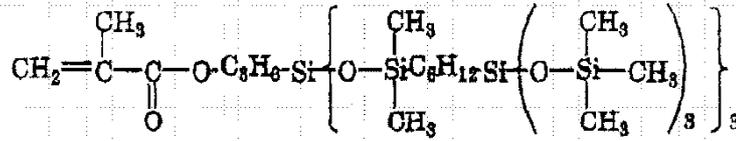


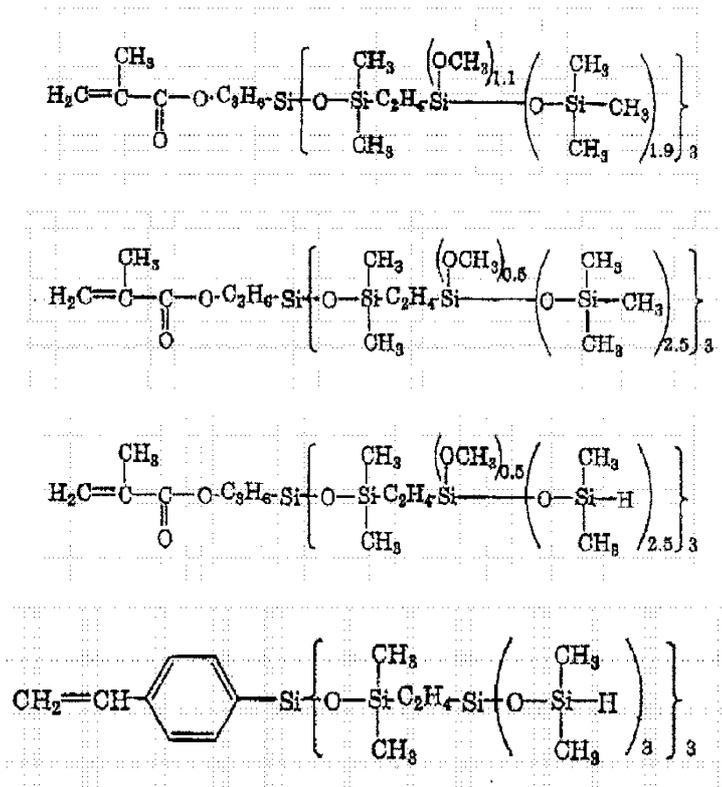
25



Un dendrímero de carbosiloxano que contiene un grupo orgánico polimerizable por radicales se puede representar por las siguientes fórmulas estructurales medias:

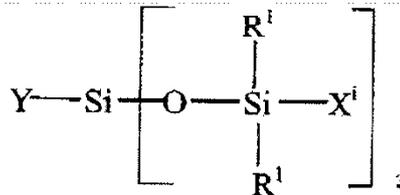






- 5 El dendrímero de carbosiloxano se puede fabricar según el proceso para la fabricación de un silalquilensiloxano ramificado descrito en la solicitud de patente japonesa Hei 9-171 154.

Por ejemplo, se puede producir sometiendo un compuesto de organosilicio que contiene un átomo de hidrógeno unido a un átomo de silicio, representado por la siguiente fórmula general:

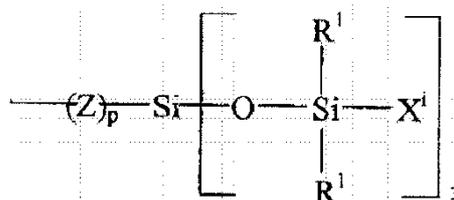


- 10 y un compuesto de organosilicio que contiene un grupo alquenilo, a una reacción de hidrosilación.

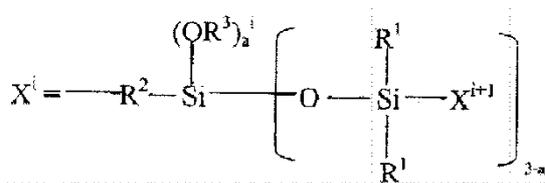
En la fórmula anterior, el compuesto de organosilicio se puede representar por 3-metacriloxipropiltris(dimetilsiloxi)silano, 3-acriloxipropiltris- se puede elegir de polímeros tales que la unidad basada en dendrímero de carbosiloxano sea (dimetilsiloxi)silano, y 4-vinilfeniltris(dimetilsiloxi)silano. El compuesto de organosilicio que contiene un grupo alquenilo se puede representar por viniltris(trimetilsiloxi)silano, viniltris(dimetilfenilsiloxi)silano y 5-hexeniltris(trimetilsiloxi)silano.

- 15 La reacción de hidrosilación se realiza en presencia de un ácido cloroplátnico, un complejo de vinilsiloxano y de platino, o un catalizador similar de metal de transición.

- 20 Un polímero de vinilo que contiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano se puede elegir de polímeros tales que la unidad basada en dendrímero de carbosiloxano sea la estructura dendrítica de carbosiloxano representada por la fórmula (I):



en la que Z es un grupo orgánico divalente, "p" es 0 o 1, R¹ es un grupo arilo o alquilo que tiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono y Xⁱ es un grupo sililalquilo representado por la fórmula (II):



5 en la que R¹ es como se ha definido anteriormente, R² es un grupo alquileo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono, R³ es un grupo alquilo que contiene desde 1 hasta 10 átomos de carbono y Xⁱ⁺¹ es un grupo elegido del grupo que comprende átomos de hidrógeno, grupos arilo y grupos alquilo que contienen hasta 10 átomos de carbono, y grupos sililalquilo Xⁱ en los que la potencia "i" es un número entero desde 1 hasta 10 que indica la generación del grupo sililalquilo de partida en cada estructura dendrítica de carbosiloxano con un valor de 1 para el grupo Xⁱ en la fórmula (I) y el índice "a" es un número entero desde 0 hasta 3.

10 En un polímero de vinilo que contiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano, la relación de polimerización entre los componentes (A) y (B), en términos de la relación ponderal entre (A) y (B), puede estar dentro de un intervalo desde 0/100 hasta 99,9/0,1, o incluso desde 0,1/99,9 hasta 99,9/0,1 y preferentemente dentro de un intervalo desde 1/99 hasta 99/1. Una relación entre los componentes (A) y (B) de 0/100 significa que el compuesto llega a ser un homopolímero del componente (B).

15 Se puede obtener un polímero de vinilo que contiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano por copolimerización de los componentes (A) y (B), o por polimerización del componente (B) solo.

La polimerización puede ser una polimerización por radicales libres o una polimerización iónica, pero se prefiere polimerización por radicales libres.

20 La polimerización se puede realizar provocando una reacción entre los componentes (A) y (B) en una disolución durante un periodo de desde 3 hasta 20 horas en presencia de un iniciador de radicales a una temperatura de desde 50 °C hasta 150 °C.

25 Un disolvente adecuado para este fin es hexano, octano, decano, ciclohexano o un hidrocarburo alifático similar; benceno, tolueno, xileno o un hidrocarburo aromático similar; dietil éter, dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano o éteres similares; acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, diisobutil cetona o cetonas similares; acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo o ésteres similares; metanol, etanol, isopropanol, butanol o alcoholes similares; octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano o un oligómero de organosiloxano similar.

