

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 636**

51 Int. Cl.:

A61Q 1/02 (2006.01)

A61Q 1/10 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61K 8/891 (2006.01)

A61K 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2015 PCT/IB2015/056474**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16030842**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2015 E 15774974 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3185958**

54 Título: **Composición cosmética de tipo gel con poder de permanencia mejorado**

30 Prioridad:

28.08.2014 FR 1458064

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

13.07.2020

73 Titular/es:

L'ORÉAL (100.0%)

14, rue Royale

75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

BOUARFA, BOUCHRA y

FERRARI, VÉRONIQUE

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 773 636 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición cosmética de tipo gel con poder de permanencia mejorado

- 5 [0001] La presente invención está dirigida a proponer, para el campo del cuidado y/o el maquillaje de materiales queratínicos, especialmente la piel y/o los labios, y en particular las fibras de piel y queratina, especialmente las cejas, una nueva forma galénica que sea particularmente ventajosa con respecto a su rendimiento técnico y a las sensaciones que proporciona al usuario durante su aplicación a este, en particular a la piel.
- 10 [0002] El término "materiales queratínicos" hace referencia especialmente a la piel, los labios, las cejas y/o las pestañas, en particular la piel y/o las cejas, y preferiblemente la piel.
- [0003] Las composiciones cosméticas, por ejemplo, las bases, se usan comúnmente para dar a la piel un color estético, pero también para ocultar y/o unificar imperfecciones del relieve de la piel, tales como arrugas y/o cicatrices. A este respecto, se han desarrollado hasta la fecha muchas formulaciones sólidas o fluidas, anhidras o no anhidras.
- 15 [0004] En la actualidad existen composiciones multifase, que son ventajosas en cuanto a las propiedades de maquillaje que otorgan, especialmente un efecto mate y una cobertura. Sin embargo, las composiciones correspondientes que están disponibles actualmente no demuestran ser completamente satisfactorias. Específicamente, no siempre aseguran el poder de permanencia a lo largo del tiempo del efecto mate, que tiende a degradarse en el transcurso del día.
- 20 [0005] En consecuencia, sería ventajoso optimizar las composiciones multifase para sus usos cosméticos en términos del poder de permanencia del maquillaje resultante, incluido el poder de permanencia del efecto mate con el tiempo y la homogeneidad del maquillaje, pero sin perjudicar sus otras cualidades de rendimiento.
- 25 [0006] Específicamente, los usuarios con combinación de piel grasa esperan que estas formulaciones sean persistentes. Ellos quieren especialmente que estos productos les den un efecto mate, al mismo tiempo que eviten que la piel brille durante el día, y también den un resultado de maquillaje uniforme.
- 30 [0007] Otras composiciones cosméticas, por ejemplo, para fijar las cejas, también son conocidas por los expertos en la materia. Suelen ser de arquitectura anhidra, en particular en forma de lápiz. Estos lápices, que se aplican sobre la piel y las cejas, están diseñados para redibujar las cejas.
- 35 [0008] Sin embargo, estas formulaciones tienen el inconveniente de colorear la piel más que las cejas y de eliminarse o incluso correrse, lo que hace que el maquillaje no sea uniforme con el tiempo.
- [0009] Por consiguiente, también sería ventajoso disponer de composiciones cosméticas disponibles, destinadas a maquillar las cejas, que sean capaces, en primer lugar, de depositar tinta sobre la superficie de las cejas, es decir, sobre la fibra de queratina y no esencialmente sobre la piel y, en segundo lugar, de garantizar un poder de permanencia satisfactorio de este depósito a lo largo del tiempo.
- 40 [0010] La presente invención está dirigida específicamente a satisfacer estas necesidades.
- 45 [0011] Por lo tanto, según uno de sus aspectos, la presente invención se refiere a una composición, especialmente una composición cosmética, para maquillar y/o cuidar materiales queratínicos, en particular la piel y/o los labios, y fibras de queratina, especialmente las cejas, que comprende:
- 50 – al menos una fase acuosa gelificada con al menos un agente gelificante hidrófilo polimérico sintético seleccionado de entre polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; y
- al menos una fase oleosa gelificada con al menos un agente gelificante lipofílico seleccionado de entre elastómeros de organopolisiloxano;
- 55 dichas fases forman allí una mezcla macroscópicamente homogénea; dicha composición también comprende al menos un polímero filmógeno hidrofóbico seleccionado de entre polímeros etilénicos en bloque, polímeros de vinilo que comprenden al menos un derivado de dendrímero de carbosiloxano y resinas de silicona (resina T, resina MQ).
- 60 [0012] Según una forma de realización preferida, una composición según la invención comprende pigmentos en combinación con un aditivo polar.
- [0013] A efectos de la invención, el término "*aditivo polar*" significa un compuesto polar caracterizado por un parámetro de polaridad δ_a igual o mayor que $3,0 \text{ (J / cm}^3\text{)}^{1/2}$.
- 65

[0014] Para los fines de la invención, el término "*parámetro de polaridad*" significa el parámetro medio δa que refleja la polaridad de una molécula: cuanto mayor es el valor de δa , mayor es la polaridad de la molécula. El parámetro medio δa se define como una función de los parámetros de solubilidad de Hansen δp y δh , de acuerdo con la siguiente relación: $\delta a = \sqrt{(\delta p^2 + \delta h^2)}$.

[0015] Los parámetros δp y δh caracterizan, respectivamente, las fuerzas de interacción de Debye entre los dipolos permanentes y la capacidad de un compuesto para dar enlaces de hidrógeno. Estos parámetros se definen de acuerdo con el espacio del parámetro de solubilidad de Hansen en el documento J. Paint Technology 39, 195 (1967) "The Three Dimensional Solubility Parameter - Key to Paint Component Affinities".

[0016] Al contrario de lo esperado, y como se desprende de los ejemplos dados a continuación, los inventores han descubierto que la formulación de un polímero filmógeno hidrofóbico en una arquitectura gel-gel, como se ha definido anteriormente, permite aumentar el poder de permanencia durante el tiempo del efecto mate y para mejorar significativamente el poder de permanencia del depósito de maquillaje.

[0017] Además, estas composiciones permiten proporcionar frescura y ligereza al mismo tiempo que enmascaran las áreas de imperfección del relieve de la piel o las áreas libres de pelos en el borde de la ceja.

[0018] Las composiciones "gel-gel" ya se han propuesto en el campo de la cosmética. Las formulaciones de este tipo combinan una fase acuosa gelificada con una fase oleosa gelificada. Por lo tanto, las formulaciones de gel/gel se describen en Almeida et al., Pharmaceutical Development and Technology, 2008, 13: 487, tablas 1 y 2, página 488; WO 99/65455; PI 0405758-9; WO 99/62497; JP 2005-112834 y WO 2008/081175. Sin embargo, según el conocimiento de los inventores, este tipo de composición no permite en la actualidad garantizar todas las propiedades esenciales esperadas en el campo de la cosmética, como una textura agradable al manipular el producto, un depósito no pegajoso, cómodo y uniforme de maquillaje, o estabilidad durante el tiempo de la formulación.

[0019] Como se ha indicado anteriormente, los inventores han descubierto que el uso de polímeros filmógenos hidrofóbicos en una composición multifase según la invención permite asegurar el poder de permanencia durante el tiempo del efecto mate, como se ilustra en los ejemplos.

[0020] Por lo tanto, una composición según la invención muestra muy buen poder de permanencia del efecto mate a lo largo del tiempo, mientras que al mismo tiempo proporciona al usuario una sensación de frescura y ligereza. Finalmente, la composición demuestra ser fácil de aplicar a la superficie del material queratínico dirigido.

[0021] Según otro de sus aspectos, un tema de la invención es también un proceso para preparar una composición, especialmente una composición cosmética, para maquillar y/o cuidar materiales queratínicos, en particular la piel y/o los labios, y fibras de queratina, especialmente las cejas, que comprende al menos un paso de mezclar:

- una fase acuosa gelificada con al menos un agente gelificante hidrófilo polimérico sintético seleccionado de entre polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; y
- al menos una fase oleosa gelificada con al menos un agente gelificante lipofílico seleccionado de entre elastómeros de organopolisiloxano;

bajo condiciones adecuadas para obtener una mezcla macroscópicamente homogénea;

donde dicha composición también comprende al menos un polímero filmógeno hidrofóbico seleccionado de entre polímeros etilénicos en bloque, polímeros de vinilo que comprenden al menos un derivado de dendrímero de carbosiloxano y resinas de silicona (resina T, resina MQ).

[0022] Según una variante de forma de realización, este proceso puede comprender ventajosamente un paso de mezclar al menos tres o incluso más fases gelificadas.

[0023] Por razones obvias, el número de fases acuosas gelificadas y de fases oleaginosas gelificadas que se debe considerar para formar una composición según la invención puede variar para cada uno de los dos tipos de fase superior dos.

[0024] Ventajosamente, la mezcla de las fases se puede realizar a temperatura ambiente.

[0025] Sin embargo, el proceso de la invención puede comprender, si es necesario, un paso de calentar la mezcla.

[0026] Según una variante de forma de realización, la formulación final se puede fabricar sin seguir un orden particular de introducción de los diversos constituyentes y, en ciertos casos, se puede fabricar un "recipiente".

[0027] Según una forma de realización particular, las fases gelificadas representativas del mismo tipo de arquitectura se gelifican con un agente gelificante diferente.

[0028] Las fórmulas multifase se pueden desarrollar de este modo.

[0029] Según otro de sus aspectos, un tema de la invención es también un proceso, especialmente un proceso cosmético, para maquillar y/o cuidar un material queratínico, en particular la piel y/o los labios, y fibras de queratina, especialmente las cejas, que comprende al menos un paso que consiste en aplicar a dicho material queratínico una composición conforme a la invención.

