

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 148**

51 Int. Cl.:

A61Q 1/00	(2006.01)
A61Q 1/06	(2006.01)
A61Q 5/00	(2006.01)
A61Q 15/00	(2006.01)
A61Q 19/00	(2006.01)
A61K 8/02	(2006.01)
A61K 8/06	(2006.01)
A61K 8/81	(2006.01)
A61K 8/89	(2006.01)
A61K 8/92	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2014 PCT/IB2014/063224**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15008263**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2014 E 14767114 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 3021948**

54 Título: **Emulsiones de aceite/aceite que contienen partículas con una ruptura de curvatura, composiciones que las contienen, y uso de las partículas para estabilizar emulsiones O/O**

30 Prioridad:

18.07.2013 FR 1357076

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

03.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LEVY, FLORENCE;
HENAULT-MEZAIZE, LÉONORA y
PEREZ NOWAK, VIRGINIE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 752 148 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

Emulsiones de aceite/aceite que contienen partículas con una ruptura de curvatura, composiciones que las contienen, y uso de las partículas para estabilizar emulsiones O/O

5 La presente invención se refiere al campo de composiciones cosméticas con base en emulsiones de aceite/aceite (O/O).

Todavía existe la necesidad de nuevas arquitecturas que conduzcan a composiciones cosméticas estables que tengan las propiedades de comodidad requeridas por los usuarios.

Los autores de la presente invención han orientado su investigación hacia las emulsiones O/O. Estas emulsiones son relativamente nada comunes, pero no obstante tienen la ventaja de tener nuevas propiedades.

10 El problema principal planteado por este tipo de emulsión está asociado con su estabilidad: las emulsiones O/O se estabilizan generalmente con agentes gelificantes o incluso tensioactivos emulsionantes y/o (co)polímeros.

15 Este tipo de emulsión se usa, en particular, en productos para el cuidado de labios y/o para maquillar los labios. Por ejemplo, la solicitud de patente WO 2009/150852 se refiere a una composición cosmética de aceite en aceite que comprende un aceite no volátil con base en hidrocarburo, un aceite no volátil de silicona, y un éster de ácido graso de dextrina, pero dicha solicitud no describe emulsiones O/O de tipo Pickering.

Sorprendente y ventajosamente, los autores de la presente invención han usado emulsiones O/O de tipo Pickering estabilizadas con partículas sólidas. Las emulsiones según la invención comprenden dos fases oleosas inmiscibles diferentes, formando una de ellas la fase continua, y formando la otra la fase dispersa, y partículas sólidas particulares para estabilizar la emulsión al colocarse ellas mismas en la interfaz de las fases dispersa y continua.

20 Una vez situadas en la interfaz, las partículas sólidas “bloquean” la fase dispersa, lo que conduce a la estabilización de la emulsión. La emulsión O/O así formada es estable durante varias semanas.

Según la invención, las partículas sólidas se usan como estabilizantes de la emulsión.

25 La emulsión según la invención también hace posible no tener que usar, como estabilizantes, compuestos de tipo tensioactivo, especialmente tensioactivos sintéticos, y/o de agentes gelificantes, puesto que algunos de estos agentes pueden presentar riesgos de toxicidad al medio ambiente dependiendo de las cantidades usadas.

Además, en el contexto de la invención, los aceites usados para formar las dos fases se pueden escoger juiciosamente como una función del uso pretendido del producto final y de las propiedades deseadas.

De este modo, un primer objeto de la invención se refiere a una emulsión de aceite/aceite (O/O) estabilizada con partículas sólidas que comprende al menos:

- 30 - una primera fase oleosa que comprende al menos un primer aceite no volátil escogido de aceites de silicona, aceites hidrocarbonados y fluoroaceites, preferiblemente escogido de aceites de silicona y fluoroaceites,
- una segunda fase oleosa que comprende al menos un segundo aceite no volátil o volátil, preferiblemente un aceite no volátil, que es inmiscible con el primer aceite o aceites, a 25°C,
- 35 - micropartículas sólidas que tienen al menos una parte curvada y al menos una ruptura de curvatura de dicha parte curvada, en la que las micropartículas sólidas comprenden al menos una parte cóncava y al menos una parte convexa.

La invención también se refiere a una composición cosmética que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos una emulsión O/O según la invención.

Definiciones

40 Para los fines de la presente invención, el término “micropartículas” pretende significar una partícula cuya dimensión más grande oscila ventajosamente de 0,1 a 100 µm, preferiblemente de 0,1 a 50 µm, y más preferiblemente de 0,5 a 20 µm.

La expresión “temperatura ambiente” pretende significar una temperatura de alrededor de 25°C. Se establece a presión atmosférica (es decir, a una presión de 1,013 x 10⁵ Pa).

45 Las composiciones según la invención comprenden un medio fisiológicamente aceptable, es decir, un medio no tóxico que se puede aplicar a piel humana, y que es de aspecto, olor y sensación agradables.

Según una realización preferida, la composición según la invención es una composición sólida.

Según otra realización preferida, la composición según la invención es una composición líquida.

En particular, será una composición cosmética para cuidar y/o maquillar la piel, y más particularmente la piel facial, o, como alternativa, una composición para tratar fibras queratínicas.

El término "piel" pretende significar toda la piel del cuerpo, incluyendo los labios, y preferiblemente la piel de la cara, del cuello y del escote, y también de los labios.

5 La expresión "fibras queratínicas" significa, más particularmente, el cabello.

Más específicamente, la composición según la invención será una composición escogida de una composición de maquillaje, en particular productos para maquillar los labios, productos antisolares, desodorantes, productos para el cuidado, y fragancias.

10 De manera conocida, la composición cosmética de la invención también puede contener adyuvantes que son comunes en cosmética, tales como agentes gelificantes lipófilos, agentes conservantes, ventajosamente monoalcoholes de C₂-C₅ saturados, fragancias, cargas, agentes filtrantes de UV, que son especialmente lipófilos, bactericidas, absorbentes de olores, materias colorantes, extractos vegetales, antioxidantes, y tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos o anfóteros.

15 Las cantidades de estos diversos adyuvantes son las usadas convencionalmente en el campo considerado, y, por ejemplo, son de 0,01% a 20% del peso total de la composición. Dependiendo de su naturaleza, estos adyuvantes se pueden introducir en la primera fase oleosa y/o en la segunda fase oleosa.

20 Según otro objeto, la invención se refiere al uso de micropartículas sólidas que tienen al menos una parte curvada y al menos una ruptura de curvatura de la mencionada parte curvada, en el que las micropartículas sólidas comprenden al menos una parte cóncava y al menos una parte convexa, para estabilizar una emulsión de aceite/aceite (O/O) que comprende al menos una primera fase oleosa que comprende al menos un primer aceite escogido de aceites de silicona, aceites hidrocarbonados y fluoroaceites, y al menos una segunda fase oleosa que comprende al menos un segundo aceite que es inmiscible con el primer aceite o aceites a 25°C.

Partículas sólidas

25 Las micropartículas sólidas que se pueden usar para estabilizar la emulsión O/O según la invención tienen una forma particular; de este modo, tienen al menos una parte curvada y al menos una ruptura de curvatura de dicha parte curvada, y comprenden al menos una parte cóncava y al menos una parte convexa.

De este modo, las micropartículas sólidas que se pueden usar en la presente invención comprenden varias curvaturas.

La expresión "varias curvaturas" significa curvaturas de diferente radio.

30 Para los fines de la presente invención, la expresión "radio de curvatura" no cubre el valor "infinito", "∞"; de este modo, las micropartículas usadas según la invención no están en forma de plaquetas o láminas.

Más particularmente, las micropartículas según la invención tienen una forma escogida de formas de tipo "boles", "pelota de golf" y "politopo".

35 La emulsión O/O según la invención puede comprender además micropartículas sólidas que comprenden solamente una curvatura.

Para los fines de la invención, la expresión "solamente una curvatura" significa que cuando las micropartículas comprenden varias curvas, estas curvas tienen curvaturas del mismo radio.

Se escogen especialmente de micropartículas hemiesféricas, fusiformes, por ejemplo de tipo "balón de rugby".

Las micropartículas sólidas que se pueden usar en la presente invención pueden ser minerales u orgánicas.

40 En general, las micropartículas que se pueden usar en la presente invención son tales que su dimensión más grande oscila de 0,1 a 100 μm, preferiblemente de 0,1 a 50 μm, y más preferiblemente de 0,5 a 20 μm.

Ventajosamente, las micropartículas que se pueden usar en la presente invención tienen una densidad que oscila de 0,5 a 2,8, y preferiblemente de 0,8 a 1,5.

Las micropartículas pueden ser polares o apolares, y son preferiblemente apolares.

45 Las micropartículas según la invención se obtienen generalmente mediante polimerización radicalica o mediante policondensación.

La expresión "polimerización radicalica" significa polimerización de al menos un monómero etilénico.

En este caso, preferiblemente, las micropartículas según la invención contienen, o incluso consisten en, un polímero escogido de poliacrilatos, polimetacrilato de metilo (PMMA) y poliestirenos.

El término “policondensación” significa polimerización entre dos monómeros con eliminación de una pequeña molécula.

- 5 En este caso, preferiblemente, las micropartículas según la invención contienen, o incluso consisten en, un polímero escogido de polisiliconas, poliuretanos y poliésteres.

Boles

Según una primera variante de la invención, las micropartículas tienen más particularmente una forma hemiesférica hueca, es decir, una forma de “bol”.

- 10 Las micropartículas con forma de “bol” pueden comprender o consistir en PMMA, y/o en un material de silicona, y preferiblemente comprenden o consisten en un material de silicona.

La última realización preferida se describe con detalle más abajo con el nombre “partículas cóncavas de material de silicona”.

- 15 Las micropartículas con forma de “bol” hechas de polimetacrilato de metilo (PMMA) reticulado son especialmente el producto Micropearl® M310 vendido por la compañía SEPPIC.

Partículas cóncavas de material de silicona

Las partículas cóncavas presentes en la composición según la invención son partículas de silicona, en particular porciones de esferas huecas que consisten en un material de silicona.

- 20 Las mencionadas partículas tienen preferiblemente un diámetro medio que oscila de 0,1 μm a 20 μm , y preferentemente de 0,5 a 15 μm . La expresión “diámetro medio” significa la dimensión más grande de la partícula.

Las porciones de esfera hueca usadas en la composición según la invención tienen la forma de esferas huecas truncadas, que tienen solamente un orificio que comunica con su cavidad central, y que tienen una sección transversal con forma de herradura o con forma de bol.

- 25 El material de silicona es un polisiloxano reticulado de estructura tridimensional; preferiblemente comprende, o incluso consiste en, unidades de fórmula (I) SiO_2 y de fórmula (II) $\text{R}^1\text{SiO}_{1,5}$, en la que R^1 representa un grupo orgánico que porta un átomo de carbono enlazado directamente al átomo de silicio.

Ventajosamente, las micropartículas sólidas están en forma de boles, y comprenden, o incluso consisten en, unidades de fórmula (I) SiO_2 y de fórmula (II) $\text{R}^1\text{SiO}_{1,5}$, en la que R^1 representa un grupo orgánico que porta un átomo de carbono enlazado directamente al átomo de silicio.

- 30 El grupo orgánico R^1 puede ser un grupo orgánico reactivo; R^1 puede ser más particularmente un grupo epoxi, un grupo (met)acriloxi, un grupo alqueno, un grupo mercaptoalquilo, aminoalquilo o haloalquilo, un grupo gliceroxi, un grupo ureído, un grupo ciano, y, preferiblemente, un grupo epoxi, un grupo (met)acriloxi, un grupo alqueno o un grupo mercaptoalquilo o aminoalquilo. Estos grupos generalmente contienen de 2 a 6 átomos de carbono, y especialmente de 2 a 4 átomos de carbono.

- 35 Los grupos orgánicos R^1 también pueden ser un grupo orgánico no reactivo; R^1 puede ser entonces más particularmente un grupo alquilo de C_1 - C_4 , especialmente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo, o un grupo fenilo, y preferiblemente un grupo metilo.

Los grupos epoxi que se pueden mencionar incluyen un grupo 2-glicidoxietilo, un grupo 3-glicidoxipropilo y un grupo 2-(3,4-epoxiciclohexil)propilo.

- 40 Los grupos (met)acriloxi que se pueden mencionar incluyen un grupo 3-metacriloxipropilo y un grupo 3-acriloxipropilo.

Los grupos alqueno que se pueden mencionar incluyen grupos vinilo, alilo e isopropenilo.

Los grupos mercaptoalquilo que se pueden mencionar incluyen grupos mercaptopropilo y mercaptoetilo.

- 45 Los grupos aminoalquilo que se pueden mencionar incluyen un grupo 3-(2-aminoetil)aminopropilo, un grupo 3-aminopropilo y un grupo N,N-dimetilaminopropilo.

Los grupos haloalquilo que se pueden mencionar incluyen un grupo 3-cloropropilo y un grupo trifluoropropilo.

Los grupos gliceroxi que se pueden mencionar incluyen un grupo 3-gliceroxipropilo y un grupo 2-gliceroxietilo.

Un grupo ureído que se puede mencionar es un grupo 2-ureidoetilo.

Los grupos ciano que se pueden mencionar incluyen grupos cianopropilo y cianoetilo.

Preferiblemente, en la unidad de fórmula (II), R¹ representa un grupo metilo.

5 Ventajosamente, el material de silicona comprende las unidades (I) y (II) en una relación en moles de unidad (I)/unidad (II) que oscila de 30/70 a 50/50, y preferiblemente que oscila de 35/65 a 45/55.

Las partículas de material de silicona se pueden obtener especialmente según un procedimiento que comprende:

10 (a) introducir en un medio acuoso, en presencia de al menos un catalizador de hidrólisis, y opcionalmente de al menos un tensioactivo, un compuesto (III) de fórmula SiX₄ y un compuesto (IV) de fórmula RSiY₃, en las que X e Y representan, independientemente entre sí, un grupo alcoxi de C₁-C₄, un grupo alcóxietoxi que contiene un grupo alcoxi de C₁-C₄, un grupo aciloxi de C₂-C₄, un grupo N,N-dialquilamino que contiene grupos alquilo de C₁-C₄, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno, y R representa un grupo orgánico que comprende un átomo de carbono enlazado directamente al átomo de silicio; y

15 (b) poner en contacto la mezcla que resulta de la etapa (a) con una disolución acuosa que contiene al menos un catalizador de polimerización y opcionalmente al menos un tensioactivo, a una temperatura de entre 30 y 85°C, durante al menos dos horas.