30 Un iniciador de radicales puede ser cualquier compuesto conocido en la técnica para las reacciones de polimerización por radicales libres convencionales. Los ejemplos específicos de dichos iniciadores de radicales son 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) o compuestos similares de tipo azobis; peróxido de benzoílo, peróxido de lauroílo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo o un peróxido orgánico similar. Estos iniciadores de radicales se pueden usar solos o en una combinación de dos o más. Los iniciadores de radicales se pueden usar en una cantidad de desde 0,1 hasta 5 partes en peso por 100 partes en peso de los componentes (A) y (B). Se puede añadir un agente de transferencia de cadenas. El agente de transferencia de cadenas puede ser 2-mercaptoetanol, butilmercaptano, n-dodecilmercaptano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, un polidimetilsiloxano que contiene un grupo mercaptopropilo o un compuesto similar de tipo mercapto; cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, bromuro de butilo, 3-cloropropiltrimetoxisilano, o un compuesto halogenado similar.

40 En la fabricación del polímero de tipo vinilo, después de la polimerización, el monómero de vinilo residual sin reaccionar se puede retirar en condiciones de calentamiento a vacío.

45 Para facilitar la preparación de la mezcla del material de partida de productos cosméticos, el peso molecular medio numérico del polímero de vinilo que contiene un dendrímero de carbosiloxano se puede elegir dentro del intervalo entre 3000 y 2.000.000 y preferentemente entre 5000 y 800.000. Puede ser un líquido, una goma, una pasta, un sólido, un polvo, o cualquier otra forma. Las formas preferidas son disoluciones que consisten en la dilución de una dispersión o de un polvo en disolventes.

El polímero de vinilo puede ser una dispersión de un polímero de tipo vinilo que tiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano en su cadena lateral molecular, en un líquido tal como un aceite de silicona, un aceite orgánico, un alcohol o agua.

50 El aceite de silicona puede ser un dimetilpolisiloxano que tiene los dos extremos moleculares terminados con grupos trimetilsiloxi, un copolímero de metilfenilsiloxano y de dimetilsiloxano que tiene los dos extremos moleculares

terminados con grupos trimetilsiloxi, un copolímero de metil-3,3,3-trifluoropropilsiloxano y de dimetilsiloxano que tiene los dos extremos moleculares terminados con grupos trimetilsiloxi, o aceites de silicona lineales no reactivos similares, y también hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano o un compuesto cíclico similar. Además de los aceites de silicona no reactivos, se pueden usar polisiloxanos modificados que contienen grupos funcionales tales como grupos silanol, grupos amino y grupos poliéter en los extremos o dentro de las cadenas moleculares laterales.

Los aceites orgánicos pueden ser isododecano, parafina líquida, isoparafina, laurato de hexilo, miristato de isopropilo, miristato de miristilo, miristato de cetilo, miristato de 2-octildodecilo; palmitato de isopropilo, palmitato de 2-etilhexilo, estearato de butilo, oleato de decilo, oleato de 2-octildodecilo, lactato de miristilo, lactato de cetilo, acetato de lanolina, alcohol estearílico, alcohol cetosteárico, alcohol oleico, aceite de aguacate, aceite de almendra, aceite de oliva, aceite de cacao, aceite de jojoba, aceite de goma, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de camelia, escualano, aceite de ricino, aceite de semilla de algodón, aceite de coco, aceite de yema de huevo, monooleato de polipropilenglicol, 2-etilhexanoato de neopentilglicol o un aceite de éster de glicol similar; isoestearato de triglicerilo, el triglicérido de un ácido graso de aceite de coco, o un aceite similar de un éster de alcohol polihidroxilado; polioxietilén-lauril éter, polioxipropilén-cetil éter o un polioxialquilen éter similar.

El alcohol puede ser cualquier tipo que sea adecuado para su uso en combinación con un material de partida de producto cosmético. Por ejemplo, puede ser metanol, etanol, butanol, isopropanol o alcoholes inferiores similares.

Una disolución o una dispersión del alcohol debe tener una viscosidad dentro del intervalo desde 10 hasta 10^9 mPa a 25 °C. Para mejorar las propiedades de uso sensorial cuando se usa en un producto cosmético, la viscosidad debe estar dentro del intervalo desde 100 hasta 5×10^8 mPa.s.

Las disoluciones y dispersiones se pueden preparar fácilmente mezclando un polímero de vinilo que contiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano con un aceite de silicona, un aceite orgánico, un alcohol o agua. Los líquidos pueden estar presentes en la etapa de polimerización de un polímero de vinilo que contiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano. En este caso, el monómero de vinilo residual sin reaccionar debe ser completamente retirado por tratamiento térmico de la disolución o dispersión a presión atmosférica o presión reducida.

En el caso de una dispersión, la dispersidad del polímero de tipo vinilo se puede mejorar añadiendo un tensioactivo.

Dicho agente puede ser ácido hexilbencenosulfónico, ácido octilbencenosulfónico, ácido decilbencenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido cetilbencenosulfónico, ácido miristilbencenosulfónico o tensioactivos aniónicos de las sales de sodio de estos ácidos; hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de dodeciltrimetilamonio, hidróxido de hexadeciltrimetilamonio, hidróxido de octildimetilbencilamonio, hidróxido de decildimetilbencilamonio, hidróxido de dioctadecildimetilamonio, sebo de res-hidróxido de trimetilamonio, aceite de coco-hidróxido de trimetilamonio, o un tensioactivo catiónico similar; un polioxialquilen-alquil éter, un polioxialquilenalquilfenol, un éster alquílico de polioxialquilenol, el éster de sorbitol de polioxialquilenol, polietilenglicol, polipropilenglicol, un aditivo de óxido de etileno de dietilenglicol trimetilnonanol, y tensioactivos no iónicos de tipo poliéster, y también mezclas.

Además, los disolventes y dispersiones se pueden combinar con óxido de hierro adecuado para su uso con productos cosméticos, o un pigmento similar, y también óxido de cinc, óxido de titanio, óxido de silicio, mica, talco u óxidos inorgánicos similares en forma de polvo. En la dispersión, un diámetro de partículas medio del polímero de tipo vinilo puede estar dentro de un intervalo de entre 0,001 y 100 micrómetros y preferentemente entre 0,01 y 50 micrómetros. Los motivos para esto es que, fuera del intervalo recomendado, un producto cosmético mezclado con la emulsión no tendrá una sensación suficientemente buena sobre la piel o al tacto, ni propiedades de extensión suficientes ni una sensación agradable.

Un polímero de vinilo contenido en la dispersión o la disolución puede tener una concentración dentro de un intervalo de entre 0,1 % y 95 % en peso y preferentemente entre 5 % y 85 % en peso. Sin embargo, para facilitar la manipulación y la preparación de la mezcla, el intervalo debe estar preferentemente entre 10 % y 75 % en peso.

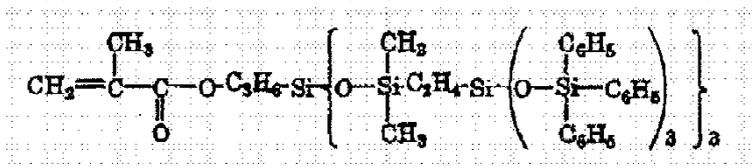
Según un modo preferido, un polímero de vinilo que es adecuado para su uso en la invención puede ser uno de los polímeros descritos en los ejemplos de la solicitud de patente EP 0 963 751.