[0030] Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un procedimiento cosmético para maquillar y/o cuidar un material queratínico, en particular la piel y/o los labios, y fibras de queratina, especialmente las cejas, que comprende al menos la aplicación a dicho material de una composición macroscópicamente homogénea obtenida mediante mezcla extemporánea, antes de aplicación o en el momento de aplicación a dicho material queratínico, de al menos una fase acuosa gelificada con al menos un agente gelificante hidrófilo polimérico sintético seleccionado de entre polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, y al menos una fase oleosa gelificada con al menos un agente gelificante lipofílico seleccionado de entre elastómeros de organopolisiloxano; y donde dicha composición comprende también al menos un polímero filmógeno hidrofóbico seleccionado de entre polímeros etilénicos en bloque, polímeros de vinilo que comprenden al menos un derivado de dendrímero de carbosiloxano y resinas de silicona (resina T, resina MQ).

COMPOSICIÓN COSMÉTICA

[0031] Para empezar, es importante tener en cuenta que una composición según la invención es diferente de una emulsión.

[0032] Una emulsión consiste generalmente en una fase líquida oleosa y una fase líquida acuosa. Es una dispersión de gotitas de una de las dos fases líquidas en la otra. El tamaño de las gotas que forman la fase dispersa de la emulsión es típicamente de aproximadamente un micrómetro (0,1 a 100 µm). Además, una emulsión requiere la presencia de un tensioactivo o de un emulsionante a asegurar su estabilidad a lo largo del tiempo.

[0033] En cambio, una composición según la invención consiste en una mezcla macroscópicamente homogénea de dos fases gelificadas inmiscibles. Estas dos fases tienen una textura de tipo gel. Esta textura se refleja especialmente de manera visual por una apariencia consistente y/o cremosa.

[0034] El término "*mezcla macroscópicamente homogénea*" significa una mezcla en la que cada de las fases gelificadas no se puede individualizar a simple vista. Más precisamente, en una composición según la invención, la fase acuosa gelificada y la fase oleosa gelificada se interpenetran y, por lo tanto, forman un producto estable y consistente. Esta consistencia se consigue al mezclar macrodominios interpenetrados. Estos macrodominios interpenetrados no son objetos que se puede medir. Por consiguiente, al microscopio, la composición según la invención es muy diferente de una emulsión. Una composición según la invención no se puede caracterizar por tener un "sentido", es decir, un sentido de O/W o W/O, que significa que no se pueden definir una fase continua y una fase dispersa.

[0035] De esta manera, una composición según la invención tiene una consistencia de tipo gel. La estabilidad de la composición está de larga duración sin tensioactivo. En consecuencia, una composición, especialmente una composición cosmética según la invención, no requiere ningún emulsionante de tensioactivo o silicona para asegurar su estabilidad a lo largo del tiempo.

[0036] Una composición según la invención se puede distinguir de una emulsión por medio de al menos una de las siguientes pruebas: prueba usando una tinta, prueba de gotas y prueba de dilución.

Prueba usando una tinta

[0037] Es una práctica conocida del estado de la técnica observar la naturaleza intrínseca de una mezcla de geles acuosos y oleosos en una composición de tipo gel, por ejemplo, al introducir una tinta en la fase gelificada acuosa o en la fase gelificada lipofílica antes de la formación de la composición de tipo gel. Durante la inspección visual, en una composición de tipo gel, la tinta aparece uniformemente dispersa, incluso si el colorante está presente solamente en la fase acuosa gelificada o en la fase oleosa gelificada. Específicamente, si se introducen dos colorantes diferentes de diferentes colores, respectivamente, en la fase oleosa y en la fase acuosa antes de formación de la composición de tipo gel, los dos colores se pueden observar, ya que están uniformemente dispersos en toda la composición de tipo gel. Esto es diferente de una emulsión en la que, si un colorante, que es soluble en agua o soluble en aceite, se introduce, respectivamente, en las fases acuosas y oleosas antes de formar la emulsión, el color del colorante presente solo se observará en la fase externa (Remington: The Science and Practice of Pharmacy, edición 19 (1995), capítulo 21, página 282).

Prueba de gotas

[0038] También es una práctica conocida distinguir una composición de tipo gel a partir de una emulsión al realizar una "prueba de gotas". Esta prueba consiste en demostrar la naturaleza bicontinua de una composición de tipo gel. Específicamente, tal y como se menciona previamente, la consistencia de una composición se obtiene por medio de la interpenetración de los dominios gelificados acuosos y oleosos. En consecuencia, la naturaleza bicontinua de una composición de tipo gel se puede demostrar por medio de una prueba simple con, respectivamente, solventes hidrófilos e hidrofóbicos. Esta prueba consiste en depositar, en primer lugar, una gota de un solvente hidrófilo en una primera muestra de la composición de prueba, y, en segundo lugar, una gota de un solvente hidrofóbico en una segunda muestra de la misma composición de prueba, y en analizar el comportamiento de las dos gotas de solventes. En el caso de una emulsión O/W, la gota de solvente hidrófilo se difunde en la muestra y la gota de solvente hidrofóbico permanece en la superficie de la muestra. En el caso de una emulsión W/O, la gota de solvente hidrófilo permanece en la superficie de la muestra y la gota de solvente hidrofóbico se difunde en toda la muestra. Finalmente, en el caso de una composición de tipo gel (sistema bicontinuo), las gotas hidrófilas e hidrofóbicas se difunden en toda la muestra.

Prueba de dilución

[0039] En el caso de la presente invención, la prueba que se preferirá para distinguir una composición de tipo gel de una emulsión es una prueba de dilución. Específicamente, en una composición de tipo gel, los dominios gelificados acuosos y oleosos se interpenetran y forman una composición consistente y estable, en la que el comportamiento en agua y en aceite es diferente del comportamiento de una emulsión. En consecuencia, el comportamiento durante dilución de una composición de tipo gel (sistema bicontinuo) se puede comparar con el de una emulsión, obviamente el comportamiento durante la dilución de una composición de tipo gel/gel y el de una emulsión será diferente.

[0040] Más específicamente, la prueba de dilución consiste en colocar 40 g de producto y 160 g de solvente de dilución (agua o aceite) en un vaso de 500 mL de precipitados de plástico. La dilución se realiza con agitación controlada para evitar cualquier emulsión. En particular, esto se realiza usando un mezclador planetario: Speed Mixer TM DAC400FVZ. La velocidad del mezclador está fijada a 1500 rpm. durante 4 minutos. Finalmente, la observación de la muestra resultante se realiza usando un microscopio óptico con un aumento de $\times 100$ ($\times 10 \times 10$). Cabe señalar que los aceites, tales como Parleam® y Xiameter PMX-200 Silicone Fluid 5CS®, vendidos por Dow Corning, son adecuados como solvente de dilución, en el mismo aspecto que uno de los aceites contenidos en la composición.

[0041] En el caso de una composición de tipo gel (sistema bicontinuo), cuando se diluye en aceite o en agua, siempre se observa una apariencia heterogénea. Cuando una composición de tipo gel (sistema bicontinuo) se diluye en agua, se observan trozos de gel oleoso en suspensión, y cuando una composición de tipo gel (sistema bicontinuo) se diluye en aceite, se observan trozos de gel acuoso en suspensión.

[0042] En cambio, durante la dilución, las emulsiones tienen un comportamiento diferente. Cuando una emulsión O/W se diluye en un solvente acuoso, esta se reduce gradualmente sin tener una apariencia heterogénea y grumosa. Esta misma emulsión O/W, en dilución con aceite, tiene una apariencia heterogénea (trozos de emulsión O/W suspendidos en el aceite). Cuando una emulsión W/O se diluye con un solvente acuoso, esta tiene una apariencia heterogénea (trozos de emulsión W/O suspendidos en el agua). Esta misma emulsión W/O, cuando se diluye en aceite, se reduce gradualmente sin tener una apariencia heterogénea y grumosa.

[0043] Según la presente invención, la fase gelificada acuosa y la fase gelificada oleosa que forman una composición según la invención están presentes en ella en una proporción en peso que varía de 95/5 a 5/95. Más preferentemente, la fase acuosa y la fase oleosa están presentes en una proporción en peso que varía de 30/70 a 80/20.

[0044] La proporción entre las dos fases gelificadas se ajusta según las propiedades de cosmético deseado.

[0045] Por lo tanto, en el caso de una composición de maquillaje, en particular para la cara, será ventajoso favorecer una proporción en peso de fase gelificada acuosa/fase oleosa gelificada mayor que 1, especialmente que varía de 60/40 a 90/10, preferiblemente que varía de 60/40 a 80/20, preferentemente de 60/40 a 70/30 e incluso más preferentemente para favorecer una proporción en peso de fase gelificada acuosa/fase gelificada oleosa de 60/40 o 70/30.

[0046] Estas proporciones preferidas son particularmente ventajosas para obtener composiciones frescas y ligeras.

[0047] Ventajosamente, de esta manera, una composición según la invención puede estar en forma de gel cremoso con un esfuerzo mínimo por debajo del cual no fluye a menos que haya sido sometido a un esfuerzo mecánico externo.

[0048] Como se desprende del texto a continuación, una composición según la invención puede tener un esfuerzo umbral mínimo de 1,5 Pa y en particular mayor de 10 Pa.

5 [0049] La composición según la invención puede tener un esfuerzo umbral máximo de 10 000 Pa, preferiblemente de 5 000 Pa.

[0050] También tiene ventajosamente un módulo de rigidez G^* al menos igual al 400 Pa y preferiblemente mayor de 1000 Pa. La composición según la invención puede tener un módulo de rigidez G^* preferiblemente inferior a 50 000Pa, más preferiblemente inferior a 5 000 Pa.

10 [0051] La proporción de la viscosidad de la fase hidrófila/ viscosidad de la fase lipofílica (medida en 25°C y 100 s⁻¹) varía preferiblemente entre 0,2 y 3.

[0052] Según una variante de forma de realización ventajosa, las fases gelificadas en consideración para formar una composición según la invención tienen, respectivamente, un esfuerzo umbral mayor de 1,5 Pa y preferiblemente mayor de 10 Pa.

15 [0053] Las fases gelificadas en consideración para formar una composición según la invención pueden tener un esfuerzo umbral inferior a 10 000, preferiblemente inferior a 5 000 Pa.