La etapa (a) corresponde a una reacción de hidrólisis, y la etapa (b) corresponde a una reacción de condensación.

20 En la etapa (a), la relación en moles de compuesto (III) a compuesto (IV) oscila habitualmente de 30/70 a 50/50, ventajosamente de 35/65 a 45/55, y es preferentemente 40/60. La relación en peso de agua al total de compuestos (III) y (IV) oscila preferiblemente de 10/90 a 70/30. El orden de introducción de los compuestos (III) y (IV) depende generalmente de la velocidad de hidrólisis. La temperatura de la reacción de hidrólisis oscila generalmente de 0 a 40°C, y habitualmente no excede 30°C, para evitar la condensación prematura de los compuestos.

Para los grupos X e Y de los compuestos (III) y (IV):

los grupos alcoxi de C₁-C₄ que se pueden mencionar incluyen grupos metoxi y etoxi;

25 como grupos alcóxietoxi que contienen un grupo alcoxi de C₁-C₄, se puede hacer mención de grupos metóxietoxi y butóxietoxi;

los grupos alcoxi de C₂-C₄ que se pueden mencionar incluyen grupos acetoxi y propioxi;

como grupos N,N-dialquilamino que contienen grupos alquilo de C₁-C₄, se puede hacer mención de grupos dimetilamino y dietilamino;

los átomos de halógeno que se pueden mencionar incluyen átomos de cloro y de bromo.

30 Los compuestos de fórmula (III) que se pueden mencionar incluyen tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, trimetoxietoxisilano, tributoxietoxisilano, tetraacetoxisilano, tetrapropioxisilano, tetraacetoxisilano, tetra(dimetilamino)silano, tetra(dietilamino)silano, silano tetraol, clorosilano triol, diclorodisilanol, tetraclorosilano y clorotrihidrogenosilano. Preferiblemente, el compuesto de fórmula (III) se escoge de tetrametoxisilano, tetraetoxisilano y tetrabutoxisilano, y mezclas de los mismos.

35 El compuesto de fórmula (III) conduce, tras la reacción de polimerización, a la formación de las unidades de fórmula (I).

El compuesto de fórmula (IV) conduce, tras la reacción de polimerización, a la formación de las unidades de fórmula (II).

40 El grupo R en el compuesto de fórmula (IV) tiene el significado como se describe para el grupo R¹ para el compuesto de fórmula (II).

Como ejemplos de compuestos de fórmula (IV) que comprenden un grupo orgánico no reactivo R, se puede hacer mención de metiltrimetoxisilano, etiltrietoxisilano, propiltributoxisilano, butiltributoxisilano, feniltrimetoxietoxisilano, metiltributoxietoxisilano, metiltriacetoxisilano, metiltripropioxisilano, metiltriacetoxisilano, metiltri(dimetilamino)silano, metiltri(dietilamino)silano, metilsilanotriol, metilclorodisilanol, metiltriclorosilano y metiltrihiidrogenosilano.

45 Como ejemplos de compuestos de fórmula (IV) que comprenden un grupo orgánico reactivo R, se puede hacer mención de:

silanos que contienen un grupo epoxi, por ejemplo 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, 3-

- glicidoxipropilmetildimetoxisilano, 2-glicidoxietilmetildimetoxisilano, 3-glicidoxipropildimetilmetoxisilano y 2-glicidoxietildimetilmetoxisilano;
- silanos que contienen un grupo (met)acriloxi, por ejemplo 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 3-acriloxipropiltrimetoxisilano;
- 5 silanos que contienen un grupo alqueno, por ejemplo viniltrimetoxisilano, aliltrimetoxisilano e isopropeniltrimetoxisilano;
- silanos que contienen un grupo mercapto, por ejemplo mercaptopropiltrimetoxisilano y mercaptoetiltrimetoxisilano;
- 10 silanos que contienen un grupo aminoalquilo, por ejemplo 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxisilano, N,N-dimetilaminopropiltrimetoxisilano y N,N-dimetilaminoetiltrimetoxisilano;
- silanos que contienen un grupo haloalquilo, por ejemplo 3-cloropropiltrimetoxisilano y trifluoropropiltrimetoxisilano;
- 15 silanos que contienen un grupo gliceroxi, por ejemplo 3-gliceroxipropiltrimetoxisilano y bis(3-gliceroxipropil)dimetoxisilano;
- silanos que contienen un grupo ureído, por ejemplo 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropilmetildimetoxisilano y 3-ureidopropildimetilmetoxisilano;
- silanos que contienen un grupo ciano, por ejemplo cianopropiltrimetoxisilano, cianopropilmetildimetoxisilano y cianopropildimetilmetoxisilano.
- 20 Preferiblemente, el compuesto de fórmula (IV) que comprende un grupo orgánico reactivo R se escoge de silanos que contienen un grupo epoxi, silanos que contienen un grupo (met)acriloxi, silanos que contienen un grupo alqueno, silanos que contienen un grupo mercapto, y silanos que contienen un grupo aminoalquilo.
- Los ejemplos de compuestos (III) y (IV) que se prefieren para la implementación de esta invención son, respectivamente, tetraetoxisilano y metiltrimetoxisilano.
- 25 Los catalizadores de hidrólisis y de polimerización que se pueden usar, independientemente, incluyen catalizadores básicos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio y amoníaco acuoso, o aminas tales como trimetilamina, trietilamina o hidróxido de tetrametilamonio, o catalizadores ácidos tales como ácidos orgánicos, por ejemplo ácido cítrico, ácido acético, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico o ácido dodecilsulfónico, o ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico.
- 30 Cuando está presente, el tensioactivo usado es preferiblemente un tensioactivo no iónico o aniónico, o una mezcla de los mismos. Como tensioactivo aniónico, se puede usar dodecibencenosulfonato de sodio. El final de la hidrólisis está marcado por la desaparición de los productos (III) y (IV) insolubles en agua, y por la producción de una capa líquida homogénea.
- 35 La etapa (b) de condensación puede usar el mismo catalizador que la etapa de hidrólisis, u otro catalizador escogido de los mencionados anteriormente.
- Después de este proceso, se obtiene una suspensión en agua de las partículas de organosilicona, que entonces se pueden separar opcionalmente de su medio. El procedimiento descrito anteriormente puede comprender así una etapa de filtración adicional, por ejemplo en un filtro de membrana, del producto resultante de la etapa (b), seguido
- 40 opcionalmente de una etapa de centrifugación del filtrado destinada a separar las partículas del medio líquido, y después una etapa de secado de las partículas. Obviamente, se pueden usar otros métodos de separación.
- La forma de las porciones de esfera hueca obtenidas según el procedimiento anterior, y sus tamaños, dependerán especialmente del modo de contacto de los productos de la etapa (b).
- 45 Un pH más bien básico y la introducción en frío del catalizador de polimerización en la mezcla obtenida de la etapa (a) conducirán a porciones de esferas huecas con forma de "bol" con un fondo redondeado, mientras que un pH más bien ácido y la introducción gota a gota de la mezcla obtenida de la etapa (a) en el catalizador de polimerización caliente conducirán a porciones de esferas huecas con una sección transversal con forma de "herradura".
- Según una realización preferida de la invención, se usan porciones de esferas huecas con forma de "bol". Éstas se pueden obtener como se describe en las solicitudes de patente JP-A-2003-128788 o FR 2902654.
- 50 Las porciones de esferas huecas con forma de herradura se describen en la solicitud de patente JP-A-2000-191789.

La Figura 1 del documento FR 2902654 ilustra una partícula cóncava en forma de porciones de esferas con una sección transversal con forma de bol. La anchura W2 corresponde al diámetro de las partículas.

5 Como surge de esta figura, estas porciones cóncavas están formadas (en una sección perpendicular al plano de la abertura delimitada por la porción de esfera hueca) de un pequeño arco interno (11), un gran arco externo (21) y segmentos (31) que conectan los extremos de los arcos respectivos, oscilando la anchura (W1) entre los dos extremos del pequeño arco interno (11) de 0,01 a 8 µm, y preferiblemente de 0,02 a 6 µm de media, oscilando la anchura (W2) entre los dos extremos del arco externo grande (21) de 0,05 a 10 µm, y preferiblemente de 0,06 a 8 µm de media, y oscilando la altura (H) del arco externo grande (21) de 0,015 a 8 µm, y preferiblemente de 0,03 a 6 µm de media.

10 Los tamaños mencionados anteriormente se obtienen calculando la media de los tamaños de cien partículas escogidas a partir de una imagen obtenida usando un microscopio electrónico de barrido.

Como partículas cóncavas en formas de porciones de esferas que se pueden usar según la invención, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen:

15 partículas con forma de bol que consisten en la organosilicona reticulada Tak-110 (polímero reticulado de metilsilanol/silicato) de la compañía Takemoto Oil & Fat, de anchura 2,5 µm, altura 1,2 µm y grosor 150 nm (partículas vendidas con el nombre NLK-506 por la compañía Takemoto Oil & Fat);

partículas con forma de bol que consisten en la organosilicona reticulada Tak-110 (polímero reticulado de metilsilanol/silicato) de la compañía Takemoto Oil & Fat, de anchura 0,8 µm, altura 0,4 µm y grosor 130 nm (partículas vendidas con el nombre NLK-515 por la compañía Takemoto Oil & Fat);

20 partículas con forma de bol que consisten en la organosilicona reticulada Tak-110 (polímero reticulado de metilsilanol/silicato) de la compañía Takemoto Oil & Fat, de anchura 7 µm, altura 3,5 µm y grosor 200 nm (partículas vendidas con el nombre NLK-510 por la compañía Takemoto Oil & Fat).

Estas partículas comprenden, o incluso consisten en, polímero cruzado de metilsilanol/silicato.

25 Ventajosamente, las partículas cóncavas de silicona, en particular los boles, tienen un diámetro medio menor o igual a 5 µm, especialmente que oscila de 0,1 µm a 5 µm, preferentemente que oscila de 0,2 a 5 µm, más preferentemente que oscila de 0,5 a 4 µm, e incluso más preferiblemente que oscila de 0,5 a 3 µm.

Politopos

30 Según otra variante, las micropartículas que se pueden usar según la invención son partículas finas no esféricas en forma de polígonos que tienen al menos seis caras cóncavas. Estas partículas se caracterizan por un valor medio de los diámetros exteriores máximos de las mencionadas partículas finas no esféricas individuales que oscila de 0,1 a 20 µm; un valor medio de la relación entre los diámetros exteriores mínimos y los diámetros exteriores máximos de las mencionadas partículas finas no esféricas individuales que oscila de 0,60 a 0,97; y un número medio de superficies cóncavas, cuya relación del diámetro máximo relativo al diámetro exterior máximo oscila de 0,50 a 0,90, oscilando de 6 a 14 por partícula fina no esférica.

35 Estas partículas se describen con mayor detalle en la solicitud de patente EP 2476719 A1.

Las partículas finas no esféricas en forma de polígonos que tienen al menos seis caras cóncavas que se pueden usar según la invención también son conocidas como "politopos" o "tabas", y la dimensión más grande de estas partículas oscila preferiblemente de 1 a 10 µm).

Pelotas de golf

40 Como pelotas de golf que se pueden usar, se puede hacer mención más particularmente de micropartículas de silicona orgánica que comprenden una estructura reticulada de polisiloxano, de forma global esférica, y que tienen una multitud de surcos en su superficie.

45 Más particularmente, la estructura reticulada de polisiloxano es una estructura en la que las unidades de polisiloxano forman una red tridimensional. Preferiblemente, las mencionadas unidades de siloxano comprenden al menos dos tipos de unidad escogidos de las unidades de fórmula (1), y preferiblemente comprenden una unidad de fórmula promedio (2); siendo las mencionadas fórmulas las siguientes:



50 en las que R¹ y R² representan un grupo orgánico enlazado directamente al átomo de silicio vía un átomo de carbono; m es un número entero que oscila de 0 a 3; n oscila de 0,78 a 0,95.

Las unidades de fórmula (1) representan más particularmente $\text{SiO}_{4/2}$, $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$, $\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$ y $\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$, en las que R^1 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan más particularmente un grupo hidrocarbonado tal como un grupo alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o aralquilo, conteniendo el grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo o butilo, preferiblemente metilo, y representando el grupo aromático más particularmente un fenilo.

5 Los grupos hidrocarbonados pueden estar sustituidos con un grupo epoxi o gliceroxi, un átomo de halógeno, un grupo ureído, un radical ciano o un radical amino, y preferiblemente un grupo glicidoxialquilo de $\text{C}_1\text{-C}_4$, tal como 2-glicidoxietilo o 3-glicidoxipropilo, 2-(glicidoxicarbonil)alquilos de $\text{C}_1\text{-C}_4$ tales como 2-(glicidoxicarbonil)etilo o 2-(glicidoxicarbonil)propilo, 2-(epoxiciclohexil)alquilos de $\text{C}_1\text{-C}_4$ tal como 2-(3,4-epoxiciclohexil)propilo; prefiriéndose los radicales que comprenden radicales epoxi, junto con 2-glicidoxietilo y 3-glicidoxipropilo.

10 Según una primera variante, en el caso en el que R^1 represente un grupo hidrocarbonado no sustituido como se describe previamente, las unidades de siloxano representadas por la fórmula (1) se pueden escoger de 1) anhídrido silícico, 2) una unidad de siloxano representada por $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$, tal como una unidad de metilsiloxano, etilsiloxano, butilsiloxano o fenilsiloxano, 3) una unidad de siloxano representada por $\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$, tal como una unidad de dimetilsiloxano, dietilsiloxano, dibutilsiloxano, metilfenilsiloxano o difenilsiloxano, o 4) una unidad de siloxano representada por $\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$, tal como una unidad de trimetilsiloxano, trietilsiloxano, tributilsiloxano, dimetilfenilsiloxano o dietilfenilsiloxano. Se prefieren las unidades de metilsiloxano, dimetilsiloxano y trimetilsiloxano.