Según una realización preferida, un polímero de vinilo injertado con un dendrímero de carbosiloxano puede ser el producto de polimerización de:

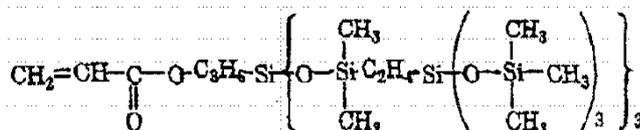
(A) desde 0,1 hasta 99 partes en peso de uno o más monómeros de acrilato o metacrilato; y

(B) desde 100 hasta 0,1 partes en peso de un monómero de acrilato o metacrilato de un dendrímero de tris[tri(trimetilsiloxi)sililetildimetilsiloxi]sililpropilcarbosiloxano.

Según una realización, un polímero de vinilo que contiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano puede comprender una unidad basada en dendrímero de tris[tri(trimetilsiloxi)sililetildimetilsiloxi]sililpropilcarbosiloxano correspondiente a una de las fórmulas:



o



5 Según un modo preferido, un polímero de vinilo que contiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano usado en la invención comprende al menos un monómero de acrilato de butilo.

Según una realización, un polímero de vinilo también puede comprender al menos un grupo fluoro-orgánico. Un polímero de fluorovinilo puede ser uno de los polímeros descritos en los ejemplos de la solicitud de patente WO 03/045 337.

10 Según una realización preferida, un polímero de vinilo injertado en el sentido de la presente invención puede ser llevado en un aceite o una mezcla de aceites, que es/son volátiles, elegidos en particular de aceites de silicona y aceites basados en hidrocarburo, y sus mezclas.

Según una realización particular, un aceite de silicona que es adecuado para su uso en la invención puede ser ciclopentasiloxano.

15 Según otra realización particular, un aceite basado en hidrocarburo que es adecuado para su uso en la invención puede ser isododecano.

20 Los polímeros de vinilo injertados con al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano que pueden ser particularmente adecuados para su uso en la presente invención son los polímeros comercializados con los nombres TIB 4-100, TIB 4-101, TIB 4-120, TIB 4-130, TIB 4-200, FA 4002 ID (TIB 4-202), TIB 4-220 y FA 4001 CM (TIB 4-230) por la empresa Dow Corning. Se usarán preferentemente los polímeros comercializados con los nombres FA 4002 ID (TIB 4-202) y FA 4001 CM (TIB 4-230) por la empresa Dow Corning.

Preferentemente, el polímero de vinilo injertado con al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano que se puede usar en una composición de la invención es un polímero de acrilato/politrimetilsiloximetacrilato, en particular el producto comercializado en isododecano con el nombre Dow Corning FA 4002 ID Silicone Acrylate por la empresa Dow Corning.

25 **Copolímeros de silicona-acrilato**

Según una realización particular, una composición usada según la invención puede comprender, como polímero hidrófobo formador de película, al menos un copolímero que comprende grupos carboxilato y grupos polidimetilsiloxano.

30 En la presente solicitud de patente, el término "copolímero que comprende grupos carboxilato y grupos polidimetilsiloxano" pretende significar un copolímero obtenido de (a) uno o más monómeros carboxílicos (ácido o éster), y (b) una o más cadenas de polidimetilsiloxano (PDMS).

35 En la presente solicitud de patente, el término "monómero carboxílico" pretende significar tanto monómeros de ácido carboxílico como monómeros de éster de ácido carboxílico. Así, el monómero (a) se puede elegir, por ejemplo, de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotonico, sus ésteres y mezclas de estos monómeros. Los ésteres que se pueden mencionar incluyen los siguientes monómeros: acrilato, metacrilato, maleato, fumarato, itaconoato y/o crotonoato. Según una realización preferida de la invención, los monómeros en forma de éster se eligen más particularmente de acrilatos y metacrilatos de alquilo lineales o ramificados, preferentemente C₁-C₂₄ y mejor todavía C₁-C₂₂, siendo el radical alquilo elegido preferencialmente de radicales metilo, etilo, estearilo, butilo y 2-etilhexilo, y sus mezclas.

40 Así, según una realización particular de la invención, el copolímero comprende como grupos carboxilato al menos un grupo elegido de ácido acrílico y ácido metacrílico, y acrilatos o metacrilatos de metilo, etilo, estearilo, butilo o 2-etilhexilo, y sus mezclas.

En la presente solicitud de patente, el término "polidimetilsiloxanos" (también conocidos como organopolisiloxanos o abreviados como PDMSs) está previsto para indicar, según lo que generalmente es aceptado, cualquier polímero u

oligómero de organosilicio de estructura lineal, de peso molecular variable, obtenido por polimerización y/o policondensación de silanos adecuadamente funcionalizados, y que consisten esencialmente en una repetición de unidades principales en las que los átomos de silicio se unen juntos mediante átomos de oxígeno (enlace siloxano $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), que comprenden radicales trimetilo directamente unidos mediante un átomo de carbono a dichos átomos de silicio. Las cadenas de PDMS que se pueden usar para obtener el copolímero usado según la invención comprenden al menos un grupo de radical polimerizable, preferentemente situado en al menos uno de los extremos de la cadena, es decir, el PDMS puede contener, por ejemplo, un grupo de radical polimerizable en los dos extremos de la cadena o un grupo de radical polimerizable en un extremo de la cadena y un grupo terminal trimetilsililo en el otro extremo de la cadena. El grupo polimerizable por radicales puede ser en particular un grupo acrílico o metacrílico, en particular un grupo $\text{CH}_2 = \text{CR}_1\text{-CO-O-R}_2$, en la que R_1 representa un hidrógeno o un grupo metilo y R_2 representa $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_n-$ con $n = 3, 5, 8$ o 10 , $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$.

Los copolímeros usados en la composición de la invención se obtienen generalmente según los métodos usuales de polimerización e injerto, por ejemplo por polimerización por radicales libres (A) de un PDMS que comprende al menos un grupo de radical polimerizable (por ejemplo, en uno de los extremos de la cadena o en ambos extremos) y (B) de al menos un monómero carboxílico, como se describe, por ejemplo, en los documentos US-A-5 061 481 y US-A-5 219 560.

Los copolímeros obtenidos tienen generalmente un peso molecular que varía desde aproximadamente 3000 hasta 200.000 y preferentemente desde aproximadamente 5000 hasta 100.000.

El copolímero usado en la composición de la invención puede estar en su forma nativa o en forma dispersada en un disolvente tal como alcoholes inferiores que comprenden desde 2 hasta 8 átomos de carbono, por ejemplo alcohol isopropílico, o aceites, por ejemplo aceites volátiles de silicona (por ejemplo, ciclopentasiloxano).

Como copolímeros que se pueden usar en la composición de la invención, se puede hacer mención, por ejemplo, de copolímeros de ácido acrílico y de acrilato de estearilo que contienen injertos de polidimetilsiloxano, copolímeros de metacrilato de estearilo que contienen injertos de polidimetilsiloxano, copolímeros de ácido acrílico y de metacrilato de estearilo que contienen injertos de polidimetilsiloxano, copolímeros de metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y metacrilato de esterarilo que contienen polidimetilsiloxano injertos. Como copolímeros que se pueden usar en la composición de la invención, se puede hacer mención en particular de los copolímeros comercializados por la empresa Shin-Etsu con los nombres KP-561 (nombre CTFA: acrilatos/dimeticona), KP-541 en el que el copolímero se dispersa al 60 % en peso en alcohol isopropílico (nombre CTFA: acrilatos/dimeticona y alcohol isopropílico), y KP-545 en el que el copolímero se dispersa al 30 % en ciclopentasiloxano (nombre CTFA: acrilatos/dimeticona y ciclopentasiloxano). Según una realización preferida de la invención, se usa preferentemente KP561; este copolímero no está dispersado en un disolvente, pero está en forma cerosa, siendo su punto de fusión aproximadamente 30 °C.