[0054] La caracterización de los esfuerzos umbrales se realiza por mediciones reológicas oscilantes. La metodología se propone en el capítulo ilustrativo del presente texto.

20 [0055] En general, las mediciones correspondientes se realizan a 25°C usando un reómetro de esfuerzo impuesto Haake RS600 equipado con un cuerpo de medición de placa-placa (60 mm de diámetro) equipado con un dispositivo antievaporación (campana de vidrio). Para cada medición, la muestra se coloca delicadamente en posición y las mediciones comienzan 5 minutos después de la colocación de la muestra en las abrazaderas (2 mm). La composición de prueba se somete posteriormente a una rampa de esfuerzo de 10⁻² a 10³ Pa a una frecuencia establecida de 1 Hz.

25 [0056] Una composición según la invención también puede tener una cierta elasticidad. Esta elasticidad se puede caracterizar por un módulo de rigidez G^* que, bajo este umbral de tensión mínimo, puede ser al menos igual a 400 Pa y preferiblemente mayor de 1000 Pa. El valor G^* de una composición se puede obtener sometiendo la composición en consideración a una rampa de esfuerzo de 10⁻² a 10³ Pa a una frecuencia establecida de 1 Hz.

30 **AGENTE GELIFICANTE HIDRÓFILO**

[0057] Para los fines de la presente invención, el término "*agente gelificante hidrófilo*" significa un compuesto que es capaz de gelificar la fase acuosa de las composiciones según la invención.

35 [0058] El agente gelificante es hidrófilo y, por lo tanto, está presente en la fase acuosa de la composición.

[0059] El agente gelificante puede ser hidrosoluble o hidrodispersable.

40 [0060] Como se ha indicado anteriormente, la fase acuosa de una composición según la invención se gelifica con al menos un agente gelificante hidrófilo.

[0061] Para los fines de la invención, el término "sintético" significa que el polímero no existe naturalmente ni es un derivado de un polímero de origen natural.

45 [0062] Como se desprende del texto a continuación, el agente gelificante hidrófilo polimérico es al menos un agente gelificante hidrófilo polimérico sintético seleccionado de entre polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

50 [0063] Los polímeros usados que son adecuados como agente gelificante acuoso para la invención pueden ser homopolímeros o copolímeros reticulados o no reticulados que comprenden al menos el monómero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS®), en una forma neutralizada parcial o totalmente con una base mineral que no sea amoniaco acuoso, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

55 [0064] Preferiblemente, estos se neutralizan totalmente o casi totalmente, es decir, se neutralizan al menos al 90 %.

[0065] Estos polímeros de AMPS® según la invención se pueden reticular o no.

[0066] Cuando los polímeros se reticulan, los agentes de reticulación se pueden elegir de entre los compuestos poliolefinicamente insaturados usados comúnmente para polímeros de reticulación obtenidos por polimerización por radicales.

5 [0067] Los ejemplos de agentes de reticulación que se puede mencionar incluyen divinilbenceno, dialil éter, dipropilenglicol dialil éter, poliglicol dialil éteres, trietilenglicol divinil éter, hidroquinona dialil éter, etilenglicol o tetraetilenglicol di(met)acrilato, trimetilolpropano triacrilato, metilbisacrilamida, metilbisacrilamida, metilbisacrilamida, trialilamina, trialil cianurato, dialil maleato, tetraaliletilendiamina, tetraaliloxietano, trimetilolpropano dialil éter, (met)acrilato de alilo, éteres alílicos de alcoholes de la serie del azúcar, u otros éteres alílicos o vinílicos de
10 alcoholes polifuncionales, y también los ésteres alílicos de derivados de ácido fosfórico y/o vinilfosfónico, o mezclas de estos compuestos.

[0068] Según una forma de realización preferida de la invención, el agente reticulante se selecciona de entre metilbisacrilamida, metacrilato de alilo y triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA). El grado de reticulación varía
15 generalmente del 0,01 % mol al 10 % mol y más particularmente del 0,2 % mol al 2 % mol, con respecto al polímero.

[0069] Los polímeros AMPS® que son adecuados para usarse en la invención son hidrosolubles o hidrodispersables. En este caso, estos son:

- 20 – o bien "homopolímeros" que comprenden solo monómeros AMPS y, si están reticulados, uno o más agentes de reticulación tales como los definidos anteriormente;
- o bien copolímeros obtenidos de AMPS® y de uno o más monómeros etilénicamente insaturados hidrófilos o hidrofóbicos y, si están reticulados, uno o más agentes de reticulación tales como los definidos anteriormente. Cuando dichos copolímeros comprenden monómeros etilénicamente insaturados hidrofóbicos, estos monómeros no comprenden una cadena grasa y están preferiblemente presentes en
25 pequeñas cantidades.

[0070] Para fines de la presente invención, el término "*cadena grasa*" pretende significar cualquier cadena a base de hidrocarburos que comprenda al menos 7 átomos de carbono.

30 [0071] El término "*hidrosoluble or hidrodispersable*" significa polímeros que, cuando se introducen en una fase acuosa a 25°C, en una concentración de masa igual al 1 %, permiten obtener una disolución macroscópicamente homogénea y transparente, es decir, una disolución con un valor máximo de transmitancia de luz, en una longitud de onda igual a 500 nm, a través de una muestra de 1 cm de espesor, de al menos 60 % y preferiblemente de al menos 70 %.

35 [0072] Los "homopolímeros" según la invención están preferiblemente reticulados y neutralizados, y se pueden obtener según el proceso de preparación que comprende los pasos siguientes:

- (a) el monómero, tal como AMPS, en forma libre, se dispersa o se disuelve en una disolución de terc-butanol o de agua y terc-butanol;
- 40 (b) la disolución de monómero o dispersión obtenida en (a) se neutraliza con uno o más bases minerales u orgánicas, preferiblemente amoniaco acuoso NH₃, en una cantidad que sea posible obtener un grado de neutralización de las funciones de ácido sulfónico del polímero que varían del 90 % al 100 %;
- (c) el(los) monómero(s) de reticulación se añade(n) a la disolución o dispersión obtenida en (b);
- 45 (d) una polimerización de radicales libres estándar se realiza en presencia de iniciadores de radicales libres a una temperatura que varía de 10°C a 150°C; el polímero se precipita de la disolución o dispersión a base de terc-butanol.

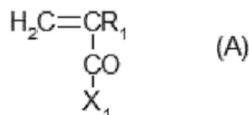
[0073] Los copolímeros AMPS® hidrosolubles o hidrodispersables según la invención contienen monómeros etilénicamente insaturados e hidrosolubles, monómeros hidrofóbicos, o mezclas de los mismos.
50

[0074] Los comonómeros hidrosolubles pueden ser iónicos o no iónicos.

[0075] Entre los comonómeros hidrosolubles iónicos, los ejemplos que se puede mencionar incluyen los compuestos siguientes, y sales de los mismos:

- 55 – ácido (met)acrílico,
- ácido estirenosulfónico,
- ácido vinilsulfónico y ácido (met)alilsulfónico,
- ácido vinilfosfónico,
- ácido maleico,
- 60 – ácido itacónico,
- ácido crotónico,

- monómeros de vinilo hidrosoluble de fórmula (A) a continuación:



5 en la que:

- R₁ se selecciona de H, -CH₃, -C₂H₅ y -C₃H₇,
- X₁ se selecciona de entre:
 - óxidos de alquilo de tipo -OR₂ donde R₂ es un radical hidrocarbonado saturado o insaturado lineal o ramificado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, sustituido con al menos un grupo sulfónico (-SO₃-) y/o sulfato (-SO₄-) y/o fosfato (-PO₄H₂-).

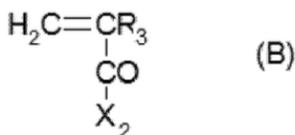
10

[0076] Entre los comonómeros hidrosolubles no iónicos, los ejemplos que se puede mencionar incluyen:

- (met)acrilamida,
- N-vinilacetamida y N-metil-N-vinilacetamida,
- N-vinilformamida y N-metil-N-vinilformamida,
- anhídrido maleico,
- vinilamina,
- N-vinillactamas que comprenden un grupo alquilo cíclico que contiene de 4 a 9 átomos de carbono, como N-vinilpirrolidona, N-butirolactama y N-vinilcaprolactama,
- alcohol de vinilo de fórmula CH₂=CHOH,
- monómeros de vinilo hidrosoluble de fórmula (B) a continuación:

15

20



en la que:

- R₃ se selecciona de H, -CH₃, -C₂H₅ y -C₃H₇,
- X₂ se selecciona seleccionado de entre óxidos de alquilo del tipo -OR₄ donde R₄ es un radical a base de hidrocarburo saturado o insaturado lineal o ramificado que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, sustituido opcionalmente con un átomo de halógeno (yodo, bromo, cloro o flúor); un grupo hidroxilo (-OH); éter.

25

30

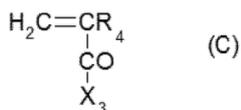
[0077] Se hace mención, por ejemplo, a (met)acrilato de glicidilo, metacrilato de hidroxietilo, y (met)acrilatos de etilenglicol, de dietilenglicol o de polialquilenglicol.

[0078] Entre los comonómeros hidrofóbicos sin una cadena grasa, se puede hacer mención, por ejemplo, a:

- estireno y derivados del mismo, tales como 4-butilestireno, α-metilstireno y viniltolueno;
- acetato de vinilo de fórmula CH₂=CH-OCOCH₃;
- éteres de vinilo de fórmula CH₂=CHOR donde R es un radical a base de hidrocarburo saturado o insaturado lineal o ramificado que contiene de 1 a 6 carbonos;
- acrilonitrilo;
- caprolactona;
- cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno;
- derivados de silicona, que, después de la polimerización, dan como resultado polímeros de silicona, tales como metacriloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano y metacrilamidas de silicona;
- monómeros de vinilo hidrofóbicos de fórmula (C) a continuación:

35

40



5 en la que:

- R₄ se selecciona de H, -CH₃, -C₂H₅ y -C₃H₇;
- X₃ se selecciona de:
 - óxidos de alquilo del tipo -OR₅ donde R₅ es un radical hidrocarbonado saturado o insaturado lineal o ramificado, que contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

10 [0079] Se mencionan, por ejemplo, metacrilato metílico, metacrilato etílico, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo y acrilato de 2-etilhexilo.