Según una segunda variante, en el caso en el que R^1 represente un radical hidrocarbonado sustituido como se describe previamente, las unidades de siloxano representadas por la fórmula (1) se pueden escoger ventajosamente de 1) una unidad de siloxano representada por $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$, tal como una unidad de 3-glicidoxipropilsiloxano o 2-glicidoxietilsiloxano, 2) una unidad de siloxano representada por $\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$, tal como una unidad de 3-glicidoxipropilmetilsiloxano o 2-glicidoxietilmetilsiloxano, o 3) una unidad de siloxano representada por $\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$, tal como una unidad de 3-glicidoxipropildimetilsiloxano o 2-glicidoxietildimetilsiloxano.

En el caso en el que la estructura reticulada de polisiloxano comprenda unidades de siloxano como se describen anteriormente, la fórmula promedio de las unidades de siloxano se representa mediante la fórmula promedio (2) indicada previamente. Preferiblemente, n en la fórmula (2) oscila de 0,78 a 0,95, y preferiblemente de 0,80 a 0,90. Por ejemplo, un polisiloxano reticulado puede consistir en unidades 1) $\text{SiO}_{4/2}$, $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$, $\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$ y $\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$, 2) unidades $\text{SiO}_{4/2}$, $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ y $\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$, o 3) $\text{SiO}_{4/2}$ y $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$, prefiriéndose los polisiloxanos reticulados que comprenden $\text{SiO}_{4/2}$ y $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$, en los que la relación en moles $\text{SiO}_{4/2}/\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ está entre 5/95 y 22/78, y preferiblemente entre 10/90 y 20/80.

30 Las micropartículas de silicona orgánica tienen, como se indicó anteriormente, una estructura global esférica y un diámetro medio que oscila de 0,1 a 10 μm , y preferiblemente de 0,1 a 7 μm . Se debería observar que el diámetro medio se mide vía el método de difracción/difusión por láser.

Con respecto a los surcos en la superficie de las micropartículas, su estructura puede estar influida por la proporción de las unidades de siloxano. Cuando se observan desde la superficie de la micropartícula, pueden ser de forma virtualmente circular, elíptica, en forma de arrugas (similar a arrugas) o de forma irregular, o incluso una combinación de varias formas. Sin embargo, se prefieren micropartículas que comprenden en su superficie una multitud de surcos de estructura virtualmente circular (aspecto de pelota de golf).

Las micropartículas de silicona se pueden preparar según varios métodos.

Preferiblemente, se llevan a cabo las dos etapas siguientes:

40 Etapa 1:

En esta etapa, se hace uso de al menos dos compuestos que son capaces de formar compuestos de silanol, escogidos de los compuestos de fórmula (3) detallada más tarde, con un valor medio del coeficiente p de entre 0,78 y 0,95.

Estos compuestos se hidrolizan en presencia de un catalizador para producir los compuestos silanólicos.

45 La fórmula (3) es como sigue: $\text{R}^3_a\text{SiX}_{(4-p)}$, en la que:

R^3 es un grupo orgánico enlazado directamente al átomo de silicio vía un átomo de silicio,

X representa un grupo alcoxi de $\text{C}_1\text{-C}_4$, un grupo alcoxiatoxi en el que el grupo alcoxi es $\text{C}_1\text{-C}_4$, un grupo aciloxi de $\text{C}_2\text{-C}_4$, un grupo N,N-dialquilamino en el que los radicales alquilo, que pueden ser idénticos o diferentes, son $\text{C}_1\text{-C}_4$, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno,

50 p es un número entero que oscila de 0 a 3.

Estos compuestos de fórmula (3) se forman tras el proceso de las unidades de estructura (1). Los compuestos que son capaces de formar silanoles están representados ventajosamente por los compuestos SiX_4 , R^3SiX_3 , R^3_2SiX_2 y R^3SiX .

Se debería observar que R^3 tiene el mismo significado que los radicales R^1 de fórmula (1).

X representa 1) un grupo alcoxi de C_1 - C_4 tal como metoxi o etoxi, 2) un grupo alcoxiatoxi con un grupo alcoxi de C_1 - C_4 , tal como metoxiatoxi o butoxiatoxi, 3) un grupo aciloxi de C_1 - C_4 , tal como acetoxi o propoxi, 4) un grupo N,N-dialquilamino, siendo los radicales alquilo, que pueden ser idénticos o diferentes, C_1 - C_4 , tal como dimetilamino o dietilamino, 5) un grupo hidroxilo, 6) un átomo de halógeno tal como cloro o bromo, o 7) un átomo de hidrógeno.

Según una primera variante, cuando R^3 representa un grupo hidrocarbonado (tal como R^1), el compuesto que es capaz de formar silanoles (fórmula 3) se puede escoger de 1) SiX_4 , tal como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano o tetraclorosilano, 2) R^3SiX_3 , tal como metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltriacetoxisilano, feniltrimetoxisilano, metiltris(dimetilamino)silano, metiltriclorosilano, feniltriclorosilano, metildiclorometoxisilano, metildiclorohidrogensilano, metilsilanotriol, metildiclorosilanol o metilclorosilanol, 3) $R^3_2SiX_2$, tal como dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, metilfenildimetoxisilano, dimetildiactoxisilano, dimetilbis(dimetilamino)silano, dimetildiclorosilano, dietildiclorosilano, difenildiclorosilano, dimetilclorometoxisilano, metiletildiclorosilano, dimetilsilanodiol o dietilsilanodiol, o 4) R^3_3SiX , tal como trimetilmetoxisilano, trimetiletoxisilano, dimetiletilmetoxisilano, trimetilacetoxisilano, trimetil-(dimetilamino)silano, trimetilclorosilano, trifenilclorosilano o trimetilsilanol. Los compuestos preferidos se escogen de compuestos que forman finalmente una unidad de metilsiloxano, dimetilsiloxano o trimetilsiloxano.

Según una segunda variante, cuando R^3 representa un grupo hidrocarbonado sustituido (tal como R^1), el compuesto que es capaz de formar silanoles (fórmula 3) se puede escoger de 1) un silano que comprende un grupo epoxi, tal como 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriétoxosilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, 2-glicidoxietilmetildimetoxisilano, 3-glicidoxipropildimetilmetoxisilano o 2-glicidoxietildimetilmetoxisilano, 2) un silano que comprende un grupo gliceroxi, tal como 3-gliceroxiopropiltrimetoxisilano o bis(3-gliceroxiopropil)dimetoxisilano, 3) un silano que comprende un grupo haloalquilo, tal como 3-cloropropiltrimetoxisilano o trifluoropropiltrimetoxisilano, 4) un silano que comprende un grupo ureído, tal como 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropilmetildimetoxisilano o 3-ureidopropildimetilmetoxisilano, 5) un silano que comprende un grupo ciano, tal como cianopropiltrimetoxisilano, cianopropilmetildimetoxisilano o cianopropildimetilmetoxisilano, o 6) un silano que comprende un grupo N,N-dialquilamino, tal como N,N-dimetilaminopropiltrimetoxisilano, N,N-dimetilaminopropilmetildimetoxisilano o N,N-dimetilaminopropildimetilmetoxisilano. Los compuestos preferidos comprenden un grupo epoxi.

En esta primera etapa, los compuestos que son capaces de formar silanoles se escogen de manera que el valor de p en la composición media, es decir, en la fórmula (3), sea de 0,78 a 0,95, y preferiblemente 0,80 a 0,90.

Además, los mencionados compuestos se escogen más particularmente de aquellos que comprenden 1) SiX_4 , R^3SiX_3 , $R^3_2SiX_2$ y R^3_3SiX , 2) aquellos que comprenden SiX_4 , R^3SiX_3 y $R^3_2SiX_2$, 3) aquellos que comprenden SiX_4 y R^3SiX_3 ; siendo los compuestos preferidos aquellos que comprenden SiX_4 , R^3SiX_3 , más particularmente con una relación en moles SiX_4/R^3SiX_3 entre 5/95 y 22/78, y preferiblemente entre 10/90 y 20/80.

Durante la primera etapa, el catalizador de hidrólisis usado se escoge de los usados convencionalmente en el campo.

Como ejemplos de catalizadores adecuados, se puede hacer mención de ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, y también ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido cítrico, ácido metanosulfónico, ácido para-toluenosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico y ácido dodecilsulfónico.

Entre los catalizadores adecuados, también se puede hacer mención de bases minerales tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio, y bases orgánicas tales como amoníaco, trimetilamina, trietilamina, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de dodecildimetilhidroxietilamonio, y metóxido sódico.

Durante la primera etapa, los compuestos que son capaces de formar silanoles y el catalizador de hidrólisis se mezclan con agua.

La relación en peso de agua/compuestos que son capaces de formar silanoles está entre 10/90 y 70/30.

Ventajosamente, el contenido de catalizador de hidrólisis no es mayor que 1% en peso con respecto al peso total de compuestos que son capaces de formar silanoles.

La mezcla de reacción también puede comprender al menos un tensioactivo que puede facilitar la reacción con agua de los compuestos que forman silanoles.

La primera etapa se puede llevar a cabo añadiendo en agua, en una sola porción, los compuestos que son capaces de formar silanoles, o añadiendo gradualmente los mencionados compuestos. Si los compuestos que son capaces de formar silanoles tienen reactividades muy diferentes, es posible hidrolizarlos de forma separada, secuencialmente, comenzando con aquellos que tienen la reactividad más lenta, y añadiendo entonces aquellos de mayor reactividad y continuando entonces la hidrólisis.

La temperatura de reacción es tal que se evita la condensación de los compuestos de silanol formados durante esta primera etapa. Más particularmente, la temperatura está entre 0 y 40°C, y preferiblemente no es mayor que 30°C.

Los silanoles derivados de la primera etapa se usan en la segunda etapa.

5 El medio de reacción se puede usar según se obtiene, o también se puede pretratar antes de la segunda etapa, a fin de eliminar el catalizador de hidrólisis, los reactivos sin reaccionar, o también se puede tratar para desactivar el catalizador de hidrólisis que queda, por ejemplo mediante neutralización.

Etapa 2:

10 Los silanoles derivados de la primera etapa se condensan entonces colocándolos en contacto con una disolución acuosa que comprende al menos un catalizador de condensación que es adecuado para producir micropartículas de silicona orgánica.

El catalizador de policondensación se puede escoger de catalizadores ácidos o básicos usados durante la primera etapa.

15 Durante esta etapa, los silanoles derivados de la primera etapa y el catalizador o catalizadores de policondensación se pueden mezclar juntos en total, o también se pueden colocar en contacto de forma gradual. Preferiblemente, los silanoles derivados de la etapa anterior se introducen gradualmente en una disolución que comprende el catalizador o catalizadores de policondensación.

Habitualmente, el contenido de catalizador o catalizadores de policondensación oscila entre 1% y 40% en peso, y preferiblemente entre 3% y 30% en peso con respecto a los silanoles derivados de la primera etapa.

20 La temperatura a la que se lleva a cabo la segunda etapa es generalmente al menos 40°C y 100°C, y está preferiblemente entre 60 y 95°C.

Entonces se obtienen micropartículas de silicona en forma de una suspensión acuosa.

Tras la reacción, las micropartículas se separan de la mezcla de reacción acuosa y se secan.

25 Por ejemplo, la mezcla de reacción se puede hacer pasar a través de un filtro (por ejemplo un filtro de membrana), y las micropartículas recuperadas pueden sufrir entonces centrifugación o filtración, especialmente a presión. Entonces se secan ventajosamente a una temperatura de entre 100 y 250°C.

También es posible secar directamente la mezcla de reacción a una temperatura de entre 100 y 250°C, por ejemplo mediante atomización.

Las micropartículas se muelen preferiblemente, especialmente usando un molino de chorro.

30 Las micropartículas de este tipo, y los procedimientos para obtenerlas, se describen especialmente en la patente japonesa JP 3846667 presentada por Takemoto Oil & Fat.

Como micropartículas de tipo "pelota de golf" que se pueden usar según la invención, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen las micropartículas NLK800 y NLK801 de la compañía Takemoto Oil & Fat.

35 Preferiblemente, la cantidad total de micropartículas sólidas que comprenden al menos una parte curvada y al menos una ruptura de curvatura de la mencionada parte curvada oscila de 1% a 10%, y preferiblemente de 2% a 7% en peso, con respecto al peso total de la emulsión.

Pelotas de rugby

Como se señala anteriormente, la emulsión O/O según la invención puede comprender además micropartículas que comprenden solamente una curvatura. Pueden tener forma no (hemi)esférica, en particular forma fusiforme, también conocida como forma de "pelota de rugby".

40 En el presente texto, una forma fusiforme o de "pelota de rugby" se refiere a una forma, tal como una esfera, que se extiende en una dirección para tener un eje principal a lo largo del cual la partícula fusiforme tiene el diámetro más largo L_1 que está entre aproximadamente 0,05 μm y aproximadamente 20 μm , y dos ejes menores L_2 perpendiculares al eje principal y a lo largo de cada uno de los cuales la partícula fusiforme tiene el diámetro más pequeño que está entre aproximadamente 0,03 μm y aproximadamente 15 μm , estando L_1/L_2 entre
45 aproximadamente 1,1 y aproximadamente 3,3.

El material de organosilicio de estructura de polisiloxano reticulado comprende preferiblemente, o incluso está compuesto de, unidades de fórmula (I): SiO_2 , y de fórmula (II): $\text{R}^1\text{SiO}_{1,5}$, en la que R^1 representa un grupo orgánico que contiene un átomo de carbono enlazado directamente al átomo de silicio. El grupo orgánico puede ser un grupo orgánico reactivo o un grupo orgánico no reactivo, y es preferiblemente un grupo orgánico no reactivo.