También se puede hacer mención del copolímero injertado de ácido poliacrílico y dimetilpolisiloxano disuelto en isododecano, comercializado por la empresa Shin-Etsu con el nombre KP-550.

Copolímero de bloque basado en hidrocarburo que preferentemente es amorfo

La composición según la invención comprende preferentemente al menos un copolímero de bloque basado en hidrocarburo que preferentemente es amorfo, también denominado el copolímero de bloque basado en hidrocarburo amorfo, preferentemente un copolímero de bloque que es soluble o dispersable en la fase grasa líquida.

El copolímero de bloque basado en hidrocarburo puede ser en particular un copolímero de dibloque, tribloque, multibloque, radial o de estrella, o sus mezclas.

Dichos copolímeros de bloque basados en hidrocarburo se describen en la solicitud de patente US-A-2002/005562 y en la patente US-A-5.221.534.

El copolímero puede contener al menos un bloque cuya temperatura de transición vítrea es preferentemente inferior a 20 °C, preferentemente inferior o igual a 0 °C, preferentemente inferior o igual a -20 °C y más preferentemente inferior o igual a -40 °C. La temperatura de transición vítrea de dicho bloque puede estar entre -150 °C y 20 °C y en particular entre 100 °C y 0 °C.

El copolímero de bloque basado en hidrocarburo presente en la composición según la invención es preferentemente un copolímero amorfo formado por polimerización de una olefina. La olefina puede ser en particular un monómero etilénicamente insaturado.

Los ejemplos de olefinas que se pueden mencionar incluyen monómeros de carburo etilénico, que contienen en particular una o dos insaturaciones etilénicas y que contienen desde 2 hasta 5 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, butadieno, isopreno o pentadieno.

Ventajosamente, el copolímero de bloque basado en hidrocarburo es un copolímero de bloque amorfo de estireno y de una olefina.

5 Se prefieren en particular los copolímeros de bloque que comprenden al menos un bloque de estireno y al menos un bloque que comprende unidades elegidas de butadieno, etileno, propileno, butileno e isopreno o una mezcla de los mismos.

Según una realización preferida, el copolímero de bloque basado en hidrocarburo se hidrogena para reducir las insaturaciones etilénicas residuales después de la polimerización de los monómeros.

En particular, el copolímero de bloque basado en hidrocarburo es un copolímero opcionalmente hidrogenado, que contiene bloques de estireno y bloques de etileno/alquileo C₃-C₄.

10 Los copolímeros de dibloque, que están preferentemente hidrogenados, que se pueden mencionar incluyen copolímeros de estireno-etileno/propileno, copolímeros de estireno/etileno-propileno, copolímeros de estireno-etileno/isopreno, copolímeros de estireno-etileno/butadieno y copolímeros de estireno-etileno/butileno. Los copolímeros de dibloque se comercializan en particular con el nombre Kraton® G1701E por la empresa Kraton Polymers.

15 Los copolímeros de tribloque, que están preferentemente hidrogenados, que se pueden mencionar incluyen copolímeros de estireno-etileno/propileno-estireno, copolímeros de estireno-etileno/butadieno-estireno, copolímeros de estireno-etileno/butileno-estireno, copolímeros de estireno-isopreno-estireno y copolímeros de estireno-butadieno-estireno. Los copolímeros de tribloque se comercializan en particular con los nombres Kraton® G1650, Kraton® G1652, Kraton® D1101, Kraton® D1102 y Kraton® D1160 por la empresa Kraton Polymers.

20 Según una realización particular de la invención, es en particular posible usar una mezcla de un copolímero de tribloque de estireno-butileno/etileno-estireno y de un copolímero de dibloque de estireno-etileno/butileno, en particular la comercializada con el nombre Kraton® G1657M por la empresa Kraton Polymers.

25 Según una realización preferida de la presente invención, el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película se elige(n) de copolímero(s) de bloque basado(s) en hidrocarburo amorfo(s) elegido(s) de un copolímero de dibloque de estireno-etileno/butileno, un copolímero de dibloque de estireno/etileno-propileno, un copolímero de dibloque de estireno-etileno/isopreno, un copolímero de dibloque de estireno-etileno/propileno, un copolímero de tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno, y su(s) mezcla(s), incluso más preferentemente de un copolímero de dibloque de estireno-etileno-propileno, un copolímero de tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno, y una mezcla de los mismos.

30 Preferentemente, una composición según la invención comprende al menos un copolímero de bloque basado en hidrocarburo; el (los) copolímero(s) de bloque basado(s) en hidrocarburo está(n) presente(s) en un contenido (total) superior o igual a 0,1 % en peso, en particular superior o igual a 0,5 % en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre 0,8 % y 10 % en peso con respecto al peso total de la composición y mejor todavía entre 1 % y 8 % en peso con respecto al peso total de la composición.

35 **Resina basada en hidrocarburo**

La composición según la invención puede comprender al menos un resina basada en hidrocarburo, ventajosamente en combinación con al menos un copolímero de bloque basado en hidrocarburo, que preferentemente es amorfo, como se describe previamente.

40 La resina usado en la composición según la invención (también denominada resina adherente) tiene preferentemente un peso molecular medio numérico inferior o igual a 10.000 g/mol, en particular que varía desde 250 hasta 10.000 g/mol, preferentemente inferior o igual a 5000 g/mol, en particular que varía desde 250 hasta 5000 g/mol, mejor todavía inferior o igual a 2000 g/mol, en particular que varía desde 250 hasta 2000 g/mol e incluso mejor todavía inferior o igual a 1000 g/mol, en particular que varía desde 250 hasta 1000 g/mol.

45 Los pesos moleculares medios numéricos (Mn) se determinan por cromatografía de líquidos por permeación de gel (disolvente THF, curva de calibración establecida con patrones de poliestireno lineal, detector refractométrico).

La resina de la composición según la invención es ventajosamente una resina adherente. Dichas resinas se describen en particular en Handbook of Pressure Sensitive Adhesive, editado por Donatas Satas, 3ª edición, 1989, pp. 609-619.

50 Las resinas basadas en hidrocarburo se eligen de polímeros de bajo peso molecular que se pueden clasificar, según el tipo de monómero que comprenden, como:

- resinas basadas en hidrocarburo de indeno, preferentemente tales como las resinas derivadas de la polimerización en mayor proporción de un monómero de indeno y en menor proporción de un monómero elegido de estireno, metilindeno y metilestireno, y sus mezclas. Estas resinas se pueden hidrogenar opcionalmente. Estas resinas pueden tener un peso molecular que varía desde 290 hasta 1150 g/mol.

Ejemplos de resinas de indeno que se pueden mencionar incluyen las comercializadas con la referencia Escorez 7105 por la empresa Exxon Chem., Nevchem 100 y Nevex 100 por la empresa Neville Chem., Norsolene S105 por la empresa Sartomer, Picco 6100 por la empresa Hercules y Resinall por la empresa Resinall Corp., o los copolímeros hidrogenados de indeno/metilestireno/estireno comercializados con el nombre "Regalite" por la empresa Eastman Chemical, en particular Regalite R1100, Regalite R1090, Regalite R7100, Regalite R1010 Hydrocarbon Resin y Regalite R1125 Hydrocarbon Resin;

- resinas de pentanodieno alifático tales como las derivadas de la polimerización mayoritaria del monómero de 1,3-pentanodiena (trans- o cis-piperileno) y de monómeros minoritarios elegidos de isopreno, buteno, 2-metil-2-buteno, penteno y 1,4-pentanodieno, y sus mezclas. Estas resinas pueden tener un peso molecular que varía desde 1000 hasta 2500 g/mol.