15 [0080] Los polímeros de AMPS® hidrosolubles o hidrodispersables de la invención tienen preferiblemente una masa molecular que varía de 50 000 g/mol a 10 000 000 g/mol, preferiblemente de 80 000 g/mol a 8 000 000 g/mol, e incluso más preferiblemente de 100 000 g/mol a 7 000 000 g/mol.

20 [0081] Como homopolímeros de AMPS hidrosolubles o hidrodispersables adecuados para usar en la invención, se puede hacer mención, por ejemplo, a polímeros reticulados o no reticulados de acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio, como el usado en el producto comercial Simulgel 800 (nombre CTFA: Sodium Polyacryloyldimethyl Taurate), polímeros de acrilamido-2-metilpropanosulfonato de amonio reticulados (nombre INCI: Ammonium Polyacryldimethyltauramide), como los descritos en la patente EP 0 815 928 B1 y como el producto vendido bajo el nombre comercial Hostacerin AMPS® por la compañía Clariant.

25 [0082] Como copolímeros de AMPS hidrosolubles o hidrodispersables conforme a la invención, los ejemplos que se puede mencionar incluyen:

- copolímeros de acrilamida/acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio reticulados, como el usado en el producto comercial Sepigel 305® (nombre CTFA: Polyacrylamide/C13-C14 Isoparaffin/ Laureth-7) o el usado en el producto comercial vendido bajo el nombre Simulgel 600 (nombre CTFA: acryloyldimethyltaurate/Isohexadecane/Polysorbate-80) por la compañía SEPPIC;
- 30 - copolímeros de AMPS® y de vinilpirrolidona o vinilformamida, como el usado en el producto comercial vendido bajo el nombre Aristoflex AVC® por la compañía Clariant (nombre CTFA: Ammonium Acryloyldimethyltaurate/VP copolymer), pero neutralizado con hidróxido de sodio o hidróxido de potasio;
- copolímeros de AMPS® y de acrilato de sodio, por ejemplo el copolímero de acrilato de AMPS/sodio, como el usado en el producto comercial vendido bajo el nombre Simulgel EG® por la compañía SEPPIC;
- 35 - copolímeros de AMPS® y de acrilato de hidroxietilo, por ejemplo el copolímero de acrilato de AMPS®/hidroxietilo, como el usado en el producto comercial vendido bajo el nombre Simulgel NS® por la compañía SEPPIC (nombre CTFA Hydroxyethyl acrylate/Sodium acryloyldimethyltaurate copolymer (and) Squalane (and) Polysorbate 60), o como el producto vendido bajo el nombre copolímero de de acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio/de acrilato de hidroxietilo, como el producto comercial Sepinov EMT 10 o bajo el nombre comercial Sepinov EM (nombre INCI: Hydroxyethyl acrylate/Sodium acryloyldimethyltaurate copolymer).
- 40

[0083] Como copolímeros de AMPS hidrosolubles o hidrodispersables preferidos conforme a la invención, cabe mencionar los copolímeros de AMPS® y de acrilato de hidroxietilo.

45 [0084] En general, una fase acuosa según la invención puede comprender del 0,1 % al 8 % en peso, preferiblemente del 0,2 % al 5 % en peso y más preferentemente de 0,7 % al 5 % en peso de polímero(s) y copolímero(s) de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico reticulados y/o neutralizados con respecto a su peso total.

50 [0085] Ventajosamente, una composición según la invención comprende un agente gelificante hidrófilo polimérico sintético seleccionado de polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

[0086] Según una variante preferida, el agente gelificante hidrófilo polimérico sintético es un copolímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de acrilato de hidroxietilo.

55 [0087] Según otra variante preferida, el agente gelificante hidrófilo polimérico sintético es al menos un polímero de 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de amonio.

AGENTE GELIFICANTE LIPOFÍLICO

[0088] Para los fines de la presente invención, el término "*agente gelificante lipofílico*" significa un compuesto que es capaz de gelificar la fase oleosa de las composiciones según la invención.

[0089] El agente gelificante es lipofílico y, por lo tanto, está presente en la fase oleosa de la composición.

[0090] El agente gelificante es liposoluble o lipodispersable.

[0091] Como se desprende del texto a continuación, el agente gelificante lipofílico se selecciona ventajosamente de entre elastómeros de organopolisiloxano.

[0092] El elastómero de organopolisiloxano que se puede usar como agente gelificante lipofílico tiene la ventaja de dar a la composición según la invención buenas propiedades de aplicación. Este ofrece una sensación muy suave y un efecto mate después de la aplicación, lo que es ventajoso especialmente para la aplicación a la piel. Este también puede permitir el llenado eficiente de los huecos presentes en los materiales queratínicos.

[0093] El término "*elastómero de organopolisiloxano*" o "*elastómero de silicona*" significa un organopolisiloxano flexible deformable con propiedades viscoelásticas y especialmente con la consistencia de una esponja o una esfera flexible. Su módulo de elasticidad es tal que este material resiste a la deformación y tiene una capacidad limitada para extenderse y para contraerse. Este material es capaz de recuperar su forma original después de la extensión.

[0094] Es más particularmente un elastómero de organopolisiloxano reticulado.

[0095] Por lo tanto el elastómero de organopolisiloxano se puede obtener mediante reacción de adición reticulante de diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno unido al silicio y de diorganopolisiloxano que contiene grupos etilénicamente insaturados unidos al silicio, especialmente en presencia de un catalizador de platino; o mediante reacción de condensación de reticulación de deshidrogenación entre un diorganopolisiloxano que comprende grupos terminales hidroxilo y un diorganopolisiloxano que contiene al menos un hidrógeno unido al silicio, especialmente en presencia de un organoestaño; o mediante reacción de condensación de reticulación de un diorganopolisiloxano que comprende grupos terminales hidroxilo y de un organopolisilano hidrolizable; o mediante reticulación térmica de organopolisiloxano, especialmente en presencia de un catalizador de organoperóxido; o mediante reticulación de organopolisiloxano a través de radiación de alta energía, tal como rayos gamma, rayos ultravioleta o un haz de electrones.

[0096] Preferiblemente, el elastómero de organopolisiloxano se obtiene por reacción de adición reticulante (A) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos hidrógenos, unidos cada uno a un silicio, y (B) de diorganopolisiloxano que contiene al menos dos grupos etilénicamente insaturados unidos al silicio, especialmente en presencia (C) de un catalizador de platino, como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente EP-A-295 886.

[0097] En particular, el elastómero de organopolisiloxano se puede obtener por reacción de dimetilpolisiloxano, que comprende grupos terminales dimetilvinilsiloxi y de metilhidrogenopolisiloxano que comprende grupos terminales trimetilsiloxi, en presencia de un catalizador de platino.

[0098] El compuesto (A) es el reactivo base para la formación de elastómero de organopolisiloxano, y la reticulación se realiza por reacción de adición del compuesto (A) con el compuesto (B) en presencia del catalizador (C).

[0099] El compuesto (A) es, en particular, un organopolisiloxano que contiene al menos dos átomos de hidrógeno unidos a diferentes átomos de silicio en cada molécula.

[0100] El compuesto (A) puede tener cualquier estructura molecular, en particular una cadena lineal o estructura de cadena ramificada o una estructura cíclica.

[0101] El compuesto (A) puede tener una viscosidad a 25°C que varía de 1 a 50 000 centistokes, especialmente para ser miscible con el compuesto (B).

[0102] Los grupos orgánicos unidos a los átomos de silicio del compuesto (A) pueden ser grupos de alquilo, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, octilo; grupos alquilo sustituidos, tales como 2-feniletilo, 2-fenilpropilo o 3,3,3-trifluoropropilo; grupos de arilo, tales como fenilo, toliilo, xiliilo; grupos de arilo sustituidos, tales como feniletilo; y grupos a base de hidrocarburos monovalentes sustituidos, tales como un grupo epoxi, un grupo éster carboxilato o un grupo mercapto.

[0103] Por lo tanto, el compuesto (A) puede seleccionarse de entre metilhidrogenopolisiloxanos que comprenden grupos terminales trimetilsiloxilo, copolímeros dimetilsiloxano-metilhidrosiloxano que comprenden grupos terminales trimetilsiloxilo, y copolímeros cíclicos dimetilsiloxano-metilhidrosiloxano.

5 [0104] El compuesto (B) es ventajosamente un diorganopolisiloxano que contiene al menos dos grupos alqueno inferior (por ejemplo C₂-C₄); donde el grupo de alqueno inferior se puede seleccionar de entre vinilo, grupos de alilo y propenilo. Estos grupos alqueno inferior se pueden situar en cualquier posición en la molécula de organopolisiloxano, pero están preferiblemente localizados en los extremos de la molécula de organopolisiloxano. El organopolisiloxano (B) puede tener una estructura de cadena ramificada, de cadena lineal, cíclica o de red, pero se prefiere la estructura de cadena lineal. El compuesto (B) puede tener una viscosidad que varía desde el estado líquido hasta el estado de goma. Preferiblemente, el compuesto (B) tiene una viscosidad de al menos 100 centistokes a 25°C.

15 [0105] Además de los grupos alqueno anteriormente mencionados, los otros grupos orgánicos unidos a los átomos de silicio en el compuesto (B) pueden ser grupos alquilo, tales como metilo, etilo, propilo, butilo u octilo; grupos alquilo sustituidos, tales como 2-feniletilo, 2-fenilpropilo o 3,3,3-trifluoropropilo; grupos arilo, tales como fenilo, toloilo o xililo; grupos arilo sustituidos, tales como feniletilo; y grupos a base de hidrocarburos monovalentes sustituidos, tales como un grupo epoxi, un grupo éster carboxilato o un grupo mercapto.