- El material de organosilicio de estructura de polisiloxano reticulado también comprende preferiblemente una primera, una segunda y una tercera unidad de siloxano, que son, respectivamente, de la fórmula (I): SiO_2 , y de fórmula (II): $\text{R}^1\text{SiO}_{1,5}$, y de fórmula (III): $\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}$, en las que R^1 , R^2 y R^3 son cualesquiera grupos orgánicos idénticos o diferentes, que contienen un átomo de carbono enlazado directamente a un átomo de silicio; R^2 y R^3 pueden ser
- 5 independientemente un grupo orgánico no reactivo, o un grupo orgánico que no contiene un grupo reactivo, o un grupo orgánico reactivo, o un grupo orgánico que contiene un grupo reactivo. Sin embargo, R^2 y/o R^3 representan preferiblemente un grupo orgánico reactivo o un grupo orgánico que contiene un grupo reactivo.
- El grupo orgánico no reactivo puede ser un grupo alquilo de C_1 - C_4 , especialmente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo, o un grupo fenilo, y preferiblemente un grupo metilo.
- 10 El grupo orgánico reactivo puede ser un grupo epoxi, un grupo (met)acrililoixi, un grupo alqueniilo, un grupo mercaptoalquilo, aminoalquilo o haloalquilo, un grupo gliceroxi, un grupo ureído, o un grupo ciano. Preferiblemente, el grupo orgánico reactivo puede ser un grupo epoxi, un grupo (met)acrililoixi, un grupo alqueniilo, o un grupo mercaptoalquilo o aminoalquilo. El grupo orgánico reactivo comprende generalmente de 2 a 6 átomos de carbono, y especialmente de 2 a 4 átomos de carbono.
- 15 Los grupos epoxi que se pueden mencionar incluyen un grupo 2-glicidoxietilo, un grupo 3-glicidoxipropilo y un grupo 2-(3,4-epoxiciclohexil)propilo.
- Los grupos (met)acrililoixi que se pueden mencionar incluyen un grupo 3-metacrililoixipropilo y un grupo 3-acrililoixipropilo.
- Los grupos alqueniilo que se pueden mencionar incluyen grupos vinilo, alilo e isopropeniilo.
- 20 Los grupos mercaptoalquilo que se pueden mencionar incluyen grupos mercaptopropilo y mercaptoetilo.
- Los grupos aminoalquilo que se pueden mencionar incluyen un grupo 3-[(2-aminoetil)amino]propilo, un grupo 3-aminopropilo y un grupo N,N-dimetilaminopropilo.
- Los grupos haloalquilo que se pueden mencionar incluyen un grupo 3-cloropropilo y un grupo trifluoropropilo.
- Los grupos gliceroxi que se pueden mencionar incluyen un grupo 3-gliceroxipropilo y un grupo 2-gliceroxietilo.
- 25 Un grupo ureído que se puede mencionar incluye un grupo 2-ureidoetilo.
- Los grupos ciano que se pueden mencionar incluyen grupos cianopropilo y grupos cianoetilo.
- Preferiblemente, en la unidad de fórmula (II), R^1 representa un grupo metilo.
- Ventajosamente, el material de organosilicio comprende las unidades (I) y (II) en una relación en moles de unidad (I)/unidad (II) que oscila de 30/70 a 50/50, y preferiblemente que oscila de 35/65 a 45/55.
- 30 También ventajosamente, el material de organosilicio comprende unidades (I), (II) y (III), de manera que la relación en moles de la suma molar de la primera unidad de siloxano (I) y de la segunda unidad (II) a la tercera unidad de siloxano (III) está aproximadamente entre 99/1 y 50/50, y más preferiblemente entre 90/10 y 60/40. La relación en moles de la primera unidad de siloxano (I) con respecto a la segunda unidad de siloxano (II) puede estar preferiblemente de forma aproximada entre 23/77 y 40/60.
- 35 Las micropartículas de organosilicio se pueden obtener especialmente vía un procedimiento que comprende:
- (a) introducir en un medio acuoso, en presencia de al menos un catalizador de hidrólisis, y opcionalmente de al menos un tensioactivo, un compuesto (IV) de fórmula SiX_4 y un compuesto (V) de fórmula R^4SiY_3 , en las que X e Y representan, independientemente entre sí, un grupo alcoxi de C_1 - C_4 , un grupo alcóxietoxi que comprende un grupo alcoxi de C_1 - C_4 , un grupo aciloxi de C_2 - C_4 , un grupo N,N-dialquilamino que comprende
- 40 un grupo alquilo de C_1 - C_4 , un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno o un átomo de hidrógeno, y R representa un grupo orgánico que comprende un átomo de carbono enlazado directamente al átomo de silicio; y
- (b) la operación durante la cual la mezcla que resulta de la etapa (a) se pone en contacto con una disolución acuosa que contiene al menos un catalizador de polimerización y opcionalmente al menos un tensioactivo, a
- 45 una temperatura de entre 30 y 85°C, durante al menos dos horas.
- La etapa (a) corresponde a una reacción de hidrólisis, y la etapa (b) corresponde a una reacción de condensación.
- En la etapa (a), la relación en moles entre el compuesto (IV) y el compuesto (V) está generalmente en el intervalo de 23/77 a 40/60, ventajosamente de 35/65 a 45/55, y es preferiblemente 40/60.
- Las partículas de organosilicio también se pueden obtener vía un procedimiento que comprende:

(a) introducir en un medio acuoso, en presencia de al menos un catalizador de hidrólisis, un compuesto de silicio que forma un grupo de silanol (IV) de fórmula SiX_4 , un compuesto de silicio que forma un grupo de silanol (V) de fórmula R^4SiY_3 , y un compuesto de silicio que forma un grupo de silanol (VI) de fórmula $\text{R}^5\text{R}^6\text{SiZ}_2$, en una relación en moles (compuesto de silicio que forma un grupo de silanol (IV) y compuesto de silicio que forma un grupo de silanol (V))/compuesto de silicio que forma un grupo de silanol (VI) de 99/1 a 50/50, preferiblemente de 90/10 a 60/40, de manera que los compuestos de silicio que forman un grupo de silanol se hidrolizan para generar un compuesto de silanol (además, los compuestos de silicio que forman un silanol de fórmulas (IV) y (V) están preferiblemente en una relación en moles de 23/77 a 40/60); y

(b) investigar la reacción de condensación del compuesto de silanol generado en un medio acuoso en presencia de al menos un catalizador de hidrólisis.

La relación en peso entre agua y el total de compuestos (IV) y (V) está preferiblemente en el intervalo de 10/90 a 70/30. El orden de introducción de los compuestos (IV) y (V) depende generalmente de su velocidad de hidrólisis. La temperatura de la reacción de hidrólisis está generalmente en el intervalo de 0 a 40°C, y generalmente no supera 30°C, para evitar la condensación prematura de los compuestos.

Para los grupos X, Y y Z de los compuestos (IV), (V) y (VI):

los grupos alcoxi de C₁-C₄ que se pueden mencionar incluyen grupos metoxi y etoxi;

los grupos alcóxietoxi que comprenden un grupo alcoxi de C₁-C₄ que se pueden mencionar incluyen grupos metóxietoxi y butóxietoxi;

los grupos aciloxi de C₂-C₄ que se pueden mencionar incluyen grupos acetoxi y propioniloxi;

los grupos N,N-dialquilamino que comprenden un grupo alquilo de C₁-C₄ que se pueden mencionar incluyen grupos dimetilamino y dietilamino;

los átomos de halógeno que se pueden mencionar incluyen átomos de cloro y de bromo.

Los compuestos de fórmula (IV) que se pueden mencionar incluyen tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrabutoxisilano, trimetoxietoxisilano, tributoxietoxisilano, tetraacetoxisilano, tetrapropioxisilano, tetra(dimetilamino)silano, tetra(dietilamino)silano, silano tetraol, clorosilano triol, diclorodisilanol, tetraclorosilano y clorotrihidrogenosilano. Preferiblemente, el compuesto de fórmula (IV) se escoge de tetrametoxisilano, tetraetoxisilano y tetrabutoxisilano, y mezclas de los mismos.

El compuesto de fórmula (IV) conduce, tras la reacción de polimerización, a la formación de las unidades de fórmula (I).

El compuesto de fórmula (V) conduce, tras la reacción de polimerización, a la formación de las unidades de fórmula (II).

El grupo R en el compuesto de fórmula (V) tiene el significado como se describe para el grupo R¹ del compuesto de fórmula (II).

Como ejemplos de compuestos de fórmula (V) que comprenden un grupo orgánico no reactivo R, se puede hacer mención de metiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, propiltributoxisilano, butiltributoxisilano, feniltrimetoxietoxisilano, metiltributoxietoxisilano, metiltriacetoxisilano, metiltriopropioxisilano, metiltri(dimetilamino)silano, metiltri(dietilamino)silano, metilsilanol triol, metilclorodisilanol, metiltri clorosilano o metiltri hidrogenosilano.

Como ejemplos de compuestos de fórmula (V) que comprenden un grupo orgánico reactivo R, se puede hacer mención de:

silanos que comprenden un grupo epoxi, tales como (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-glicidoxipropil)triethoxisilano, [2-(3,4-epoxiciclohexil)etil]trimetoxisilano, (3-glicidoxipropil)metildimetoxisilano, (2-glicidoxietil)metildimetoxisilano, (3-glicidoxipropil)dimetilmetoxisilano o (2-glicidoxietil)dimetilmetoxisilano;

silanos que comprenden un grupo (met)acrililoxi, tales como (3-metacrililoxipropil)trimetoxisilano o (3-acrililoxipropil)trimetoxisilano;

silanos que comprenden un grupo alqueno, tales como viniltrimetoxisilano, aliltrimetoxisilano o isopropeniltrimetoxisilano;

silanos que comprenden un grupo mercapto, tales como mercaptopropiltrimetoxisilano o mercaptoetiltrimetoxisilano;

silanos que comprenden un grupo aminoalquilo, tales como (3-aminopropil)trimetoxisilano, (3-[(2-aminoetil)amino]propil)trimetoxisilano, (N,N-dimetilaminopropil)trimetoxisilano o (N,N-dimetilaminoetil)trimetoxisilano;

5 silanos que comprenden un grupo haloalquilo, tales como (3-cloropropil)trimetoxisilano o trifluoropropiltrimetoxisilano;

silanos que comprenden un grupo gliceroxi, tales como (3-gliceroxipropil)trimetoxisilano o bis(3-gliceroxipropil)dimetoxisilano;

silanos que comprenden un grupo ureído, tales como (3-ureidopropil)trimetoxisilano, (3-ureidopropil)metildimetoxisilano o (3-ureidopropil)dimetildimetoxisilano;

10 silanos que comprenden un grupo ciano, tales como cianopropiltrimetoxisilano, cianopropilmetildimetoxisilano o cianopropildimetildimetoxisilano.

Preferiblemente, el compuesto de fórmula (V) que comprende un grupo orgánico reactivo R se escoge de silanos que comprenden un grupo epoxi, silanos que comprenden un grupo (met)acrililoxi, silanos que comprenden un grupo alqueno, silanos que comprenden un grupo mercapto, o silanos que comprenden un grupo aminoalquilo.

15 Los ejemplos de compuestos (IV) y (V) que se prefieren a la implementación de esta invención son, respectivamente, tetraetoxisilano y metiltrimetoxisilano.

Los catalizadores de hidrólisis y de polimerización que se pueden usar, independientemente, incluyen catalizadores básicos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio o aminas (tales como amoníaco, trimetilamina, trietilamina, o hidróxido de tetrametilamonio), o catalizadores ácidos escogidos de ácidos orgánicos, tales como ácido cítrico, ácido acético, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico o ácido dodecilsulfónico, o ácidos minerales tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Cuando está presente, el tensioactivo usado es preferiblemente un tensioactivo no iónico o aniónico, o una mezcla de los mismos. Como tensioactivo aniónico, se puede usar dodecibencenosulfonato de sodio. El final de la hidrólisis está marcado por la desaparición de los productos (IV) y (V) insolubles en agua, y por la producción de una capa líquida homogénea.

20 El compuesto de silicio de fórmula (VI) que forma un silanol forma como resultado la unidad de siloxano (III). El grupo Z en la fórmula (VI) se puede escoger de los grupos enunciados para el grupo X en la fórmula (IV). R⁵ y R⁶ en la fórmula (VI) se pueden escoger de los grupos descritos para R² y R³ en la fórmula (III).

30 La etapa (b) de condensación puede usar el mismo catalizador que la etapa de hidrólisis, u otro catalizador escogido de los mencionados anteriormente.

Al final de este procedimiento, se obtiene una suspensión en agua de partículas finas de organosilicio, siendo dichas partículas opcionalmente capaces de ser separadas subsiguientemente de su medio. El procedimiento descrito anteriormente puede comprender consiguientemente una etapa de filtración adicional, por ejemplo en un filtro de membrana, del producto que resulta de la etapa (b), seguido opcionalmente de una etapa de centrifugación del filtrado destinado a separar las micropartículas del medio líquido, y después de una etapa de secado de las partículas. Obviamente, se pueden usar otros procedimientos de separación.

Las micropartículas fusiformes pueden comprender hendiduras a lo largo de sus ejes principales.

40 Además, las micropartículas fusiformes representan generalmente menos de 40% en peso, preferiblemente aproximadamente entre 1% en peso y 40% en peso, preferiblemente aproximadamente entre 5% en peso y 20% en peso, y más preferiblemente aproximadamente entre 10% en peso y 15% en peso, de la composición de polvo.

Según una realización particular, el polisiloxano reticulado comprende una primera, una segunda y una tercera unidad de siloxano, que son, respectivamente, SiO₂, R¹SiO_{1,5} y R²R³SiO, en las que R¹, R² y R³ son cualesquiera grupos orgánicos idénticos o diferentes, que comprenden un átomo de carbono enlazado directamente al átomo de silicio. La relación en moles de la tercera unidad de siloxano con respecto a la suma molar de las unidades de siloxano primera, segunda y tercera está aproximadamente entre 1% y 50%.

45 La relación en moles de la primera unidad de siloxano con respecto a la segunda unidad de siloxano está aproximadamente entre 23/77 y 40/60. En la composición de polvo según la presente invención, R¹ y R² y/o R³ se pueden escoger preferiblemente del grupo que consiste en el grupo epoxi, el grupo (met)acrililoxi, el grupo mercaptoalquilo, el grupo aminoalquilo y los grupos orgánicos que comprenden cualesquiera de los grupos anteriores.