Dichas resinas de 1,3-pentanodieno se comercializan, por ejemplo, con las referencias Piccotac 95 por la empresa Eastman Chemical, Escorez 1304 por la empresa Exxon Chemicals, Nevtac 100 por la empresa Neville Chem. o Wingtack 95 por la empresa Goodyear;

- resinas mixtas de pentanodieno y de indeno, que derivan de la polimerización de una mezcla de monómeros de pentanodieno y indeno tales como los descritos anteriormente, por ejemplo las resinas comercializadas con la referencia Escorez 2101 por la empresa Exxon Chemicals, Nevpene 9500 por la empresa Neville Chem., Hercotac 1148 por la empresa Hercules, Norsolene A 100 por la empresa Sartomer, Wingtack 86, Wingtack Extra y Wingtack Plus por la empresa Goodyear;

- resinas de dieno de dímeros de ciclopentanodieno tales como las derivadas de la polimerización de primeros monómeros elegidos de indeno y estireno, y de segundos monómeros elegidos de dímeros de ciclopentanodieno tales como dicitriclopentanodieno, metildicitriclopentanodieno y otros dímeros de pentanodieno, y sus mezclas. Estas resinas generalmente tienen un peso molecular que varía desde 500 hasta 800 g/mol, por ejemplo las comercializadas con la referencia Betaprene BR 100 por la empresa Arizona Chemical Co., Neville LX-685-125 y Neville LX-1000 por la empresa Neville Chem., PiccodienE 2215 por la empresa Hercules, PetroRez 200 por la empresa Lawter o Resinall 760 por la empresa Resinall Corp.;

- resinas de dieno de dímeros de isopreno tales como resinas terpénicas derivadas de la polimerización de al menos un monómero elegido de α -pineno, β -pineno y limoneno, y sus mezclas. Estas resinas pueden tener un peso molecular que varía desde 300 hasta 2000 g/mol. Dichas resinas se comercializan, por ejemplo, con los nombres Piccolyte A115 y S125 por la empresa Hercules o Zonarez 7100 o Zonatac 105 Lite por la empresa Arizona Chem.;

- poliolefinas C₆-C₂₀ hidrogenadas tales como las comercializadas con los nombres Eastotac H-142W, Eastotac H-142R, y Eastotac H-100W por la empresa Eastman Chemical Co.

Según una realización preferida, la resina basada en hidrocarburo se elige de resinas basadas en hidrocarburo de indeno, en particular copolímeros hidrogenados de indeno/metilestireno/estireno, tales como los comercializados con el nombre Regalite por la empresa Eastman Chemical, tales como Regalite R1100, Regalite R1090, Regalite R7100, Regalite R1010 Hydrocarbon Resin y Regalite R1125 Hydrocarbon Resin.

La resina basada en hidrocarburo puede estar presente en la composición según la invención en un contenido que varía desde 0,1 % hasta 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente que varía desde 0,5 % hasta 8 % en peso y más preferencialmente que varía desde 1 % hasta 5 % en peso.

Preferentemente, la composición según la invención comprende al menos 1 % en peso de resina basada en hidrocarburo con respecto al peso total de la composición.

Fase acuosa

La composición según la invención puede comprender una fase acuosa.

Esta fase acuosa, cuando está presente, se usa en una cantidad que es compatible con la forma galénica pulverulenta requerida según la invención.

La fase acuosa puede ser un agua desmineralizada o alternativamente un agua floral tal como agua de aciano y/o un mineral agua tal como agua de Vittel, agua de Lucas o agua de La Roche Posay y/o un agua mineral.

La fase acuosa también puede comprender un poliol que es miscible con el agua a temperatura ambiente (25 °C) elegido en particular de polioles que contienen en particular desde 2 hasta 20 átomos de carbono, preferentemente que contienen desde 2 hasta 10 átomos de carbono y preferencialmente que tienen desde 2 hasta 6 átomos de carbono, tales como glicerol, propilenglicol, butilenglicol, pentilenglicol, hexilenglicol, dipropilenglicol o dietilenglicol; éteres de glicol (en particular que tienen desde 3 hasta 16 átomos de carbono), tales como alquil (C1-C4) éteres de mono-, di- o tripropilenglicol, alquil (C1-C4) éteres de mono-, di- o trietilenglicol; y sus mezclas.

La composición según la invención puede comprender un poliol que es miscible con el agua a temperatura ambiente. Dichos polioles pueden promover la humectación de la superficie de la piel sobre la que se aplica la composición.

Además, la composición según la invención puede comprender un monoalcohol que contiene desde 2 hasta 6 átomos de carbono, tal como etanol o isopropanol.

- 5 Una composición según la invención comprende ventajosamente menos de 5 % en peso de fase acuosa, y en particular de agua, con respecto al peso total de la composición. Preferencialmente, una composición según la invención está libre de fase acuosa, y en particular libre de agua.

Adyuvantes

- 10 La composición puede comprender otros componentes (adyuvantes) comúnmente usados en cosméticos, tales como agentes conservantes, agentes activos cosméticos, hidratantes, agentes protectores de UV, espesantes y fragancias.

Por supuesto, los expertos en la técnica tendrán cuidado al elegir el adyuvante o adyuvantes opcionales añadidos a la composición según la invención de manera que las propiedades ventajosas intrínsecamente asociadas a la composición según la invención no sean perjudicialmente afectadas, o no sustancialmente, por la adición prevista.

Proceso para la fabricación mediante el "proceso en húmedo"

En la descripción de este proceso que sigue, la fase grasa se refiere a la fase aceitosa, que opcionalmente comprende uno o más polímeros formadores de película.

La composición cosmética según la invención se puede obtener preferentemente mediante el "proceso en húmedo", se obtiene más preferencialmente mediante el "proceso en húmedo", y comprende las etapas de:

- 20 - mezclar la fase grasa, la fase pulverulenta y al menos un disolvente volátil adicional para preparar una suspensión;
- formar la composición resultante a partir de la misma, comprimiendo, preferentemente inclusivamente entre 2 y 20 bares, mejor todavía entre 2 y 20 bares y más preferencialmente entre 2 y 10 bares;
- retirar, preferentemente completamente, el (los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es).

- 25 El disolvente volátil adicional es preferentemente orgánico, en particular un disolvente basado en hidrocarburo volátil tal como isododecano.

La etapa de retirar el (los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es) se lleva a cabo ventajosamente por aspiración.

El proceso usado comprende ventajosamente una etapa adicional de secar, por ejemplo en una estufa, a una temperatura, por ejemplo, de entre 30 °C y 100 °C.

- 30 El término "preferentemente completamente" se debe entender que significa que el disolvente volátil se retira tal que solo puedan quedar trazas en la composición, estando presentes en un contenido inferior a 1 % en peso con respecto al peso total de la composición, y preferentemente está libre de dicha composición cosmética resultante de este proceso de preparación.

- 35 Preferentemente, el contenido de disolvente adicional usado es mayor que 20 g por 100 g de composición preparada, y preferentemente es entre 20 y 50 g por 100 g de composición preparada.