20 [0106] Los organopolisiloxanos (B) se puede seleccionar de entre metilvinilpolisiloxanos, copolímeros de metilvinilsiloxano-dimetilsiloxano, dimetilpolisiloxanos que comprenden grupos terminales dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilfenilsiloxano que comprenden grupos terminales de dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-difenilsiloxano-metilvinilsiloxano que comprenden grupos terminales dimetilvinilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilvinilsiloxano que comprenden grupos terminales trimetilsiloxi, copolímeros de dimetilsiloxano-metilfenilsiloxano-metilvinilsiloxano que comprenden grupos terminales trimetilsiloxi, metil(3,3,3-trifluoropropil)polisiloxanos que comprende grupos terminales dimetilvinilsiloxi, y copolímeros dimetilsiloxano-metil(3,3,3-trifluoropropil)siloxano que comprenden grupos terminales dimetilvinilsiloxi.

30 [0107] En particular, el elastómero de organopolisiloxano se puede obtener mediante reacción de dimetilpolisiloxano que comprende grupos terminales dimetilvinilsiloxi y de metilhidrogenopolisiloxano que comprende grupos terminales trimetilsiloxi, en presencia de un catalizador de platino.

35 [0108] Ventajosamente, la suma del número de grupos etilénicos por molécula del compuesto (B) y del número de átomos de hidrógeno conectados a átomos de silicio por molécula del compuesto (A) es al menos 5.

[0109] Resulta ventajoso que el compuesto (A) se añada a una cantidad, de manera que la proporción molecular de la cantidad total de átomos de hidrógeno unidos a átomos de silicio en el compuesto (A) a la cantidad total de todos los grupos etilénicamente insaturados en el compuesto (B) está dentro del rango de 1,5/1 a 20/1.

40 [0110] El compuesto (C) es el catalizador para la reacción de reticulación, y es especialmente ácido cloroplátinico, complejos de ácido cloroplátinico-olefina, complejos de ácido cloroplátinico-alquenoilsiloxano, complejos de ácido cloroplátinico-dicetona, platino negro y platino en un soporte.

45 [0111] El catalizador (C) se añade preferiblemente a una cantidad de 0,1 a 1000 partes en peso y mejor aún de 1 a 100 partes en peso, tal como metal de platino limpio, por 1000 partes en peso de la cantidad total de los compuestos (A) y (B).

50 [0112] El elastómero es ventajosamente un elastómero no emulsionante.

[0113] El término "*no emulsionante*" define elastómeros de organopolisiloxano que no contienen ninguna cadena hidrófila, y en particular que no contiene ninguna unidad de polioxialqueno (especialmente polioxietileno o polioxipropileno) o ninguna unidad de poliglicerol. Por lo tanto, según un modo particular de la invención, la composición comprende un elastómero de organopolisiloxano libre de unidades de polioxialqueno y de unidades de poliglicerol.

60 [0114] En particular, el elastómero de silicona usado en la presente invención se selecciona de entre Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone Crosspolymer-3 (nombre INCI).

[0115] Las partículas de elastómero de organopolisiloxano se pueden transportar en forma de un gel formado a partir de un organopolisiloxano elastomérico incluido en al menos un aceite hidrocarbonado y/o un aceite de silicona. En estos gels, las partículas de organopolisiloxano son a menudo partículas no esféricas.

65 [0116] Los elastómeros no emulsionantes están descritos especialmente en las patentes EP 242 219, EP 285 886 y EP 765 656 y en la solicitud de patente JP-A-61-194009.

[0117] El elastómero de silicona está generalmente en forma de un gel, una pasta o un polvo, pero ventajosamente en forma de un gel donde el elastómero de silicona se dispersa en un aceite de silicona lineal (dimeticona) o aceite de silicona cíclico (por ejemplo: ciclopentasiloxano), ventajosamente en un aceite de silicona lineal.

[0118] Los elastómeros no emulsionantes que se puede usar más particularmente incluyen los vendidos con los nombres KSG-6; KSG-15; KSG-16; KSG-18; KSG-41; KSG-42; KSG-43 y KSG-44 por la compañía Shin-Etsu, DC9040 y DC9041 por la compañía Dow Corning, y SFE 839 por la compañía General Electric.

[0119] Según un modo particular, se hace uso de un gel de elastómero de silicona dispersado en un aceite de silicona seleccionado de una lista no exhaustiva que comprende ciclopentadimetilsiloxano, dimeticonas, dimetilsiloxanos, metil trimeticona, fenil meticona, fenil dimeticona, fenil trimeticona y ciclometicona, preferiblemente un aceite de silicona lineal seleccionado de entre polidimetilsiloxanos (PDMS) o dimeticonas con una viscosidad a 25°C que varía de 1 a 500 cSt, modificado opcionalmente con grupos alifáticos opcionalmente fluorados, o con grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, tiol y/o amina.

[0120] Se puede hacer mención especial a los compuestos con los siguientes nombres INCI:

- dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer, tal como USG-105 y USG-107A de la compañía Shin-Etsu; DC9506 y DC9701 de la compañía Dow Corning;
- dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer (and) dimethicone, tal como KSG-6 y KSG-16 de la compañía Shin-Etsu;
- dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer (and) cyclopentasiloxane, tal como KSG-15;
- cyclopentasiloxane (and) dimethicone crosspolymer, tal como DC9040; DC9045 y DC5930 de la compañía Dow Corning;
- dimethicone (and) dimethicone crosspolymer, tal como DC9041 de la compañía Dow Corning.
- dimethicone (and) dimethicone crosspolymer, tal como Dow Corning EL-9240® Silicone Elastomer Blend de la compañía Dow Corning (mezcla de polidimetilsiloxano reticulado con hexadieno/polidimetilsiloxano (2 cSt));
- C4-24 alkyl dimethicone/divinyl dimethicone crosspolymer, tal como NuLastic Silk MA de la compañía Alzo.

[0121] Como ejemplos de elastómeros de silicona dispersados en un aceite de silicona lineal que pueden usarse ventajosamente según la invención, se pueden mencionar especialmente las siguientes referencias:

- dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer (and) dimethicone, tal como KSG-6 y KSG-16 de la compañía Shin-Etsu;
- dimethicone (and) dimethicone crosspolymer, tal como DC9041 de la compañía Dow Corning; y
- dimethicone (and) dimethicone crosspolymer, tal como Dow Corning EL-9240® Silicone Elastomer Blend de la compañía Dow Corning (mezcla de polidimetilsiloxano reticulada con hexadieno/polidimetilsiloxano (2 cSt)).

[0122] Según una forma de realización preferida, la composición según la invención comprende al menos un elastómero de silicona reticulado con el nombre INCI "dimethicone crosspolymer" o "dimethicone (and) dimethicone crosspolymer", con, preferiblemente, una dimeticona que tiene una viscosidad que varía de 1 a 100 cSt, en particular de 1 a 10 cSt a 25°C, como la mezcla de polidimetilsiloxano reticulada con hexadieno/polidimetilsiloxano (5 cSt) vendido bajo el nombre DC 9041 por la compañía Dow Corning o la mezcla de polidimetilsiloxano reticulada con hexadieno/polidimetilsiloxano (2 cSt) vendida bajo el nombre EL-9240® por la compañía Dow Corning.

[0123] Según una forma de realización particularmente preferida, la composición según la invención comprende al menos un elastómero de silicona reticulado con el nombre INCI "dimethicone (and) dimethicone crosspolymer", preferiblemente con una dimeticona que tiene una viscosidad que varía de 1 a 100 cSt, en particular de 1 a 10 cSt a 25°C, como la mezcla de polidimetilsiloxano reticulada con hexadieno/polidimetilsiloxano (5 cSt) vendida bajo el nombre DC 9041 por la compañía Dow Corning.

[0124] Las partículas de elastómero de organopolisiloxano también se pueden usar en forma de polvo: se pueden mencionar especialmente los polvos vendidos bajo los nombres Dow Corning 9505 Powder y Dow Corning 9506 Powder por la compañía Dow Corning, donde estos polvos tienen el nombre INCI: dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer.

[0125] El polvo de organopolisiloxano también puede recubrirse con resina de silsesquioxano, como está descrito, por ejemplo, en la patente US 5 538 793. Tales polvos elastoméricos se venden bajo los nombres KSP-100; KSP-101; KSP-102; KSP-103; KSP-104 y KSP-105 por la compañía Shin-Etsu, y tienen el nombre INCI: vinyl dimethicone/methicone silsesquioxane crosspolymer.

[0126] Como ejemplos de polvos de organopolisiloxano recubiertos con resina de silsesquioxano que pueden usarse ventajosamente según la invención, se puede mencionar especialmente la referencia KSP-100 de la compañía Shin-Etsu.

[0127] Como agente gelificante lipofílico preferido del tipo de elastómero de organopolisiloxano, se pueden mencionar especialmente los elastómeros de organopolisiloxano reticulados seleccionados de entre Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone Crosspolymer-3 (nombre INCI) y, en partícula, Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI).

[0128] El elastómero de organopolisiloxano puede estar presente en una composición de la presente invención en un contenido de entre 0,1 % y 35 % en peso de sólidos, especialmente entre el 1 % y el 20 %, y más particularmente entre el 2 % y el 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

SISTEMA DE AGENTE GELIFICANTE HIDRÓFILO/AGENTE GELIFICANTE LIPOFÍLICO

[0129] Como agentes gelificantes hidrófilos poliméricos sintéticos preferidos, se puede hacer mención más particularmente a los polímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, por ejemplo, de AMPS, tales como el polímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de amonio vendido bajo el nombre comercial Hostacerin AMPS® por la compañía Clariant, y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y, en particular, copolímeros de AMPS® y de acrilato de hidroxietilo, por ejemplo, el copolímero de acrilato de AMPS®/hidroxietilo, tal como el usado en el producto comercial vendido bajo el nombre Simulgel NS® por la compañía SEPPIC (nombre CTFA: Hydroxyethyl acrylate/Sodium acryloyldimethyltaurate copolymer (and) Squalane (and) Polysorbate 60), o tal como el producto vendido bajo el nombre de copolímero de acrilato acrilamido-2-metilpropanosulfonato/hidroxietilo de sodio, tal como el producto comercial Sepinov EMT 10 (nombre INCI: Hydroxyethyl acrylate/Sodium acryloyldimethyltaurate copolymer).