Las micropartículas fusiformes y los procedimientos para obtenerlas se describen especialmente en las solicitudes de patentes japonesas 2003-171465 o 2010-057419 (o patente europea EP 2433979) presentadas por Takemoto Oil & Fat.

Aceites

- La emulsión según la invención comprende dos fases oleosas, comprendiendo una primera fase oleosa al menos un primer aceite escogido de aceites de silicona, aceites hidrocarbonados y fluoroaceites, y comprendiendo una segunda fase oleosa al menos un segundo aceite que es inmiscible con el primer aceite o aceites, a temperatura ambiente y a presión atmosférica (760 mmHg/1,013×10⁵ Pa).
- Para los fines de la presente invención, la expresión “aceites inmiscibles” significa que el mezclamiento de estos dos aceites no conduce a una disolución monofásica homogénea. El mencionado mezclamiento se lleva a cabo con la misma cantidad en peso de cada aceite.
- Para los fines de la invención, el término “aceite” significa un compuesto que es líquido a temperatura ambiente y a presión ambiente, y preferiblemente cuya viscosidad máxima es 200000 cPs (200 Pa.s) a 25°C.
- También, y preferiblemente, al menos uno de los aceites se escoge de compuestos inmiscibles con agua (la evaluación se realiza con un protocolo de ensayo que se describe más tarde). Según una realización particularmente ventajosa de la invención, el aceite o aceites se escogen de compuestos inmiscibles con agua.
- Se debería observar que las viscosidades se miden según el siguiente protocolo:
- la viscosidad se mide a 25°C ± 0,5°C usando un reómetro de esfuerzo controlado Haake RS600 de la compañía Thermo Rheo, equipado con un husillo de geometría de cono/plato con un diámetro de entre 2 cm y 6 cm y un ángulo de entre 1° y 2°, dependiendo la elección del husillo de la viscosidad a medir (cuanto más fluida es la formulación, mayor es el diámetro del cono escogido y menor es el ángulo).
- La medida se lleva a cabo aplicando sobre la muestra de aceite un ascenso logarítmico de gradiente de cizallamiento $\dot{\epsilon}'$ que oscila de 10⁻³ s⁻¹ a 1000 s⁻¹ durante 5 minutos.
- Entonces se representa gráficamente el reograma que representa el cambio de viscosidad en función del gradiente de cizallamiento $\dot{\epsilon}'$.
- El valor bajo consideración es el de la viscosidad a 500 s⁻¹, ya sea que se mida en este gradiente o se extrapole mediante la gráfica si ningún punto experimental corresponde a este valor.
- Más particularmente, se afirma que los aceites son “inmiscibles” cuando al mezclarlos se produce una separación de fases según los siguientes protocolos:
- para aceites cuya viscosidad es menor que 10000 cPs (10 Pa.s) a 25°C, los dos aceites a evaluar se introducen (5 g/5 g) a temperatura ambiente en un tubo de centrifugadora plástico de punta cónica (ref. Corning® 15 ml PET Centrifuge Tubes, Rack Packed with Plug Seal Cap, Sterile (Producto #430055), que se coloca en una máquina Vortex Genie 2. La agitación se lleva a cabo a la velocidad 10 durante 10 segundos, seguido de la inversión manual del tubo antes de volverlo a colocar en la máquina Vortex. Este ciclo se repite tres veces sucesivamente. La mezcla se deja reposar entonces a temperatura ambiente durante 48 horas.
- Si al menos uno de los aceites tiene una viscosidad mayor o igual a 10000 cPs (10 Pa.s) a 25°C, entonces la mezcla de los dos aceites (5 g/5 g) se coloca en un horno a 50°C durante 30 minutos antes de llevar a cabo los tres ciclos de agitación descritos previamente.
- Entonces, se observa la mezcla.
- Cuando la mezcla se separa en dos fases, y la separación de las dos fases está delimitada de forma pronunciada en la interfaz, se afirma que las fases están “separadas” y, en consecuencia, los aceites son inmiscibles.
- En caso contrario, la mezcla se observa usando un microscopio de contraste de fases, a temperatura ambiente (alrededor de 25°C). Si se observa una fase continua y una fase dispersa en forma de gotitas, se afirma que las fases están “separadas”, y los aceites son considerados como inmiscibles.
- Si la observación de la mezcla revela solamente una única fase, entonces se afirma que las fases están “no separadas”, y los aceites son considerados como miscibles.
- Se usa este mismo protocolo para comprobar la miscibilidad del aceite con agua, sustituyéndose uno de los aceites por agua.
- Más particularmente, la composición según la invención comprende al menos una primera fase oleosa que contiene al menos un aceite no volátil, y una segunda fase oleosa que contiene al menos un aceite volátil o no volátil.
- Preferiblemente, las fases oleosas primera y segunda contienen cada una al menos un aceite no volátil.

La expresión “no volátil” se refiere a un aceite cuya presión de vapor a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica es no nula y es menor que 10^{-3} mmHg (0,13 Pa).

El término “volátil” se refiere a un aceite que se puede evaporar al contacto con la piel en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

- 5 Más particularmente, la expresión “aceite volátil” significa un aceite que tiene una presión de vapor no nula, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica, en particular que tiene una presión de vapor que oscila de 0,13 Pa a 40000 Pa, preferiblemente que oscila de 1,3 Pa a 13000 Pa, y preferentemente que oscila de 1,3 Pa a 1300 Pa.

- 10 Una realización preferida de la invención se refiere a una emulsión de aceite/aceite en la que el mencionado primer aceite o segundo aceite no volátil, preferiblemente el mencionado primer aceite, se escoge de aceites de silicona y fluoroaceites, o mezclas de los mismos, y más particularmente de aceites de silicona no volátiles no fenilados; aceites de silicona no volátiles fenilados que portan opcionalmente al menos un fragmento de dimeticona; fluoroaceites; o mezclas de los mismos.

- 15 Otra realización preferida de la invención se refiere a una emulsión de aceite/aceite en la que el primer o segundo aceite no volátil, preferiblemente el segundo aceite, se escoge de aceites no volátiles hidrocarbonados polares, en particular se escoge de aceites no volátiles que comprenden al menos un grupo hidroxilo libre, o no comprenden ninguno, o de aceites no volátiles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo libres, o de aceites no volátiles hidrocarbonados apolares, o mezclas de los mismos.

Primera fase oleosa

- 20 La primera fase oleosa comprende al menos un primer aceite no volátil escogido de aceites de silicona, fluoroaceites y aceites hidrocarbonados, o mezclas de los mismos, y más particularmente, según una primera realización, de aceites de silicona no volátiles no fenilados; aceites de silicona no volátiles fenilados, que portan opcionalmente al menos un fragmento de dimeticona; fluoroaceites; o mezclas de los mismos.

Según una segunda realización, la primera fase oleosa comprende al menos un primer aceite hidrocarbonado.

- 25 Esta primera fase oleosa puede ser la fase continua o la fase dispersa.

La expresión “aceite de silicona” significa un aceite que contiene al menos un átomo de silicio, y en particular que contiene grupos Si-O.

- 30 La expresión “aceite hidrocarbonado polar” significa un aceite formado esencialmente de, o incluso que consiste en, átomos de carbono e hidrógeno, y también heteroátomos tales como átomos de oxígeno y de nitrógeno, y que no contienen ningún átomo de silicio o de flúor.

El término “fluoroaceite” significa un aceite que contiene al menos un átomo de flúor.

1. Aceites de silicona

Aceites de silicona no fenilados no volátiles

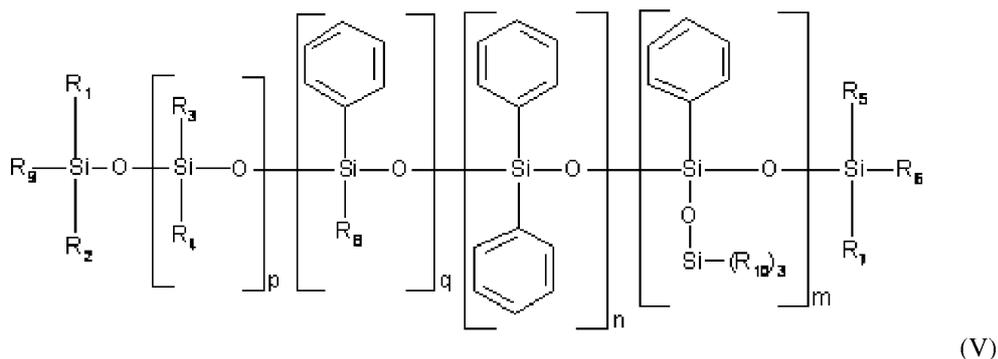
- 35 La expresión “aceite de silicona no fenilado” o “aceite de silicona no fenílico” significa un aceite de silicona que no posee ningún sustituyente fenílico.

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

Se debería observar que “dimeticona” (nombre INCI) corresponde a un polidimetilsiloxano (nombre químico).

- 40 En particular, estos aceites se pueden escoger de los siguientes aceites de silicona no fenilados no volátiles:

- polidimetilsiloxanos (PDMSs),
 - PDMSs que comprenden grupos alifáticos, en particular grupos alquilo o alcoxi, que cuelgan y/o están en el extremo de la cadena de silicona, comprendiendo cada uno de estos grupos de 2 a 24 átomos de carbono. A título de ejemplo, se puede hacer mención de la cetildimeticona vendida con la referencia comercial Abil Wax 9801 de Evonik Goldschmidt,
 - PDMSs que comprenden al menos un grupo alifático y/o al menos un grupo funcional tal como grupos hidroxilo, tiol y/o amina,
 - polisiloxanos modificados con ácidos grasos, alcoholes grasos o polioxilalquilenos, y mezclas de los mismos.
- 45



(V)

en la que:

- R₁ a R₁₀, independientemente entre sí, son radicales hidrocarbonados de C₁-C₃₀ saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, preferiblemente saturados o insaturados, lineales o ramificados,
- m, n, p y q son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 900, con la condición de que la suma m+n+q sea distinta de 0.

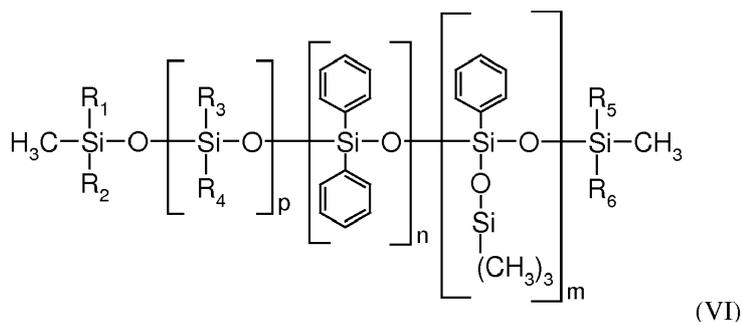
Preferiblemente, la suma m+n+q está entre 1 y 100. Preferiblemente, la suma m+n+p+q está entre 1 y 900, y preferiblemente entre 1 y 800. Preferiblemente, q es igual a 0.

- 10 Preferiblemente, R₁ a R₁₀, independientemente entre sí, representan un radical alquilo de C₁-C₃₀ lineal o ramificado, preferiblemente alquilo de C₁-C₂₀, y más particularmente alquilo de C₁-C₁₆, o un radical arilo monocíclico o policíclico de C₆-C₁₄, y en particular de C₁₀-C₁₃, o un radical aralquilo, cuya parte alquílica es preferiblemente alquilo de C₁-C₃.

- 15 Preferiblemente, R₁ a R₁₀ pueden representar cada uno un radical metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, decilo, dodecilo u octadecilo, o como alternativa, un radical fenilo, toliilo, bencilo o fenetilo. R₁ a R₁₀ pueden ser en particular idénticos, y además pueden ser un radical metilo.

Según una primera realización más particular de fórmula (V), se puede hacer mención de:

- i) aceites de fenilsilicona que poseen opcionalmente al menos un fragmento de dimeticona que corresponden a la fórmula (VI) a continuación, y mezclas de los mismos:



(VI)

20 en la que:

- R₁ a R₆, independientemente entre sí, son radicales hidrocarbonados de C₁-C₃₀ saturados o insaturados, lineales, cíclicos o ramificados, preferiblemente saturados o insaturados, lineales o ramificados, un radical arilo de preferiblemente C₆-C₁₄ o un radical aralquilo, cuya parte alquílica es alquilo de C₁-C₃,
- m, n y p son, independientemente entre sí, números enteros entre 0 y 100, con la condición de que la suma n+m esté entre 1 y 100.

- 30 Preferiblemente, R₁ a R₆, independientemente entre sí, representan un radical alquilo de C₁-C₃₀, preferiblemente de C₁-C₂₀, y en particular de C₁-C₁₆, o un radical arilo de C₆-C₁₄ que es monocíclico (preferiblemente de C₆) o policíclico, y en particular de C₁₀-C₁₃, o un radical aralquilo (preferiblemente, la parte arílica es arilo de C₆; la parte alquílica es C₁-C₃).

Preferiblemente, R₁ a R₆ pueden representar cada uno un radical metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, decilo, dodecilo u octadecilo, o, como alternativa, un radical fenilo, toliilo, bencilo o fenetilo.

particular de C₁₀-C₁₃, o un radical aralquilo cuya parte arílica es preferiblemente arilo de C₆ y la parte alquímica es alquilo de C₁-C₃.

Preferiblemente, los grupos R pueden representar cada uno un radical etilo, propilo, butilo, isopropilo, decilo, dodecilo u octadecilo radical, o, como alternativa, un radical fenilo, toliilo, bencilo o fenetilo.

5 En particular, los grupos R pueden ser idénticos, y además pueden ser un radical metilo.

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

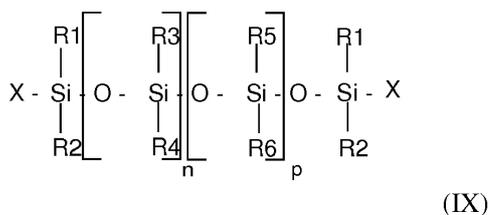
Según una realización preferida, n es un número entero entre 0 y 100, y m es un número entero entre 1 y 100, con la condición de que, en la fórmula (VIII), la suma n+m esté entre 1 y 100. Preferiblemente, R es un radical metilo.