Preferentemente, el proceso usado es distinto de los "procesos semi-húmedos" en los que se usa una pequeña cantidad de disolvente adicional, por ejemplo inferior a 10 g por 100 g de composición, no haciendo posible formar una suspensión dentro del significado de la presente invención.

- 40 Preferentemente, el proceso usado es distinto de los procesos en los que la suspensión se seca antes de ser compactada. Así, el proceso usado es preferentemente distinto de los procesos en los que el disolvente volátil usado se retira de la composición antes de la compresión.

Etapas de mezcla

- 45 En esta etapa, los compuestos de la fase grasa, los compuestos de la fase pulverulenta y el (los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es) se mezclan para preparar una suspensión o dispersión de materiales pulverulentos en el disolvente.

Preferentemente, la fase pulverulenta se muele por cualquier medio apropiado antes de ser mezclada con la fase grasa.

La etapa de mezcla se puede llevar a cabo, por ejemplo, por medio de una prensa extrusora, una mezcladora Henschel o cualquier otro medio apropiado.

5 Según una realización particular, los compuestos de la fase grasa y de la fase pulverulenta se mezclan para formar una mezcla, y entonces se mezclan uno o más disolvente(s) volátil(es) adicional(es) con dicha mezcla de fase grasa-fase pulverulenta.

Según otra realización, los compuestos de la fase grasa y el (los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es) se mezclan para formar una mezcla, y la fase pulverulenta se mezcla entonces con dicha mezcla de fase grasa-disolvente(s) volátil(es) adicional(es).

10 La fase aceitosa, preferentemente más generalmente la fase grasa, y la fase pulverulenta están presentes en un contenido respectivo tal que la relación ponderal entre dicha fase aceitosa, preferentemente más generalmente la fase grasa, y dicha fase pulverulenta varíe desde 20:18 hasta 50:50, preferentemente desde 25:75 hasta 45:65, y más preferentemente desde 30:70 hasta 40:60.

15 El (Los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es) se elige(n) de agua, alcoholes inferiores tales como etanol y isopropanol, éteres, fluorocarburos, aceites volátiles de silicona lineales o cíclicos, y aceites volátiles basados en hidrocarburo, preferentemente de aceites volátiles basados en hidrocarburo.

Si fuera necesario, puede tener lugar una etapa de desgasificación durante la etapa de mezcla.

Etapa de formación

En esta etapa, la suspensión se forma en un recipiente o estuche por compresión, opcionalmente acompañado por una etapa de aspiración.

20 Preferentemente, el recipiente que recibe la composición puede tener orificios que están previstos para retirar el (los) disolvente(s) volátil(es) residual(es), pero que evitan que la composición pase a través.

No está limitado el método de colocación de la suspensión de fase grasa-fase pulverulenta-disolvente(s) volátil(es) adicional(es) en el recipiente. Esta etapa se puede llevar a cabo por vertido, inyección desde arriba (por la parte superior del recipiente) o incluso retro-inyección (por la parte inferior del recipiente).

25 La etapa de compresión de la suspensión en el recipiente se puede llevar a cabo mediante cualquier medio, y en particular por medios mecánicos tales como una prensa, o placa, que tiene una superficie plana, o está estampada en relieve (si se desea efecto en la superficie de la composición), que se pone en contacto con la suspensión con el fin de compactar dicha composición.

30 La etapa de aspiración se puede llevar a cabo reduciendo la presión en el recipiente, por ejemplo aplicando un vacío. La etapa de aspiración se puede repetir varias veces. Si fuera necesario, se puede realizar una vibración.

La etapa de compresión y/o la etapa de aspiración permite(n) al menos retirada parcial, preferentemente total, del (de los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es) de manera que solidifique la composición.

Etapa de secado

35 En esta etapa, la suspensión formada se puede secar para retirar el (los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es) residual(es). La temperatura y el tiempo de este secado dependerán en particular de la naturaleza del (de los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es) usado(s). Así, esta etapa de secado se puede llevar a cabo, por ejemplo, a una temperatura entre 30 °C y 100 °C. El tiempo requerido puede, por ejemplo, variar desde 1/2 h hasta 48 h.

40 Aunque se prefiere el proceso de fabricación de "proceso en húmedo" y es más ventajoso para la fabricación de una composición según la invención, se puede llevar a cabo un proceso de fabricación de "proceso de secado" más convencional para preparar una fórmula según la presente invención.

Ensamblaje

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

- i) un recipiente que delimita uno o más compartimentos, estando dicho recipiente cerrado por un miembro de cierre y no siendo opcionalmente hermético; y
- 45 ii) una composición de maquillaje y/o cuidado según la invención puesta dentro de dicho(s) compartimento(s).

El recipiente puede, por ejemplo, estar en forma de un bote o un estuche.

El miembro de cierre puede estar en forma de una cubierta que comprende una tapa montada de manera que sea capaz de moverse por traslación o por giro con respecto al recipiente que aloja dicha(s) composición (composiciones) de maquillaje y/o cuidado.

EJEMPLOS

Ahora se describirán varios ejemplos previstos para ilustrar la invención en un modo no limitante.

Se prepararon del siguiente modo composiciones cosméticas sólidas, en forma de polvos comprimidos, de polvos para la cara según la invención, y luego se probaron según diversos criterios de evaluación cosméticos, en particular sensoriales.

5

Los Ejemplos 1 a 9 de las formulaciones preparadas emplean diversos ejemplos de polvo para la cara usando cargas esféricas, solas o como una mezcla, en contenidos equivalentes o diferentes, y se comparan con un ejemplo que comprende solo cargas laminares.

	Ingredientes con % de contenido	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
P	Mica	c.s. para 100	c.s. para 100	c.s. para 100	c.s. para 100
	Talco	18	18	18	20
	Pigmentos	8	8	8	8
	Polvo de copolímero hexametileno/trimetilol hexil lactona que contiene sílice (Plastic Powder D 400)	18	-	-	-
	Perlas de goma de polidimetilsiloxano reticulado recubiertas con resina de silsesquioxano (KSP 101 de Shin Etsu)	-	18	-	-
	Polvo de perlita (Optimat 2550 OR de World Minerals)	-	-	18	-
	Microperlas de resina de metilsilsesquioxano (Tospearl 145 de Momentive Performance)	-	-	-	18
F	Copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (Kraton G1657M)	1	1	1	1
	Benzoato de alquilo C ₁₂ -C ₁₅ (Tegosoft TN de Evonik Goldschmidt)	26	26	26	26
	Feniltrimetilsiloxitrisiloxano (DC556 de Dow Corning)	12	12	12	12
	Sistema conservante	0,5	0,5	0,5	0,5

	Ingredientes con % de contenido	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
P	Mica	c.s. para 100					
	Talco	18	0	3	1	13	18
	Pigmentos	8	8	8	8	8	8
	Semiesfera de PMMA reticulado (Microsphere M-310 de Matsumoto Yushi-Seiyaku)	9,75	18,60	18,60	24,80	12,40	-
	Polvo de Nylon 12 (Orgasol 2002 EXD NAT COS de Arkema)	4,55	8,70	8,70	11,60	5,80	-
	Polvo de acrilato/acrilato de etilhexilo (Techpolymer ACP-8C de Sekisui Plastics)	4,55	8,70	8,70	11,60	5,80	-
F	Copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (Kraton G1657M)	1	1	1	1	1	1

	Ingredientes con % de contenido	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
	Benzoato de alquilo C ₁₂ -C ₁₅ (Tegosoft TN de Evonik Goldschmidt)	26	26	26	26	26	26
	Feniltrimetilsiloxitrisiloxano (DC556 de Dow Corning)	12	12	12	12	12	12
	Sistema conservante	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Se usó el siguiente procedimiento para preparar las composiciones según la invención.