[0130] Como agentes gelificantes lipofílicos preferidos, cabe mencionar los elastómeros de organopolisiloxano seleccionados preferiblemente de entre Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), Vinyl Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI), dimeticona/vinilo polímero cruzado de dimeticona (nombre INCI), Dimethicone Crosspolymer-3 (nombre INCI) y, en particular, Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI) y Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer (nombre INCI).

[0131] Según un modo preferido, como agentes gelificantes lipofílicos preferidos, se pueden mencionar más particularmente los geles de elastómero de silicona dispersados en un aceite de silicona y/o polvos de elastómero de organopolisiloxano recubiertos con resina de silsesquioxano.

[0132] Por lo tanto, según un modo particular, se hace uso de un gel de elastómero de silicona dispersado en un aceite de silicona seleccionado de una lista no exhaustiva que comprende ciclopentadimetilsiloxano, dimeticonas, dimetilsiloxanos, trimeticona de metilo, meticona de fenilo, dimeticona de fenilo, trimeticona de fenilo y ciclometicona, preferiblemente un aceite de silicona lineal seleccionado de entre polidimetilsiloxanos (PDMS) o dimeticonas con una viscosidad a 25°C que varía de 1 a 500 cSt a 25°C, especialmente las siguientes referencias:

- dimethicone/vinyl dimethicone crosspolymer (and) dimethicone, tal como KSG-6 y KSG-16 de la compañía Shin-Etsu;
- dimethicone (and) dimethicone crosspolymer, tal como DC9041 de la compañía Dow Corning; y
- dimethicone (and) dimethicone crosspolymer, tal como Dow Corning EL-9240® Silicone Elastomer Blend de la compañía Dow Corning.

[0133] Según una forma de realización particularmente preferida, la composición según la invención comprende como agente gelificante lipofílico, al menos un elastómero de silicona reticulado con el nombre INCI "dimethicone (and) dimethicone crosspolymer", con, preferiblemente, una dimeticona con una viscosidad que varía de 1 a 100 cSt, en particular de 1 a 10 cSt a 25°C, como la mezcla de polidimetilsiloxano con hexadieno/polidimetilsiloxano (5 cSt) vendida bajo el nombre DC 9041 por Dow Corning y la mezcla de polidimetilsiloxano con hexadieno/polidimetilsiloxano (2 cSt) vendida bajo el nombre IEL-9240® Silicone Elastomer Blend de nombre por Dow Corning.

[0134] Según otro modo particularmente preferido, la composición según la invención comprende al menos un polvo de elastómero de organopolisiloxano recubierto con resina de silsesquioxano, de nombre INCI: vinyl dimethicone/methicone silsesquioxane crosspolymer, tal como la referencia KSP-100 vendida por la compañía Shin-Etsu.

[0135] Como ilustraciones no limitativas de sistemas de agente gelificante hidrófilo/agente gelificante lipofílico que son las más adecuadas para usarse especialmente en la invención, cabe mencionar especialmente el sistema de polímero o copolímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico/ elastómero de organopolisiloxano.

[0136] Por lo tanto, una composición según la invención puede comprender ventajosamente, como sistemas de agente gelificante hidrófilo/agente gelificante lipofílico, un sistema polimérico de elastómero(s) o copolímero(s) de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico/organopolisiloxano o de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de elastómero(s) de acrilato de hidroxietilo/organopolisiloxano.

[0137] Preferiblemente, una composición según la invención puede comprender, como sistema de agente gelificante agente hidrófilo/agente gelificante lipofílico, un sistema de copolímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de polvo de elastómero de acrilato de hidroxietilo/organopolisiloxano.

POLÍMEROS FILMÓGENOS HIDROFÓBICOS

[0138] Como se ha mencionado previamente, las composiciones reivindicadas comprenden al menos un polímero hidrofóbico formador de película, especialmente como se detalla a continuación, de polímeros etilénicos en bloque, polímeros de vinilo que comprenden al menos un derivado de dendrímero de carbosiloxano y resinas de silicona (resina T, resina MQ).

[0139] Este tipo de polímero es particularmente ventajoso en la medida en que permite aumentar significativamente el poder de permanencia del efecto mate con el tiempo. Como se ha indicado previamente, el rendimiento de estos polímeros se incrementa ventajosamente mediante su uso en una composición según la invención.

[0140] Para los fines de la invención, el término "*polímero*" significa un compuesto que corresponde a la repetición de una o más unidades (estas unidades se derivan de compuestos conocidos como monómeros). Esta o estas unidad(es) se repite(n) al menos dos veces y preferiblemente al menos tres veces.

[0141] Para los fines de la presente invención, el término "*polímero filmógeno hidrofóbico*" pretende indicar un polímero formador de película que no tiene afinidad con el agua y, en este aspecto, no se presta a una formulación en forma de un soluto en un medio acuoso. En particular, el término "polímero hidrofóbico" significa un polímero con una solubilidad en agua a 25°C inferior a 1 % en peso.

[0142] El término "*polímero filmógeno*" significa un polímero que es capaz de formar, por mismo o en presencia de un agente auxiliar filmógeno, una película macroscópicamente continua sobre un soporte, especialmente sobre los materiales queratínicos, y preferiblemente una película compacta, y mejor todavía una película cuya cohesión y propiedades mecánicas son tales que dicha película pueden ser aislable y manipulable de forma aislada, por ejemplo cuando dicha película se prepara vertiéndola sobre una superficie antiadherente, por ejemplo una superficie recubierta con teflón o silicona.

[0143] Un polímero filmógeno hidrofóbico puede ser un polímero seleccionado del grupo que comprende:

- polímeros filmógenos que son solubles en un medio solvente orgánico, en particular, polímeros liposolubles; esto significa que el polímero es soluble o miscible en el medio orgánico y forma una fase homogénea única cuando se incorpora al medio;
- polímeros filmógenos que son dispersables en un medio solvente orgánico, lo que significa que el polímero forma una fase insoluble en el medio orgánico, donde el polímero permanece estable y/o compatible una vez incorporado a este medio. En particular, tales polímeros pueden estar en forma de dispersiones no acuosas de partículas poliméricas, preferiblemente dispersiones en aceites de silicona o aceites a base de hidrocarburos; en una forma de realización, las dispersiones de polímeros no acuosas comprenden partículas poliméricas estabilizadas en su superficie con al menos un estabilizador; estas dispersiones no acuosas a menudo se denominan NADs;
- polímeros filmógenos en forma de dispersiones acuosas de partículas de polímero, lo que significa que el polímero forma una fase insoluble en agua, el polímero permanece estable y/o compatible una vez incorporado al agua, las partículas de polímero posiblemente se estabilizan en su superficie con al menos un estabilizador. Estas partículas de polímero a menudo se conocen como látex.

[0144] Los polímeros filmógenos hidrofóbicos que se pueden mencionar especialmente incluyen homopolímeros y copolímeros de un compuesto que tiene una unidad etilénica, polímeros acrílicos y copolímeros, poliuretanos, poliésteres, poliureas, polímeros a base de celulosa, tal como nitrocelulosa, polímeros de silicona, tales como resinas de silicona, poliamidas de silicona, polímeros que tienen un esqueleto orgánico sin silicona injertado con monómeros que contienen un polisiloxano, polímeros de poliamida y copolímeros, y poliisoprenos.

[0145] Una composición según la invención puede comprender del 0,1 % al 30 % en peso, preferiblemente del 0,2% al 20 % en peso e incluso más preferentemente del 0,5 % al 15 % en peso de polímero(s) filmógeno(s) hidrofóbico(s) con respecto al peso total de la composición.

[0146] En particular, dicho(s) polímero(s) filmógeno(s) hidrofóbico(s) están presentes total o parcialmente, y preferiblemente solo, en la fase oleosa gelificada.

5 [0147] Como polímeros filmógenos hidrofóbicos que son particularmente más adecuados para usarse en la invención, cabe mencionar especialmente los polímeros etilénicos en bloque, los polímeros de vinilo que comprenden al menos un derivado de dendrímero de carbosiloxano y las resinas de silicona (resina T, resina MQ).

Resinas de silicona

10 [0148] Según una variante de forma de realización, una composición según la invención puede comprender, como polímero filmógeno hidrofóbico, al menos una resina de silicona.

15 [0149] Más generalmente, el término "resina" significa un compuesto cuya estructura es tridimensional. Las "resinas de silicona" también se denominan "resinas de siloxano". Por lo tanto, para los fines de la presente invención, un polidimetilsiloxano no es una resina de silicona.

20 [0150] La nomenclatura de resinas de silicona (también conocidas como resinas de siloxano) es conocida bajo el nombre "MDTQ", donde la resina se describe en función de las diversas unidades monoméricas de siloxano que comprende, cada una de las letras "MDTQ" que caracterizan un tipo de unidad.

[0151] La letra M representa la unidad monofuncional de fórmula $R_1R_2R_3SiO_{1/2}$, donde el átomo de silicio está unido solo a un átomo de oxígeno en el polímero que comprende esta unidad.

25 [0152] La letra D significa una unidad difuncional $R_1R_2SiO_{2/2}$ en la que el átomo de silicio está unido a dos átomos de oxígeno.

[0153] La letra T representa una unidad trifuncional de fórmula $R_1SiO_{3/2}$.

30 [0154] Tales resinas se describen, por ejemplo, en la Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, Juan Wiley & hijos, Nueva York, (1989), págs. 265-270, y en las US 2 676 182, US 3 627 851, US 3 772 247, US 5 248 739 o US 5 082 706, US 5 319 040, US 5 302 685 y US 4 935 484.

35 [0155] En las unidades M, D y T definidas previamente, R, concretamente R1 y R2, representa un radical a base de hidrocarburos (especialmente alquilo) que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo.