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

Según esta realización, el aceite de fenilsilicona no volátil se escoge preferiblemente de feniltrimeticonas (cuando n = 0), tal como DC556 de Dow Corning (22,5 cSt), o también de aceite de difenilsiloxifeniltrimeticona (cuando m y n están entre 1 y 100), tal como KF56 A de Shin Etsu, o el aceite Silbione 70663V30 de Rhône-Poulenc (28 cSt). Los valores entre paréntesis representan las viscosidades a 25°C.

15

e) Aceites de fenilsilicona que poseen opcionalmente al menos un fragmento de dimeticona que corresponden a la siguiente fórmula, y mezclas de los mismos:



en la que:

20 R₁, R₂, R₅ y R₆, que pueden ser idénticos o diferentes, son un radical alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono,

R₃ y R₄, que pueden ser idénticos o diferentes, son un radical alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un radical arilo (preferiblemente de C₆-C₁₄), con la condición de que al menos uno de R₃ y R₄ sea un radical fenilo,

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

siendo n y p un número entero mayor o igual a 1, escogidos para dar al aceite un peso molecular medio ponderal de menos de 200000 g/mol, preferiblemente menos de 150000 g/mol, y más preferiblemente menos de 100000 g/mol.

30 f) y mezclas de los mismos.

2. Fluoroaceites

Según otra realización, el aceite no volátil se escoge de fluoroaceites. Los fluoroaceites que se pueden usar según la invención se pueden escoger de aceites de fluorosilicona, fluoropoliéteres, y fluorosiliconas especialmente como se describen en el documento EP-A-847752, y compuestos perfluorados.

35 Según la invención, la expresión "compuestos perfluorados" pretende significar compuestos en los que todos los átomos de hidrógeno se han sustituido por átomos de flúor.

Según una realización preferida, el primer fluoroaceite según la invención se escoge de perfluoroaceites.

Como ejemplos de perfluoroaceites que se pueden usar en la invención, se puede hacer mención de perfluorodecalinas y perfluoroperhidrofenantrenos.

40 Según una realización preferida, el fluoroaceite se escoge de perfluoroperhidrofenantrenos, y en particular los productos Fiflow® vendidos por la compañía Créations Couleurs. En particular, se puede hacer uso del fluoroaceite cuyo nombre INCI es Perfluoroperhidrofenantreno, vendido con la referencia Fiflow 220 por la compañía F2 Chemicals.

Preferiblemente, la primera fase oleosa comprende al menos un primer aceite no volátil escogido de los aceites no fenilados de fórmula (I), los aceites fenilados de fórmula (II), especialmente (III), de fórmula (V), en particular (VI) o (VII), y también mezclas de los mismos.

3. Aceites hidrocarbonados

5 Como se indicó previamente, una segunda realización consiste en usar, como primera fase oleosa, al menos un aceite hidrocarbonado, escogido en particular de aceites no volátiles que comprenden no más de un grupo hidroxilo libre y que no comprenden ninguno, o de aceites no volátiles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo libre, o de aceites no volátiles hidrocarbonados apolares, o mezclas de los mismos.

10 Estos aceites se describirán con mayor detalle durante la descripción de la segunda fase oleosa, y se puede hacer referencia a ellos.

Segunda fase oleosa

La segunda fase oleosa comprende al menos un segundo aceite volátil o no volátil, que es inmisible con el primer aceite, a temperatura ambiente.

15 Preferiblemente, la segunda fase oleosa comprende al menos un segundo aceite no volátil, que es inmisible con el primer aceite o aceites, a temperatura ambiente.

La segunda fase oleosa puede ser la fase continua o la fase dispersa.

20 El segundo aceite o aceites se pueden escoger ventajosamente de aceites no volátiles hidrocarbonados polares, en particular se pueden escoger de aceites no volátiles que comprenden como máximo un grupo hidroxilo libre, o que no comprenden ninguno, o de aceites no volátiles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo libre, o de aceites no volátiles hidrocarbonados apolares, o mezclas de los mismos. Según una segunda posibilidad, el segundo aceite o aceites se escogen de aceites de silicona que son inmiscibles con el primer aceite o aceites. Los aceites de silicona no volátiles enunciados en el contexto de la definición de la primera fase oleosa se pueden usar como aceite o aceites de la segunda fase oleosa. La descripción no se repetirá en esta parte del texto, y se puede hacer referencia a ellos, más particularmente para las siliconas preferidas.

25 1. Aceites hidrocarbonados no volátiles polares

La expresión "aceite hidrocarbonado polar" significa un aceite formado esencialmente de, o que incluso consiste en, átomos de carbono e hidrógeno, y también heteroátomos tales como átomos de oxígeno y de nitrógeno, y que no contienen ningún átomo de silicio o de flúor.

De este modo, pueden contener grupos alcohol, éster, éter, ácido carboxílico, amina y/o amida.

30 En particular, el aceite polar no volátil hidrocarbonado se puede escoger de la lista de aceites a continuación, y mezclas de los mismos:

- a) aceites no volátiles que comprenden no más de un grupo hidroxilo libre, o que no comprenden ninguno

35 El segundo aceite o aceites se pueden escoger de aceites hidrocarbonados no volátiles que comprenden no más de un grupo hidroxilo libre, o que no comprenden ninguno. Como ejemplos de aceites de este tipo, se puede hacer mención de:

i) Aceites de éster

* Aceites vegetales hidrocarbonados tales como triglicéridos líquidos de ácidos grasos que contienen de 4 a 40 átomos de carbono, y más particularmente de 4 a 24 átomos de carbono.

40 Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen triglicéridos de ácido heptanoico u octanoico, aceite de jojoba, aceite de sésamo y aceite de semilla de ximenia, o mezclas de los mismos.

* Glicéridos sintéticos tales como aquellos de ácidos cáprico/caprílico, triglicérido de ácidos de C18-36 (Dub TGI 24 de Stéarinerie Dubois).

45 * Monoésteres o diésteres obtenidos, por un lado, de un ácido graso monocarboxílico o dicarboxílico, saturado o insaturado, aromático o no aromático, que comprende en particular de 4 a 40, y en particular de 4 a 24 átomos de carbono, opcionalmente que comprende un hidroxilo libre, y, por otro lado, de un monoalcohol o poliol saturado o insaturado, aromático o no aromático, que comprende de 2 a 40, y en particular de 3 a 24 átomos de carbono; siendo el número de átomos de carbono (excluyendo el grupo carbonilo) al menos 12, y preferiblemente al menos 16, comprendiendo el éster como máximo un hidroxilo libre, si es que contiene alguno.

- 5 - Como ejemplos de monoésteres o diésteres, se puede hacer mención de aceite de purcelina (octanoato de cetoestearilo), isononanoato de isononilo, benzoato de alquilo de C₁₂ a C₁₈, tal como benzoato de 2-octildodecilo, palmitato de 2-etilhexilo, neopentanoato de octildodecilo, estearato de 2-octildodecilo, erucato de 2-octildodecilo, erucato de oleilo, isoestearato de isoestearilo, octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alcoholes o de polialcoholes, preferiblemente dioles, miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, estearato de butilo, laurato de hexilo, palmitato de 2-etilhexilo, laurato de 2-hexildecilo, palmitato de 2-octildecilo, miristato de 2-octildodecilo y succinato de 2-dietilhexilo; o mezclas de los mismos.
- 10 - También son adecuados para uso los monoésteres y diésteres de ácidos grasos, en particular de C₄-C₂₂, y preferiblemente C₆-C₂₂, y especialmente de ácido octanoico, ácido heptanoico, ácido lanólico, ácido oleico, ácido láurico o ácido esteárico, y de glicol de C₃-C₆, por ejemplo dioctanoato de propilenglicol, monoisoestearato de propilenglicol o diheptanoato de neopentilglicol.
- 15 - Monoésteres y diésteres hidroxilados, preferiblemente con un número total de carbonos que oscila de 20 a 70, por ejemplo lactato de isoestearilo, hidroxiestearato de octilo, hidroxiestearato de octildodecilo o malato de diisoestearilo.
- 20 - Monoésteres de C₁-C₄ de aminoácidos N-acilados, tales como, por ejemplo, los de fórmula R₁CONR₂CHR₃(CH₂)_nCOOR₄ en la que R₁ representa un grupo alquilo de C₅-C₂₁, R₂, R₃ y R₄, iguales o diferentes, representan un grupo alquilo de C₁-C₄, siendo R₃ posiblemente un hidrógeno. Por ejemplo, se puede citar lauroilsarcosinato de isopropilo,
- 25 * Poliésteres, que comprenden al menos tres funciones éster, de ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos de C₄-C₄₀ saturados, insaturados o aromáticos, lineales, ramificados o cíclicos, opcionalmente hidroxilados, y, respectivamente, de polioles o monoalcoholes de C₂-C₄₀, y preferiblemente C₃-C₄₀; comprendiendo el mencionado poliéster opcionalmente al menos un hidroxilo libre.

A título de ejemplo, se puede hacer mención de aceites que comprenden tres funciones éster, de un ácido que comprende tres funciones carboxílicas monohidroxiladas, y de un monoalcohol de C₂-C₄, en particular citrato de trietilo.

30 A título de ejemplo, se puede hacer mención de ésteres de ácidos grasos lineales con un número total de carbonos que oscila de 35 a 70, por ejemplo tetrapelargonato de pentaeritritilo (MW = 697 g/mol).

35 También son adecuados para uso los ésteres de alcoholes grasos ramificados o de ácidos grasos ramificados, por ejemplo, especialmente, citrato de triisoaraquidilo (MW = 1033,76 g/mol), tetraisonanoato de pentaeritritilo (MW = 697 g/mol), triisoestearato de glicerilo (MM = 891 g/mol), tetraisoestearato de pentaeritritilo (MW = 1202 g/mol), tetraisoestearato de poli(2-glicerilo) (MW = 1232 g/mol), y también los descritos en la solicitud de patente EP-A-0955039, por ejemplo tris(2-decil)tetradecanoato de glicerilo (MW = 1143 g/mol) o tetraquis(2-decil)tetradecanoato de pentaeritritilo (MW = 1538 g/mol).

También se puede hacer mención de ésteres de ácidos aromáticos y de alcoholes que comprenden 4 a 22 átomos, tales como trimelitato de tridecilo (MW = 757 g/mol).

40 También se puede hacer uso de poliésteres que resultan de la esterificación de al menos un triglicérido de ácido carboxílico hidroxilado con un ácido monocarboxílico alifático y con un ácido dicarboxílico alifático, que está opcionalmente insaturado, por ejemplo el aceite de ricino de ácido succínico y ácido esteárico vendido con la referencia Zenigloss por Zenitech;

45 ii) alcoholes grasos monohidroxilados saturados o insaturados, lineales o ramificados, que contienen de 8 a 30 átomos de carbono, y más ventajosamente de 12 a 26 átomos de carbono, por ejemplo octildodecanol, 2-butiloctanol, 2-hexildecanol, 2-undecilpentadecanol o alcohol oleílico;

iii) ácidos grasos saturados o insaturados de C₁₂-C₂₆, y preferiblemente C₁₂-C₂₂, tales como ácido oleico, ácido linoleico y ácido linolénico, y mezclas de los mismos;

iv) carbonatos de dialquilo, siendo las dos cadenas alquílicas posiblemente idénticas o diferentes, tal como carbonato de dicaprililo vendido con el nombre Cetiol CC® por Cognis; y

50 v) copolímeros de vinilpirrolidona, tal como el copolímero de vinilpirrolidona/1-hexadeceno, Antaron V-216, vendido o fabricado por la compañía ISP (MW = 7300 g/mol).

b. Aceites no volátiles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo libres:

El segundo aceite o aceites se pueden escoger de aceites hidrocarbonados no volátiles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo libres, y preferiblemente al menos tres grupos hidroxilo libres.

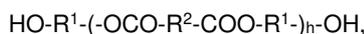
Según una primera variante ventajosa de la invención, el segundo aceite o aceites también comprenden al menos una función éster.

Los ejemplos de aceites adecuados que se pueden mencionar incluyen:

5 * aceites vegetales hidrocarbonados tales como triglicéridos líquidos de ácidos grasos que contienen de 4 a 40 átomos de carbono y que comprenden al menos dos grupos hidroxilo libres al menos y ventajosamente al menos tres grupos hidroxilo libres, por ejemplo aceite de ricino;

10 * ésteres hidroxilados, preferiblemente con un número total de carbonos que oscila de 35 a 70, por ejemplo triisoestearato de poli(2-glicerilo) (MW = 965 g/mol), isoestearato de poli(2-glicerilo); diisoestearato de poli(2-glicerilo); diisoestearato de poli(3-glicerilo), estearato de glicerilo; isoestearato de glicerilo; o mezclas de los mismos;

* ésteres de un dímero de diol y de un dímero de diácido de fórmula general



en la que:

R¹ representa un resto de dímero de diol obtenido hidrogenando diácido dilinoleico,

15 R² representa un resto hidrogenado de diácido dilinoleico, y

h representa un número entero que oscila de 1 a 9,

especialmente los ésteres de diácidos dilinoleicos y de dímeros de diol dilinoleílicos, vendidos por la compañía Nippon Fine Chemical con los nombres comerciales Lusplan DD-DA5® y DD-DA7®;

20 * poliésteres obtenidos mediante condensación de un dímero y/o trímero de ácido graso insaturado y de diol, en particular tal como de ácido dilinoleico y de 1,4-butanodiol. Se puede hacer mención especialmente, a este respecto, del polímero vendido por Biosynthis con el nombre Viscoplast 14436H (nombre INCI: copolímero de ácido dilinoleico/butanodiol), o también copolímeros de polioles y de diácidos diméricos, y sus ésteres, tal como Hailucent ISDA.