1- Preparación de la fase P:

5 Se pesan los compuestos de la fase P (fase pulverulenta) y luego se dispersan en una mezcladora-dispersadora de 1 L de Novamix durante 3 minutos 30 segundos con agitación con palas a 3000 rpm y desapelmazamiento a 2700 rpm. Entonces se introducen los nácares en la mezcladora y se dispersan durante 3 minutos con agitación con palas a 3000 rpm.

2- Preparación de la fase F:

10 Se pesan los compuestos de la fase F (fase grasa) en una paila con calentamiento y luego se calientan hasta 95 °C, y se realiza la homogeneización con agitación, usando un desfloculador (Turbotest 33/300 PH - Rayneri, VMI Group). Una vez la mezcla es homogénea, se enfría hasta 55 °C para la introducción del compuesto del sistema conservante.

3- Finalización de la fórmula:

15 Se ponen juntas las fases P y F en una mezcladora Kenwood Chef KM010, con agitación, y luego se introduce un disolvente volátil orgánico tal como isododecano según una relación tal que se añadan al menos 20 g de isododecano por 100 g de composición preparada. Entonces se homogeneiza la mezcla durante aproximadamente 2 minutos.

Entonces se comprime manualmente la preparación obtenida en un crisol. El isododecano sube por capilaridad y se absorbe en una tela.

20 Se puede usar una máquina Nanyo para llevar a cabo esta preparación y en particular la etapa de compresión opcionalmente con aspiración.

Según una etapa opcional, la composición se puede calentar situándose en una estufa o un horno a una temperatura de entre 30 °C y 80 °C para acelerar o mejorar esta etapa de retirar el disolvente volátil orgánico, por ejemplo, a 45 °C.

25 Evaluación de la sensorialidad

Protocolo de evaluación:

Se realizó un protocolo de evaluación en un panel de 10 individuos experimentados, con el resultado referente a:

- la textura del polvo,
- la sensorialidad y en particular la suavidad al tacto, la cremosidad, el deslizamiento tras la absorción,
- 30 - la aplicación (cantidad absorbida, facilidad de aplicación, adherencia tras la aplicación),
- el resultado del maquillaje: uniformidad, efecto pulverulento, cobertura, efecto de color, mateado, comodidad durante el transcurso de un día, propiedad de desgaste y facilidad de retirada del maquillaje de una composición según la invención, evaluado por estos mismos individuos.

Resultados

35 El panel de probadores puso de relieve en particular el aspecto de una textura entre una base y polvo, más particularmente la ligera textura en particular durante la disgregación y la aplicación, la facilidad de aplicación, la ausencia de marcas durante la aplicación, la uniformidad del depósito, el efecto matificante, la reducción de imperfecciones, la buena propiedad de desgaste a través del transcurso del día, la sensación de comodidad, la suavidad conferida a la piel, y un efecto natural.

Para la fórmula 10 que carece de carga(s) esférica(s), presenta en particular menos deslizamiento tras la disgregación, y es más rugosa, más seca y menos cómoda, y confiere menos suavidad a la piel.

Medición de la resistencia al impacto

Principio de medición

- 5 La máquina usada para realizar dicha medición, conocida como una máquina Package Drop-Test comercializada por la empresa Co Pack (Italia), hace posible realizar ensayos de caída sobre las composiciones sólidas en forma de polvo compacto para medir su resistencia al impacto. La altura de caída es 30 cm. Por medio de una pequeña regla, se establece el tamaño del soporte que sujeta los polvos compactos (según el tamaño del crisol) y entonces se añaden gota a gota los polvos compactos por medio de aire comprimido que activa la apertura del soporte.
- 10 Esta máquina sustituye los ensayos de caída manual realizados previamente por el formulador usando una regla de 30 cm. En esta nueva manera, son repetibles y así más fiables.
- Estos ensayos de caída muestran buena resistencia de los polvos de la cara, con un valor de caída medido superior o igual a 1, en particular estrictamente superior a 1, y especialmente entre 2 y 5 (sin fisuras significativas o desmoldeo).
- 15 Se entiende que, en el contexto de la presente invención, los porcentajes en peso dados para un compuesto o una familia de compuestos se expresan siempre como peso de materia seca del compuesto en cuestión.
- En toda la solicitud de patente, se debe entender que el término "entre" significa "inclusivamente entre", a menos que se especifique de otro modo.
- 20 En toda la solicitud de patente, se debe entender que el término "comprende un" o "incluye un" significa "que comprende al menos uno" o "que incluye al menos uno", a menos que se especifique de otro modo.

REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética sólida en forma de un polvo comprimido, que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos:

5 - una fase aceitosa superior o igual a 20 % en peso con respecto al peso total de la composición, **en donde dicha fase aceitosa comprende un contenido total de aceite(s) no volátil(es) superior o igual a 20 % en peso con respecto al peso total de la composición,**

10 - una fase pulverulenta superior o igual a 40 % en peso con respecto al peso total de la composición, que comprende al menos una carga esférica y al menos una carga laminar, estando la(s) carga(s) esférica(s) y la(s) carga(s) laminar(es) presentes en un contenido en peso total respectivo tal que la relación ponderal entre la(s) carga(s) esférica(s) y la(s) carga(s) laminar(es) sea superior o igual a 0,01 y preferentemente entre 0,02 y 15;

- **al menos un polímero hidrófobo formador de película;**

siendo la composición obtenida por medio de un proceso que comprende las etapas de:

15 - **mezclar la fase grasa, la fase pulverulenta, el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película y al menos un disolvente volátil adicional para preparar una suspensión,**

- **formar la composición a partir de la misma, comprimiendo;**

- **retirar, preferentemente completamente, el (los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es), por una etapa de aspiración.**

20 2. Composición según la reivindicación 1, en la que la fase pulverulenta está presente en un contenido superior o igual a 50 % en peso, mejor todavía superior o igual a 60 % en peso, ventajosamente entre 50 % y 80 % en peso, mejor todavía entre 55 % y 75 % en peso, e incluso mejor todavía entre 58 % y 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

3. Composición según la reivindicación 1 o 2, en la que la(s) carga(s) esférica(s) se elige(n) de:

- polvos de sílice;

25 - polvos de (co)polímeros acrílicos, y sus derivados, en particular polvos de (co)polímero de acrilato, y sus derivados;

- polvos de poliuretano;

- polvos de silicona;

- polvos de poliamida;

- polvos de perlita;

30 y su(s) mezcla(s), preferentemente de polvos de (co)polímeros acrílicos, y sus derivados, en particular polvos de (co)polímero de acrilato, y sus derivados, polvos de silicona, polvos de poliamida, y su(s) mezcla(s).

35 4. Composición según la reivindicación 1, 2 o 3, en la que la(s) carga(s) esférica(s) está(n) presente(s) en un contenido total superior o igual a 1 % en peso, con respecto al peso total de la composición, por ejemplo entre 5 % y 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre 8 % y 60 % en peso, mejor todavía entre 10 % y 55 % en peso e incluso mejor todavía entre 15 % y 50 % en peso.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la(s) carga(s) laminar(es) está(n) presente(s) en un contenido total superior o igual a 1 % en peso, con respecto al peso total de la composición, por ejemplo entre 5 % y 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre 10 % y 60 % en peso y mejor todavía entre 20 % y 55 % en peso.