[0156] Finalmente, la letra Q significa una unidad tetrafuncional $SiO_{4/2}$ en la que el átomo de silicio está unido a cuatro átomos de hidrógeno, que están unidos por sí mismos al soporte del polímero.

40 [0157] Varias resinas de silicona con propiedades diferentes se pueden obtener de estas unidades diferentes, donde las propiedades de estos polímeros varían en función del tipo de monómero (o unidad), la naturaleza y el número del radical R, la longitud de la cadena polimérica, el grado de ramificación y el tamaño de las cadenas colgantes.

45 [0158] Como resinas de silicona que se puede usar en las composiciones según la invención, se puede hacer uso, por ejemplo, de resinas de silicona de tipo MQ, de tipo T o de tipo MQT.

Resinas MQ

50 [0159] Como ejemplos de resinas de silicona del tipo MQ, cabe mencionar los siloxisilicatos de alquilo de fórmula $[(R_1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$ (unidades MQ) en las que X e Y son números enteros que varían de 50 a 80, y en las que el grupo R1 representa un radical tal y como se ha definido previamente, y es preferiblemente un grupo de alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo hidroxilo, preferiblemente un grupo metilo.

55 [0160] Como ejemplos de resinas de silicona sólidas del tipo MQ del tipo de trimetil siloxisilicato, cabe mencionar las vendidas bajo la referencia SR1000 por la compañía General Electric, bajo la referencia TMS 803 por la compañía Wacker, o bajo el nombre KF-7312J por la compañía Shin-Etsu o DC749 o DC593 por la compañía Dow Corning.

60 [0161] Como resinas de silicona que comprenden unidades de siloxisilicato MQ, cabe mencionar resinas de siloxisilicato de fenilalquilo, tal como siloxisilicato de fenilpropildimetilo (Silshine 151 vendido por la compañía General Electric). La preparación de tales resinas está descrita especialmente en la patente US 5 817 302.

Resinas T

65

[0162] Los ejemplos de resinas de silicona del tipo T que se pueden mencionar incluyen los polisilsesquioxanos de fórmula $(R\text{SiO}_{3/2})_x$ (unidades T) en los que x es mayor que 100 y en los que el grupo R es un grupo de alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, donde tales polisilsesquioxanos también comprenden posiblemente grupos terminales Si-OH.

5 [0163] Las resinas de polimetilsilsesquioxano que se pueden usar preferiblemente son aquellas en las que R representa un grupo metilo, por ejemplo aquellas vendidas:

- 10 – por la compañía Wacker bajo la resina de referencia MK, como Belsil MK PMS: donde el polímero comprende las unidades de repetición (unidades T) $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$, que también puede comprender hasta 1 % en peso de las unidades (unidades D) $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ y que tienen un peso molecular promedio de aproximadamente 10 000 g/mol, o
- 15 – por la compañía Shin-Etsu bajo la referencia KR-220L, que están compuestas por unidades T de fórmula $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ y tienen grupos terminales (silanol) Si-OH, bajo la referencia KR-242A, que comprenden 98 % de unidades T y 2 % de unidades de dimetil D y tienen grupos terminales Si-OH, o alternativamente bajo la referencia KR-251 que comprende 88 % de unidades T y 12 % de unidades de dimetil D y tienen grupos terminales Si-OH.

Resinas MQT

20 [0164] Las resinas que comprenden unidades MQT que son especialmente conocidas son las mencionadas en el documento US 5 110 890.

[0165] Una forma preferida de las resinas del tipo MQT son las resinas MQT-propilo (también conocidas como MQTpr). Tales resinas que se puede usar en las composiciones según la invención son especialmente las resinas descritas y preparadas en la solicitud de patente WO 2005/075 542.

25 [0166] La resina MQ-T-propilo comprende preferiblemente las unidades:

- 30 (i) $(R_1)_3\text{SiO}_{1/2}$ _a;
- (ii) $(R_2)_2\text{SiO}_{2/2}$ _b;
- (iii) $(R_3)_3\text{SiO}_{3/2}$ _c y
- (iv) $(\text{SiO}_{4/2})$ _d

donde:

- 35 – R1, R2 y R3 representan independientemente un radical a base de hidrocarburos, especialmente alquilo, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo de fenilalquilo o un grupo hidroxilo y preferiblemente un radical de alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo fenilo,
- a está entre 0,05 y 0,5,
- b está entre 0 y 0,3,
- c es mayor de cero,
- 40 – d está entre 0,05 y 0,6,
- a + b + c + d = 1, y a, b, c y d son fracciones molares,

[0167] con la condición de que más del 40 % en moles de los grupos R3 de la resina de siloxano sean grupos propilo.

45 [0168] Preferiblemente, la resina de siloxano comprende las siguientes unidades:

- 50 (i) $(R_1)_3\text{SiO}_{1/2}$ _a;
- (iii) $(R_3)_3\text{SiO}_{3/2}$ _c y
- (iv) $(\text{SiO}_{4/2})$ _d

donde:

- R1 Y R3 representan independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, donde R1 preferiblemente es un grupo metilo y R3 preferiblemente es un grupo propilo,
- a está entre 0,05 y 0,5 y preferiblemente entre 0,15 y 0,4,
- 55 – c es mayor de cero, está preferiblemente entre 0,15 y 0,4,
- d está entre 0,05 y 0,6, preferiblemente entre 0,2 y 0,6 o alternativamente entre 0,2 y 0,55,
- a + b + c + d = 1, y a, b, c y d son fracciones molares,

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

[0169] Las resinas de siloxano que se puede usar según la invención puede obtenerse a través de un proceso que comprende la reacción de:

- 5
- A) una resina MQ que comprende al menos 80 % en moles de unidades $(R1_3SiO_{1/2})_a$ y $(SiO_{4/2})_d$; con
- R1 que representa un grupo de alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino, donde
 - a y d son mayores de cero,
 - 10 - la proporción de a/d está entre 0,5 y 1,5;

y:

- B) una resina de t-propilo que comprende al menos 80 % en moles de unidades $(R3SiO_{3/2})_c$; con
- R3 que representa un grupo de alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo arilo, un grupo carbinol o un grupo amino, donde
 - 15 - c es mayor de cero,

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

donde la proporción de masa A/B esté entre 95/5 y 15/85 y preferiblemente la proporción de masa A/B sea 30/70.

[0170] Ventajosamente, la proporción en peso A/B está entre 95/5 y 15/85. Preferiblemente, la proporción A/B es inferior o igual a 70/30. Estas proporciones preferidas han demostrado que permiten depósitos cómodos debido a la ausencia de filtración de las partículas rígidas de resina MQ en el depósito.

[0171] Por lo tanto, preferiblemente, la resina de silicona se selecciona del grupo que comprende:

- 25 a) una resina del tipo MQ, elegida especialmente de (i) siloxisilicatos de alquilo, que pueden ser trimetil siloxisilicatos, de fórmula $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$, donde X e Y son números enteros que varían de 50 a 80, y en la que el grupo R1 representa un radical a base de hidrocarburos que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo, y es preferiblemente un grupo de alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo, y (ii) resinas de siloxisilicato de fenilalquilo, tal como siloxisilicato de fenilpropildimetilo, y/o
- 30 b) una resina del tipo T, seleccionada especialmente de los polisilsesquioxanos de fórmula $(RSiO_{3/2})_x$, donde x es mayor de 100 y el grupo R es un grupo de alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo, donde dichos polisilsesquioxanos también comprenden posiblemente grupos terminales Si-OH, y/o
- 35 c) una resina del tipo MQT, especialmente del tipo MQT-propilo, que puede comprender las unidades (i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$; (ii) $(R2_2SiO_{2/2})_b$, (iii) $(R3SiO_{3/2})_c$ y (iv) $(SiO_{4/2})_d$,
- donde R1, R2 y R3 representan independientemente un radical a base de hidrocarburos, especialmente alquilo, que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenilalquilo o un grupo hidroxilo y preferiblemente un radical de alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo fenilo, donde
 - 40 - a está entre 0,05 y 0,5,
 - b está entre 0 y 0,3,
 - c es mayor de cero,
 - d está entre 0,05 y 0,6,
 - a + b + c + d = 1, y a, b, c y d son fracciones molares,

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

[0172] Ventajosamente, una composición según la invención puede comprender, como polímero filmógeno hidrofóbico, al menos una resina de trimetilsiloxisilicato.

50 **Copolímero etilénico en bloque**

[0173] Según una primera forma de realización de la invención, el polímero filmógeno hidrofóbico es un copolímero etilénico en bloque, que contiene al menos un primer bloque a una temperatura de transición vítrea (T_g) mayor o igual a 40°C y que se deriva total o parcialmente de uno o más primeros monómeros, que son tales que el