25 Según una segunda variante ventajosa de la invención, el segundo aceite o aceites hidrocarbonados se escogen de alcoholes polihidroxilados, preferiblemente de C₂-C₈, y más preferiblemente de C₃-C₆, que comprenden dos a tres grupos hidroxilo, tales como glicerol, propilenglicol, pentilenglicol, 1,3-butilenglicol, dipropilenglicol o diglicerol, y una mezcla de los mismos.

2. Aceites hidrocarbonados no volátiles apolares

30 La composición según la invención también puede comprender, como aceite o aceites presentes en la segunda fase oleosa, al menos un aceite hidrocarbonado no volátil apolar.

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

Para los fines de la presente invención, la expresión "aceite apolar" significa un aceite formado esencialmente de, o que incluso consiste en, átomos de carbono e hidrógeno, y que no contiene ningún átomo de oxígeno, de nitrógeno, de silicio o de flúor.

35 Preferiblemente, el aceite hidrocarbonado no volátil no polar se puede escoger de hidrocarburos lineales o ramificados de origen mineral o sintético, tales como:

- parafina líquida o derivados de la misma,

- escualano,

- isoeicosano,

40 - aceite de naftaleno,

- polibutilenos tales como Indopol H-100 (masa molar o MW = 965 g/mol), Indopol H-300 (MW = 1340 g/mol) e Indopol H-1500 (MW = 2160 g/mol), vendidos o fabricados por la compañía Amoco,

- poliisobutenos,

45 - poliisobutilenos hidrogenados, tales como Parleam® vendido por la compañía Nippon Oil Fats, Panalane H-300 E vendido o fabricado por la compañía Amoco (MW = 1340 g/mol), Viseal 20000 vendido o fabricado por

la compañía Syntel (MW = 6000 g/mol) y Rewopal PIB 1000 vendido o fabricado por la compañía Witco (MW = 1000 g/mol), o, como alternativa, Parleam Lite vendido por NOF Corporation,

- copolímeros de deceno/buteno, copolímeros de polibuteno/poliisobuteno, en particular Indopol L-14,
- 5 - polidecenos y polidecenos hidrogenados, tales como: Puresyn 10 (MW = 723 g/mol) y Puresyn 150 (MW = 9200 g/mol) vendidos o fabricados por la compañía Mobil Chemicals, o, como alternativa, Puresyn 6 vendido por ExxonMobil Chemical),
- y mezclas de los mismos.

3. Aceites de silicona o hidrocarbonados volátiles

10 La composición según la invención también puede comprender, como aceite o aceites presentes en la segunda fase oleosa, al menos un aceite de silicona o hidrocarbonado volátil.

Según la invención, estos aceites volátiles facilitan especialmente la aplicación de la composición a la piel, los labios o los integumentos.

Estos aceites pueden ser aceites hidrocarbonados o aceites de silicona que comprenden opcionalmente grupos alquilo o alcoxi que cuelgan o que están al final de la cadena de silicona, o una mezcla de estos aceites.

15 Como aceites de silicona volátiles que se pueden usar en la invención, se puede hacer mención de aceites de silicona lineales o cíclicos con una viscosidad a temperatura ambiente de menos de 8 cSt, y que contienen especialmente de 2 a 7 átomos de silicio, comprendiendo estas siliconas opcionalmente grupos alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 10 átomos de carbono. Como aceites de silicona volátiles que se pueden usar en la invención, se puede hacer mención especialmente de octametiltetrasiloxano, decametiltetrasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, heptametilhexiltrisiloxano, heptametiloctiltrisiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano y dodecametilpentasiloxano, y mezclas de los mismos.

20 Como aceites hidrocarbonados volátiles que se pueden usar en la invención, se puede hacer mención de aceites hidrocarbonados volátiles que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, y mezclas de los mismos, especialmente alcanos de C₈-C₁₆ ramificados tales como isoalcanos de C₈-C₁₆ (también conocidos como isoparafinas), isododecano, isodecano, isohexadecano, y, por ejemplo, los aceites vendidos con los nombres comerciales Isopar o Permethyl, y mezclas de los mismos.

25 Preferiblemente, se hace uso de isododecano (Permethyl 99 A), isoparafinas de C₈-C₁₆ tales como Isopar L, E, G o H, o mezclas de las mismas, opcionalmente combinadas con decametiltetrasiloxano o con ciclopentasiloxano.

También se puede hacer uso de fluoroaceites volátiles.

30 La emulsión según la invención comprende más particularmente de 5% a 95% en peso, y preferiblemente de 30% a 70% en peso del aceite o aceites de la primera fase oleosa, con respecto al peso de la emulsión.

La emulsión según la invención comprende más particularmente de 5% a 95% en peso, y preferiblemente de 30% a 70% en peso del aceite o aceites de la segunda fase oleosa, con respecto al peso de la emulsión.

Preferiblemente, la segunda fase oleosa comprende al menos un aceite no volátil.

35 Según esta variante, el contenido del aceite volátil de la segunda fase oleosa representa de 0,1% a 30% en peso con respecto al peso de la emulsión.

Según una realización ventajosa de la invención, la relación en peso del aceite o aceites de la primera fase oleosa con respecto al aceite o aceites de la segunda fase oleosa representa de 5/95 a 95/5, y preferiblemente de 30/70 a 70/30.

40 Según una primera realización de la invención, la composición comprende una primera fase oleosa que contiene al menos un primer aceite escogido de aceites de silicona no volátiles, y una segunda fase oleosa que contiene al menos un segundo aceite escogido de aceites hidrocarbonados apolares no volátiles.

Según una realización particularmente ventajosa, el aceite o aceites apolares no volátiles se escogen de polidecenos hidrogenados o no hidrogenados, polibutenos hidrogenados o no hidrogenados, y sus mezclas.

45 Preferiblemente, los aceites apolares se escogen de aceites con una viscosidad de al menos 50 cPs, preferiblemente 60 cPs.

Según una segunda realización de la invención, la composición comprende una primera fase oleosa que contiene al menos un primer aceite escogido de aceites de silicona no volátiles no fenilados o aceites de silicona no volátiles fenilados que poseen al menos un fragmento de dimeticona, y una segunda fase oleosa que contiene al menos un

segundo aceite escogido de aceites hidrocarbonados no volátiles que comprenden no más de un grupo hidroxilo libre, o que no comprenden ninguno.

Con respecto a los aceites de silicona no volátiles no fenilados, preferiblemente se pueden escoger de los aceites de silicona de fórmula (I').

- 5 Con respecto a los aceites de silicona fenilados no volátiles que comprenden al menos un fragmento de dimeticona, se pueden escoger de los compuestos de fórmula (I) con radicales R tales que la silicona está fenilada y comprende al menos un fragmento de dimeticona; (II) con radicales R tales que la silicona está fenilada y comprende al menos un fragmento de dimeticona; (IV); (V) con p no nulo, en particular (VI) con p no nulo, y especialmente las variantes (A) y (B); (VII) con p no nulo, (IX) con radicales R de manera que la silicona está fenilada y comprende al menos un
- 10 fragmento de dimeticona, o mezclas de los mismos.

Más particularmente, el segundo aceite o aceites se escogen de aceites de éster no volátiles i), alcoholes grasos ii), y mezclas de los mismos.

- 15 Según una tercera realización de la invención, la composición comprende una primera fase oleosa que contiene al menos un primer aceite escogido de aceites de silicona no volátiles, y una segunda fase oleosa que contiene al menos un segundo aceite escogido de aceites hidrocarbonados no volátiles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo libres, y preferiblemente al menos tres grupos hidroxilo libres.

- 20 Más particularmente, los mencionados aceites hidrocarbonados no volátiles comprenden al menos un grupo de éster carboxílico. Los aceites hidrocarbonados no volátiles que comprenden tres funciones éster, de un ácido que comprende tres funciones carboxílicas monohidroxiladas y de un monoalcohol de C₂-C₄, también son adecuados como segundo aceite en esta variante.

- 25 Según una cuarta realización preferida de la invención, la composición comprende una primera fase oleosa que contiene al menos un primer aceite escogido de aceites de silicona no volátiles fenilados que no poseen un fragmento de dimeticona, y una segunda fase oleosa que contiene al menos un segundo aceite escogido de aceites hidrocarbonados no volátiles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo libres y preferiblemente al menos tres grupos hidroxilo libres, o de aceites hidrocarbonados apolares no volátiles, y también particularmente al menos un segundo aceite escogido de aceites hidrocarbonados no volátiles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo libres y preferiblemente al menos tres grupos hidroxilo libres.

- 30 Con respecto a los aceites de silicona fenilados no volátiles que no poseen un fragmento de dimeticona, se escogen más particularmente de (I), con radicales R de manera que la silicona no tenga ningún fragmento de dimeticona; (II) con radicales R de manera que la silicona no tenga ningún fragmento de dimeticona, en particular las fórmulas (III) y (III'); (V) con p = 0; (VI) con p = 0; (VII) con p = 0; (VIII); (IX) con radicales R de manera que la silicona no tenga ningún fragmento de dimeticona; o mezclas de los mismos.

Según una realización particular de la invención, el aceite o aceites apolares no volátiles se escogen de polidecenos hidrogenados o no hidrogenados, polibutenos hidrogenados o no hidrogenados, y sus mezclas.

- 35 Preferiblemente, los aceites hidrocarbonados apolares no volátiles se escogen de aceites con una viscosidad de al menos 50 cPs, preferiblemente de al menos 60 cPs.

- 40 Según una quinta realización de la invención, la composición comprende una primera fase oleosa que contiene al menos un primer aceite escogido de aceites hidrocarbonados polares no volátiles, y la segunda fase oleosa que contiene al menos un segundo aceite escogido de aceites hidrocarbonados apolares no volátiles o volátiles, preferiblemente no volátiles.

- 45 Preferiblemente, el primer aceite o aceites hidrocarbonados no volátiles polares se escogen de aceites de éster que comprenden como máximo un grupo hidroxilo libre, o que no comprenden ningún grupo hidroxilo libre, y también que comprenden preferiblemente al menos tres funciones éster. El primer aceite o aceites hidrocarbonados no volátiles polares también se pueden escoger de aceites que comprenden al menos dos grupos hidroxilo libres; más particularmente, entre aceites que también comprenden al menos una función éster, o de alcoholes polihidrogenados y las mezclas de aceites previamente citados.

En cuanto al segundo aceite o aceites no volátiles apolares, preferiblemente se escogen de polidecenos hidrogenados o no hidrogenados, polibutenos hidrogenados o no hidrogenados, poliisobutenos hidrogenados o no hidrogenados, y sus mezclas.

- 50 Según una sexta realización de la invención, la composición comprende una primera fase oleosa que comprende al menos un primer aceite escogido de aceites de silicona no volátiles no fenilados, y una segunda fase oleosa que contiene al menos un segundo aceite escogido de aceites de silicona no volátiles fenilados que poseen opcionalmente un fragmento de dimeticona, o al menos un aceite volátil de silicona.

Según una realización final de la invención, la composición comprende una primera fase oleosa que comprende al menos un primer aceite escogido de aceites de silicona no volátiles fenilados que no poseen un fragmento de dimeticona, y una segunda fase oleosa que contiene al menos un segundo aceite escogido de aceites de silicona no volátiles fenilados que poseen al menos un fragmento de dimeticona, o al menos un aceite volátil de silicona.

- 5 Preferiblemente, el primer aceite o aceites siliconados no volátiles fenilados polares que no poseen ningún fragmento de dimeticona se escogen ventajosamente de compuestos de fórmula (II). El segundo aceite o aceites siliconados no volátiles que poseen al menos un fragmento de dimeticona se escogen ventajosamente de aceites de fórmula (VI), particularmente B), y por ejemplo siliconas de fórmula (VII⁹)

- 10 Como se indica previamente, la composición puede comprender al menos un aceite volátil. Más particularmente, la primera fase oleosa y/o la segunda fase oleosa pueden comprender al menos un aceite volátil. Se debería observar que la segunda fase oleosa puede comprender solamente aceites volátiles. Se puede hacer referencia a lo que se ha detallado previamente con respecto a la naturaleza de estos aceites.

Además, este o estos aceites volátiles representan especialmente de 0,1% a 30% en peso, con respecto al peso de la emulsión.

- 15 Procedimientos

La presente invención también se refiere a procedimientos para preparar la emulsión según la invención.

La primera fase oleosa se prepara en la primera etapa, y la segunda etapa oleosa se prepara en una segunda etapa.

Después, el procedimiento para preparar la emulsión se puede continuar, por ejemplo, según las variantes descritas a continuación.

- 20 Según una primera variante, el procedimiento para preparar la emulsión comprende las siguientes etapas, en este orden:

- mezclar la primera fase oleosa y la segunda fase oleosa,
- emulsionar la mezcla,
- introducir las micropartículas sólidas en la emulsión.

- 25 La primera fase oleosa y la segunda fase oleosa se mezclan juntas. El emulsionamiento de estas dos fases oleosas conduce a la creación de una interfaz, y más particularmente una dispersión de una de las fases oleosas en la otra fase oleosa.

En una segunda etapa, las micropartículas sólidas se añaden a la emulsión formada y la mezcla se agita entonces, ya sea por medio de una combinación de fuerzas de cizallamiento o mediante ultrasonidos.

- 30 Según una segunda variante, el procedimiento para preparar la emulsión es tal que las micropartículas sólidas se introducen en la primera fase oleosa o en la segunda fase oleosa.

En este caso, el procedimiento comprende las siguientes etapas, en este orden:

- introducir las micropartículas sólidas en la primera fase oleosa o en la segunda fase oleosa, respectivamente,
- introducir la segunda fase oleosa o la primera fase oleosa, respectivamente,

- 35 - emulsionar la mezcla.

Según esta segunda variante, las micropartículas se introducen en primer lugar en una de las dos fases oleosas, y entonces se aplica una combinación de fuerzas de cizallamiento o ultrasonidos, para obtener una dispersión homogénea de las mencionadas micropartículas en la mencionada fase oleosa. Entonces se añade la otra fase oleosa.

- 40 Según una tercera variante, el procedimiento para preparar la emulsión comprende las siguientes etapas, en este orden:

- introducir simultáneamente las micropartículas sólidas, la primera fase oleosa y la segunda fase oleosa,
- emulsionar la mezcla.