40 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la(s) carga(s) esférica(s) y la(s) carga(s) laminar(es) están presentes en un contenido total superior o igual a 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición, por ejemplo entre 5 % y 70 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre 10 % y 60 % en peso, mejor todavía entre 20 % y 58 % en peso e incluso mejor todavía entre 40 % y 55 %.

45 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la fase pulverulenta comprende al menos un agente colorante, preferentemente al menos un pigmento, preferencialmente al menos un pigmento orgánico, en particular al menos un óxido metálico, estando el (los) agente(s) colorante(s) presente(s) en un contenido total superior o igual a 1 % en peso, preferentemente entre 2 % y 60 % en peso, mejor todavía entre 3 % y 50 % e incluso mejor todavía entre 5 % y 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha fase aceitosa comprende un contenido total de aceite(s) no volátil(es) superior o igual a 25 % en peso, más preferentemente superior o igual a 28 % en peso, todavía más preferentemente superior o igual a 30 % en peso, ventajosamente en un contenido entre 25 % y 50 % en peso y mejor todavía entre 28 % y 42 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 5 9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha fase aceitosa comprende al menos un aceite no volátil, preferentemente elegido de aceites no volátiles basados en hidrocarburo, aceites no volátiles de silicona, y su(s) mezcla(s), más preferencialmente comprende al menos un aceite no volátil basado en hidrocarburo y al menos un aceite de silicona no volátil.
- 10 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha fase aceitosa comprende al menos un aceite no volátil basado en hidrocarburo elegido de al menos un éster sintético elegido de aceites de la fórmula $R_1\text{COOR}_2$ en la que R_1 representa un residuo de al menos un ácido graso lineal o ramificado que comprende desde 1 hasta 40 átomos de carbono y R_2 representa una cadena basada en hidrocarburo que está en particular ramificada, que comprende desde 1 hasta 40 átomos de carbono, con la condición de que $R_1 + R_2$ sea superior o igual a 10, que comprende preferentemente al menos un aceite no volátil basado en hidrocarburo elegido de benzoatos de alquilo $C_{12}\text{-}C_{15}$, representando el contenido total de aceite(s) no volátil(es) basado(s) en hidrocarburo preferentemente desde 10 % hasta 40 % en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente desde 15 % hasta 35 % en peso y mejor todavía desde 20 % hasta 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 15 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha fase aceitosa comprende al menos un aceite de silicona, preferentemente aceite de silicona no volátil, preferencialmente elegido de aceites no volátiles de silicona lineal o de fenilo, preferentemente de fenilo, representando el contenido total de dicho(s) aceite(s) de silicona, preferentemente aceite(s) de silicona no volátil(es), preferentemente desde 1 % hasta 20 % en peso, preferentemente desde 2 % hasta 15 % en peso y mejor todavía desde 4 % hasta 13 % en peso, con respecto al peso total de la composición.
- 20 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la fase aceitosa comprende al menos un aceite basado en hidrocarburo, preferentemente aceite no volátil basado en hidrocarburo, y al menos un aceite de silicona, preferentemente aceite de silicona no volátil, el (los) aceite(s) basado(s) en hidrocarburo, preferentemente aceite(s) no volátil(es) basado(s) en hidrocarburo, y el (los) aceite(s) de silicona, preferentemente aceite(s) de silicona no volátil(es), estando preferentemente presentes según un contenido total respectivo tal que la relación ponderal entre el (los) aceite(s) basado(s) en hidrocarburo, preferentemente aceite(s) no volátil(es) basado(s) en hidrocarburo, y el (los) aceite(s) de silicona, preferentemente aceite(s) de silicona no volátil(es), sea preferentemente superior o igual a 1, preferentemente superior o igual a 2, ventajosamente entre 1,2 y 10, mejor todavía entre 1,5 y 6, incluso mejor todavía entre 1,6 y 3 e incluso más preferencialmente entre 1,8 y 2,5.
- 25 30 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos un polímero hidrófobo formador de película elegido de homopolímeros y copolímeros de un compuesto que comprende una unidad etilénica, polímeros y copolímeros acrílicos, poliuretanos, poliésteres, poliureas, polímeros basados en celulosa, por ejemplo nitrocelulosa, polímeros de silicona, por ejemplo resinas de silicona, poliamidas de silicona, polímeros con un esqueleto orgánico no de silicona injertado con monómeros que contienen un polisiloxano, polímeros y copolímeros de poliamida, poliisoprenos, copolímeros de bloque basados en hidrocarburo, que preferentemente son amorfos, formados por polimerización de una olefina, y su(s) mezcla(s), preferentemente de copolímeros de bloque basados en hidrocarburo, que preferentemente son amorfos, formados por polimerización de una olefina.
- 35 40 14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos un polímero hidrófobo formador de película elegido de copolímeros de bloque basados en hidrocarburo, que preferentemente son amorfos, que comprende un copolímero amorfo formado por polimerización de una olefina, que comprende al menos un copolímero de bloque basado en hidrocarburo amorfo que comprende un copolímero de bloque amorfo de estireno y de una olefina, más preferencialmente que comprende al menos un copolímero de bloque basado en hidrocarburo, que preferentemente es amorfo y preferentemente está hidrogenado, que comprende bloques de estireno y bloque de etileno/alquileo $C_3\text{-}C_4$.
- 45 50 15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos un polímero hidrófobo formador de película elegido de copolímeros de bloque basados en hidrocarburo, que preferentemente son amorfos, elegido de un copolímero de dibloque de estireno-etileno/butileno, un copolímero de dibloque de estireno-etileno-propileno, un copolímero de dibloque de estireno-etileno/isopreno, un copolímero de dibloque de estireno-etileno/propileno, un copolímero de tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno, y su(s) mezcla(s), incluso más preferentemente de un copolímero de dibloque de estireno-etileno-propileno, un copolímero de tribloque de estireno-etileno/butileno-estireno, y su(s) mezcla(s).
- 55 16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película, preferentemente el (los) copolímero(s) de bloque basado(s) en hidrocarburo, está(n) presente(s) en un contenido (total) superior o igual a 0,1 % en peso, en particular superior o igual a 0,5 % en

peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente entre 0,8 % y 10 % en peso con respecto al peso total de la composición y mejor todavía entre 1 % y 8 % en peso con respecto al peso total de la composición.

17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha composición se elige de un polvo para la cara tal como un colorete, un bronceador y un polvo con un efecto de aspecto sano.

5 18. Proceso para la fabricación de una composición cosmética como se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en particular para el maquillaje y/o cuidado de materiales de queratina, que comprende las etapas de:

- **mezclar la fase grasa, la fase pulverulenta, el (los) polímero(s) hidrófobo(s) formador(es) de película y al menos un disolvente volátil adicional para preparar una suspensión,**

10 - **formar la composición a partir de la misma, comprimiendo;**

- **retirar, preferentemente completamente, el (los) disolvente(s) volátil(es) adicional(es), por una etapa de aspiración.**

19. Proceso para el recubrimiento de la cara con una composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en cuyo dicho proceso comprende una etapa de aplicar dicha composición a la cara.