- 45 Según esta variante, la emulsión se obtiene mezclando las micropartículas sólidas y las dos fases oleosas con agitación vigorosa.

El emulsionamiento tiene lugar sometiendo la mezcla de las dos fases oleosas y las micropartículas sólidas a una combinación de fuerzas de cizallamiento o ultrasonidos, para obtener su homogeneidad.

El término “homogeneidad” de una emulsión pretende representar una emulsión en la que las gotas de las fases internas están dispersas uniformemente en la fase oleosa continua o externa.

- 5 Las gotas de las fases dispersas en la emulsión pueden ser muy finas, oscilando en particular de 0,1 a 10 μm , o pueden ser más gruesas, oscilando en particular de 10 μm a 1 cm.

Una persona experta en la técnica puede escoger las condiciones y el dispositivo que son los más adecuados para obtener la combinación de fuerzas necesarias para obtener el tipo buscado de emulsión, especialmente para obtener el tamaño buscado de gotita.

- 10 Esta combinación de fuerzas se puede obtener sometiendo las fases oleosas primera y segunda o la emulsión a agitación manual o a agitación mecánica con una mezcladora, tal como una mezcladora Moritz, Rayneri o Ultra-Turrax, o, como alternativa, mediante homogeneización ultrasónica.

La velocidad de mezclamiento o agitación para obtener una fase o emulsión homogénea puede depender de diversos factores, tales como su composición o su volumen.

- 15 Los diversos parámetros de agitación, especialmente la velocidad, se pueden determinar por una persona experta en la técnica sobre la base de su conocimiento general y, cuando sea apropiado, por medio de unos pocos ensayos habituales.

Habitualmente, esta operación se lleva a cabo a una temperatura entre 10 y 50°C; ventajosamente a una temperatura entre 15 y 30°C.

- 20 En la descripción y en los ejemplos que siguen, excepto que se mencione de otro modo, los porcentajes son porcentajes en peso, y los intervalos de valores descritos en la forma “entre ... y ...” incluyen los límites inferior y superior señalados.

Los ejemplos a continuación se presentan como ilustraciones no limitantes del campo de la invención.

EJEMPLOS

25 EJEMPLO DE ULTRASONICACIÓN

Serie 1: Emulsiones preparadas usando partículas de resina de silicona de tipo bol – diámetro: 2,3 $\mu\text{m} \pm 0,9$

Máquina Sonicator XL de Misonix Incorporated durante 1 minuto a 1 minuto 5 segundos con una potencia de 110 W a 165 W; 25°C.

Materiales de partida	Ejemplo 1 (Invención)	Ejemplo 2 (Invención)	Ejemplo 3 (Invención)	Ejemplo 4 (Invención)
Aceite de ricino (g/100 g)	47,5	46,25	55,5	64,75
Aceite de PDMS 100 cSt (g/100 g)	47,5	46,25	37	27,75
Micropartículas de resina de silicona con forma de bol (g/100 g) NLK-506 de Takemoto Oil & Fat	5	7,5	7,5	7,5
Total	100	100	100	100
Potencia de ultrasonificación (vatios)/tiempo (segundos)	165 W/(35 s + 30 s)	137,5 W/(35 s + 30 s)	137,5 W/(35 s + 30 s)	137,5 W/(35 s + 30 s)
Resultado	Emulsión Pickering	Emulsión Pickering	Emulsión Pickering	Emulsión Pickering

Materiales de partida	Ejemplo 5 (Invención)
Aceite de ricino (g/100 g)	47,5
Poliisobuteno hidrogenado (Parleam® de NOF (g/100 g)	47,5

ES 2 752 148 T3

Materiales de partida	Ejemplo 5 (Invención)
Micropartículas de resina de silicona con forma de bol (g/100 g) NLK-506 de Takemoto Oil & Fat	5
Total	100
Potencia de ultrasonificación (vatios)/tiempo (segundos)	137,5 W/(35 s + 30 s)
Resultado	Emulsión Pickering

Protocolo de preparación:

Las emulsiones se preparan mediante ultrasonidos en dos etapas:

- fase de "iniciación" durante 35 s para crear las interfaces,
- 5 - después, fase de "final de etapa" con adición de las partículas durante 30 s.

La potencia aplicada es aquella especificada en la tabla anterior para cada emulsión.

Serie 2: Emulsiones preparadas usando partículas de PMMA de tipo bol ϕ - diámetro: $11,8 \mu\text{m} \pm 1,5$

Materiales de partida	Ejemplo 1 (Invención)	Ejemplo 2 (Invención)
Aceite de ricino (g/100 g)	46,25	47,5
Aceite de PDMS 100 cSt (90×10^{-3} Pa.s) (g/100 g)	46,25	47,5
Micropartículas de PMA con forma de bol (g/100 g) Sepimat H 10 de Matsumoto Yushi-Seiyaku	7,5	5
Total	100	100
Potencia de ultrasonificación (vatios)/tiempo (segundos)	137,5 W/(35 s + 30 s)	165 W/(35 s + 30 s)
Resultados	Emulsión Pickering	Emulsión Pickering

Materiales de partida	Ejemplo 3 (Invención)	Ejemplo 4 (Invención)	Ejemplo 5 (Invención)
Aceite de ricino (g/100 g)	47,5	-	-
Citrato de trietilo (g/100 g)	-	47,5	42,75
Pentilenglicol	-	-	4,75
Aceite de PDMS 100 cSt (g/100 g)	-	-	47,5
Poliisobuteno hidrogenado (Parleam ® de NOF (g/100 g)	47,5	47,5	-
Micropartículas de PMA con forma de bol (g/100 g) Sepimat H 10 de Matsumoto Yushi-Seiyaku	5	5	5
Total	100	100	100
Potencia de ultrasonificación (vatios)/tiempo (segundos)	137,5 W/(35 s + 30 s)	137,5 W/(35 s + 30 s)	137,5 W/(35 s + 30 s)
Resultado	Emulsión Pickering	Emulsión Pickering	Emulsión Pickering

10 Protocolo de preparación:

Las emulsiones se preparan mediante ultrasonidos en dos etapas, a 25°C:

- fase de "iniciación" durante 35 s para crear las interfaces,
- después, fase de "final de etapa" con adición de las partículas durante 30 s.

La potencia aplicada es aquella especificada en la tabla anterior para cada emulsión.

5 EJEMPLO DE FORMULACIÓN USANDO UNA MEZCLADORA ULTRA-TURRAX

Materiales de partida		Composición (%) (Invención)
Aceite 1	Aceite de ricino	47,5
Aceite 2	PDMS	47,5
Partículas estabilizantes	Micropartículas de resina de silicona con forma de bol NLK-506 de Takemoto Oil & Fat	5
Total		100

En una primera etapa, las partículas estabilizantes se introducen con agitación usando una mezcladora Rayneri (velocidad ajustada para tener un vórtice fuerte: la altura del vórtice es igual a 3/4 de la altura de la mezcla) en el aceite 2.

- 10 El aceite 1, colocado previamente en un vaso de precipitados, se agita durante 5 minutos usando una mezcladora IKA T25 Ultra-Turrax (20000 rpm).

La mezcla de aceite 2 con las partículas se introduce entonces en el aceite 1, con agitación continua. El conjunto se agita durante 5 minutos.

El procedimiento se lleva a cabo a 25°C.

- 15 Se obtiene una emulsión Pickering.

EJEMPLO DE FORMULACIÓN USANDO UNA MEZCLADORA RAYNERI

Materiales de partida		Composición (%) (Invención)
Aceite 1	Aceite de ricino	47,5
Aceite 2	PDMS	47,5
Partículas estabilizantes	Micropartículas de resina de silicona con forma de bol NLK-506 de Takemoto Oil & Fat	5
Total		100

El aceite de silicona, después el aceite hidrocarbonado, y después las cargas, se colocan en un vaso de precipitados, a 25°C.

- 20 Esta mezcla se amasa entonces durante 15 minutos usando una mezcladora Rayneri a 1000 rpm.

Se obtiene una emulsión Pickering.

Serie 3: Emulsiones preparadas usando partículas de resina de silicona de tipo pelotas de rugby

Máquina Sonicator XL de Misonix Incorporated durante 1 minuto a 1 minuto 5 segundos, con una potencia de 110 W a 165 W; 25°C.

25

ES 2 752 148 T3

Materiales de partida	Ejemplo 1 (Fuera de la invención)	Ejemplo 2 (Fuera de la invención)	Ejemplo 3 (Fuera de la invención)
Citrato de trietilo (g/100 g)	47,5	-	-
Aceite de ricino (g/100 g)	-	47,5	47,5
Aceite de PDMS 100 cSt (g/100 g)	47,5	-	-
Poliisobuteno hidrogenado (Parleam ® de NOF)(g/100 g)	-	47,5	-
Isododecano	-	-	47,5
Partículas de resina de silicona con forma de pelota de rugby NLK-602 de Takemoto Oil & Fat (*)	5	5	5
Total	100	100	100
Potencia de ultrasonificación (vatios)/tiempo (segundos)	137,5 W/(35 s + 30 s)	137,5 W/(35 s + 30 s)	137,5 W/(35 s + 30 s)
Resultado	Emulsión Pickering	Emulsión Pickering	Emulsión Pickering

(*) estas partículas se preparan según la enseñanza del documento EP2433979

Materiales de partida	Ejemplo 4 (Fuera de la invención)
MIRASIL DM 350 Bluestar (g/100 g)	47,5
Trimetil pentaftnil trisiloxano (Dow Corning PH-1555 HRI Cosmetic Fluid) (g/100 g)	47,5
Partículas de resina de silicona con forma de pelota de rugby (NLK-602 de Takemoto Fat & Oil) (*)	5
Total	100
Potencia de ultrasonificación (vatios)/tiempo (segundos)	137,5 W/(35 s + 30 s)
Resultado	Emulsión Pickering

(*) estas partículas se preparan según la enseñanza del documento EP2433979

Protocolo de preparación:

Las emulsiones se preparan mediante ultrasonidos en dos etapas:

- 5 - fase de "iniciación" durante 35 s para crear las interfaces,
- después, fase de "final de etapa" con adición de las partículas durante 30 s.

La potencia aplicada es aquella especificada en la tabla anterior para cada emulsión.

REIVINDICACIONES

1. Una emulsión de aceite/aceite estabilizada con partículas sólidas que comprende al menos:
 - una primera fase oleosa que comprende al menos un primer aceite no volátil escogido de aceites de silicona, aceites hidrocarbonados y fluoroaceites,
- 5 - una segunda fase oleosa que comprende al menos un segundo aceite no volátil o volátil, que es inmisible con el primer aceite o aceites, a 25°C,
- micropartículas sólidas que tienen al menos una parte curvada y al menos una ruptura de curvatura de dicha parte curvada, en la que las micropartículas sólidas comprenden al menos una parte cóncava y al menos una parte convexa.
- 10 2. Emulsión de aceite/aceite según la reivindicación 1, en la que las micropartículas tienen una forma escogida de formas de tipo "boles", "pelota de golf" y "politopo".
3. Emulsión de aceite/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que las micropartículas son tales que su dimensión más grande oscila de 0,1 a 100 µm, preferiblemente de 0,1 a 50 µm, y más preferiblemente de 0,5 a 20 µm.
- 15 4. Emulsión de aceite/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad total de micropartículas sólidas que comprenden al menos una parte curvada y al menos una ruptura de curvatura de la mencionada parte curvada oscila de 1% a 10%, y preferiblemente de 2% a 7% en peso, con respecto al peso total de la emulsión.
- 20 5. Emulsión de aceite/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la primera fase oleosa contiene al menos un primer aceite escogido de aceites de silicona no volátiles no fenilados o aceites de silicona no volátiles fenilados que poseen al menos un fragmento de dimeticona, y la segunda fase oleosa contiene al menos un segundo aceite escogido de aceites hidrocarbonados no volátiles que comprenden no más de un grupo hidroxilo libre, o que no comprenden ninguno.
- 25 6. Emulsión de aceite/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la primera fase oleosa contiene al menos un primer aceite escogido de aceites de silicona no volátiles fenilados que no poseen un fragmento de dimeticona, y la segunda fase oleosa contiene al menos un segundo aceite escogido de aceites hidrocarbonados no volátiles que comprenden al menos dos grupos hidroxilo libres y preferiblemente al menos tres grupos hidroxilo libres, o de aceites hidrocarbonados apolares no volátiles.
- 30 7. Emulsión de aceite/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la primera fase oleosa contiene al menos un primer aceite escogido de aceites hidrocarbonados polares no volátiles, y la segunda fase oleosa contiene al menos un segundo aceite escogido de aceites hidrocarbonados apolares no volátiles.
- 35 8. Emulsión de aceite/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la primera fase oleosa contiene al menos un primer aceite escogido de aceites de silicona no volátiles no fenilados y aceites de silicona no volátiles fenilados que no poseen un fragmento de dimeticona, y la segunda fase oleosa contiene al menos un segundo aceite escogido de aceites de silicona no volátiles fenilados que poseen un fragmento de dimeticona, o al menos un aceites de silicona volátil.
- 40 9. Emulsión de aceite/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el contenido de aceite de la primera fase oleosa representa de 5% a 95% en peso, y preferiblemente de 30% a 70% en peso, con respecto al peso de la emulsión, y el contenido de aceite de la segunda fase oleosa representa de 5% a 95% en peso, y preferiblemente de 30% a 70% en peso, con respecto al peso de la emulsión.
10. Composición cosmética que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos una emulsión de aceite/aceite según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 45 11. Uso de micropartículas sólidas que tienen al menos una parte curvada y al menos una ruptura de curvatura de la mencionada parte curvada, en el que las micropartículas sólidas comprenden al menos una parte cóncava y al menos una parte convexa, para estabilizar una emulsión de aceite/aceite que comprende al menos una primera fase oleosa que comprende al menos un primer aceite no volátil escogido de aceites de silicona, aceites hidrocarbonados y fluoroaceites, y al menos una segunda fase oleosa que comprende al menos un segundo aceite que es inmisible con el primer aceite o aceites a 25°C.