- homopolímero obtenido a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 40°C, y al menos un segundo bloque con una temperatura de transición vítrea inferior a o igual al 20°C y que se deriva total o parcialmente de uno o más segundos monómeros, que son tales que el homopolímero obtenido a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior a o igual a 20°C, donde dicho primer bloque y dicho segundo bloque están unidos a través de un segmento intermedio estadístico que comprende al menos uno de tales primeros monómeros constituyentes del primer bloque y al menos uno de tales segundos monómeros constituyentes del segundo bloque, y dicho copolímero en bloque tiene un índice de polidispersidad I mayor de 2.
- 5
- [0174] Por lo tanto, el polímero en bloque usado según la invención comprende al menos un primer bloque y al menos un segundo bloque.
- [0175] El término "al menos un bloque" pretende significar uno o más bloques.
- 10
- [0176] El término polímero "en bloque" significa un polímero que comprende al menos dos bloques diferentes, preferiblemente al menos tres bloques diferentes.
- [0177] El término "polímero etilénico" pretende significar un polímero obtenido por polimerización de monómeros que incluyen una insaturación etilénica.
- 15
- [0178] El polímero etilénico en bloque usado según la invención se prepara exclusivamente a partir de monómeros monofuncionales.
- 20
- [0179] Esto significa que el polímero etilénico en bloque según la presente invención no contiene ningún monómero multifuncional que permita romper la linealidad de un polimérico para obtener un polímero ramificado o incluso reticulado, en función del contenido de monómero multifuncional. El polímero usado según la invención tampoco contiene ningún macromonómero (el término "macromonómero" significa un monómero monofuncional que contiene grupos colgantes de naturaleza polimérica, y preferiblemente tiene una masa molecular mayor de 500 g/mol, o alternativamente un polímero que comprende, solo en uno de sus extremos, un grupo final polimerizable (o etilénicamente insaturado)), que se use en la preparación de un polímero injertado.
- 25
- [0180] Se señala que, en el texto anterior y posterior, los términos "primer" y "segundo" bloque no condicionan de ninguna manera el orden de dichos bloques en la estructura del polímero.
- 30
- [0181] El primer bloque y el segundo bloque del polímero usados en la invención pueden ser ventajosamente incompatibles entre sí.
- 35
- [0182] El término "bloques mutuamente incompatibles" significa que la mezcla formada por un polímero correspondiente al primer bloque y por un polímero correspondiente al segundo bloque no es miscible en el solvente de polimerización, lo que es en gran cantidad en peso, para el polímero en bloque, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (105 Pa), para un contenido de la mezcla de dichos polímeros mayor o igual al 5 % en peso con respecto al peso total de la mezcla de dichos polímeros y de dicho solvente de polimerización, se entiende que:
- 40
- i) dichos polímeros están presentes en la mezcla en un contenido tal que la respectiva proporción en peso varía de 10/90 a 90/10, y que
- 45
- ii) cada uno de los polímeros correspondientes a los primeros y segundos bloques tiene una masa molecular promedio (promedio en peso o promedio en número) igual a la del polímero en bloque ± 15 %.
- 50
- [0183] En el caso de una mezcla de solventes de polimerización, y en el caso de que dos o más solventes estén presentes en las proporciones de masa idénticas, dicha mezcla polimérica es inmisible en al menos uno de estos.
- [0184] Huelga decir que, en el caso de una polimerización realizada en un solo solvente, este solvente es el solvente que esté en mayor cantidad.
- 55
- [0185] El polímero de bloque según la invención comprende al menos un primer bloque y al menos un segundo bloque que están unidos entre sí a través de un segmento intermedio que comprende al menos un monómero constituyente del primer bloque y al menos un monómero constituyente del segundo bloque. El segmento intermedio (también conocido como el bloque intermedio) tiene una temperatura de transición vítrea Tg que se encuentra entre las temperaturas de transición vítrea de los bloques primero y segundo.
- 60
- [0186] El segmento intermedio es un bloque que comprende al menos un monómero constituyente del primer bloque y al menos un monómero constituyente del segundo bloque del polímero que permite que estos bloques estén "compatibilizados".
- 65

[0187] Ventajosamente, el segmento intermedio que comprende al menos un monómero constituyente del primer bloque y al menos un monómero constituyente del segundo bloque del polímero es un polímero estadístico.

5 [0188] Preferiblemente, el bloque intermedio se deriva esencialmente de monómeros constituyentes del primer bloque y del segundo bloque.

[0189] El término "esencialmente" significa al menos 85 %, preferiblemente al menos 90 %, mejor aún 95 % e incluso mejor aún 100 %.

10 [0190] El polímero en bloque según la invención es ventajosamente un polímero etilénico en bloque filmógeno.

[0191] El término "polímero etilénico" pretende significar un polímero obtenido por polimerización de monómeros que incluyen una insaturación etilénica.

15 [0192] El término "polímero filmogénico" significa un polímero que es capaz de formar, por mismo o en presencia de un agente filmogénico auxiliar, un depósito continuo en un soporte, especialmente en materiales queratínicos.

[0193] Preferentemente, el polímero según la invención no comprende cualquier átomo de silicio en su esqueleto. El término "esqueleto" significa la cadena principal del polímero, a diferencia de las cadenas laterales colgantes.

20 [0194] Preferiblemente, el polímero según la invención no es hidrosoluble, es decir, el polímero no es soluble en agua o en una mezcla de agua y monoalcoholes inferiores lineales o ramificados que contienen de 2 a 5 átomos de carbono, por ejemplo etanol, isopropanol o n-propanol, sin modificar el pH, en un contenido de sólidos de al menos 1 % en peso, a temperatura ambiente (25°C).

25 [0195] Preferiblemente, el polímero según la invención no es un elastómero.

[0196] El término "polímero no elastomérico" significa un polímero que, cuando se somete a una restricción destinada a tirar de él (por ejemplo, en un 30 % con respecto a su longitud inicial), no vuelve a una longitud sustancialmente idéntica a su longitud inicial cuando cesa la restricción.

30 [0197] Más específicamente, el término "polímero no elastomérico" denota un polímero con una recuperación instantánea $R_i < 50\%$ y una recuperación retardada $R_{2h} < 70\%$ después que haya sido sometido a un alargamiento del 30 %. Preferiblemente, R_i es $< 30\%$ y $R_{2h} < 50\%$.

35 [0198] Más específicamente, la naturaleza no elastomérica del polímero se determina según el siguiente protocolo: Una película polimérica se prepara vertiendo una solución del polímero en un molde recubierto con teflón, seguido de secado durante 7 días en un ambiente acondicionado a $23 \pm 5^\circ\text{C}$ y $50 \pm 10\%$ de humedad relativa.

40 [0199] Por lo tanto, se obtiene una película de aproximadamente 100 μm de espesor, de la cual se cortan muestras de prueba rectangulares (por ejemplo usando un punzón) de 15 mm de ancho y 80 mm de largo.

[0200] Esta muestra está sujeta a una tensión de tracción usando una máquina vendida bajo la referencia Zwick, bajo las mismas condiciones de temperatura y humedad que para el secado.

45 [0201] Las muestras de prueba se extraen a una velocidad de 50 mm/min y la distancia entre las abrazaderas es de 50 mm, que corresponde a la longitud inicial (l_0) de la muestra de prueba.

[0202] La recuperación instantánea R_i se determina de la siguiente manera:

- 50
- la muestra de prueba se extrae al 30 % (ϵ_{max}), es decir aproximadamente 0,3 veces su longitud inicial (l_0),
 - la tensión se elimina al imponer una velocidad de regreso igual a la velocidad de tensión, es decir 50 mm/minuto, y el alargamiento residual de la muestra se mide como un porcentaje, después de volver a la carga de tensión cero (ϵ_i).

[0203] La recuperación instantánea de porcentaje (R_i) se da mediante la siguiente fórmula:

55

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

[0204] Para determinar la recuperación retardada, el alargamiento residual de porcentaje de la muestra de prueba (ϵ_{2h}) se mide después de 2 horas, 2 horas después se retorna se vuelve a la carga de tensión cero.

60

[0205] La recuperación retardada de porcentaje (R_{2h}) se da mediante la siguiente fórmula:

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

5 [0206] Simplemente como una guía, un polímero según una forma de realización de la invención tiene preferiblemente una recuperación instantánea R_i del 10 % y una recuperación retardada R_{2h} del 30 %.

[0207] El índice de polidispersidad del polímero de la invención es mayor de 2.

10 [0208] Ventajosamente, el polímero en bloque usado en las composiciones según la invención tiene un índice de polidispersidad I mayor de 2, por ejemplo que varía de 2 a 9, preferiblemente mayor o igual a 2,5, por ejemplo que varía de 2,5 a 8 y mejor aún mayor o igual al 2,8, y en particular que varía de 2,8 a 6.

15 [0209] El índice de polidispersidad I del polímero es igual a la proporción de la masa promedio en peso M_w a la masa promedio en número M_n .

[0210] La masa molecular promedio en peso (M_w) y la masa molecular promedio en número (M_n) se determinan por cromatografía líquida de permeación de gel (solvente THF, curva de calibración establecida con estándares de poliestireno lineales, detector refractométrico).

20 [0211] La masa promedio en peso (M_w) del polímero según la invención es preferiblemente menor o igual a 300 000; que varía, por ejemplo, de 35 000 a 200 000 y mejor aún de 45 000 a 150 000 g/mol.

25 [0212] La masa promedio en número (M_n) del polímero según la invención es preferiblemente menor o igual a 70 000; que varía, por ejemplo, de 10 000 a 60 000 y mejor aún de 12 000 a 50 000 g/mol.

[0213] Preferiblemente, el índice de polidispersidad del polímero según la invención es mayor de 2, por ejemplo varía de 2 a 9, preferiblemente mayor o igual a 2,5, por ejemplo varía de 2,5 a 8, y mejor aún mayor o igual a 2,8, y en particular varía de 2,8 a 6.

30 Primer bloque con una T_g mayor o igual a 40°C

[0214] El bloque con una T_g mayor o igual a 40°C tiene, por ejemplo, una T_g que varía de 40 a 150°C, preferiblemente mayor o igual a 50°C, por ejemplo que varía de 50°C a 120°C y mejor aún mayor o igual a 60°C, por ejemplo que varía de 60°C a 120°C.

35 [0215] Las temperaturas de transición vítrea indicadas para los bloques primero y segundo pueden ser valores teóricos de T_g determinados de los valores teóricos de T_g de los monómeros constituyentes de cada uno de los bloques, que se pueden encontrar en una referencia manual como el Polymer Handbook, 3ª edición, 1989, Juan Wiley, según la relación siguiente, conocida como la ley de Fox:

40

$$1/T_g = \sum (\omega_i / T_{g_i}), i$$

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

[0216] A menos que se indique lo contrario, los valores de T_g indicados para los bloques primero y segundo en la presente solicitud de patente son valores teóricos de T_g .

50 [0217] La diferencia entre las temperaturas de transición vítrea del primero y el segundo bloque es generalmente mayor de 10°C, preferiblemente mayor de 20°C y mejor aún mayor de 30°C.

55 [0218] En la presente invención, la expresión: "entre ... y ..." pretende indicar un rango de valores para los que los límites mencionados están excluidos, y "desde ... hasta ..." y "varía de ... a ..." pretenden indicar un rango de valores para los que los límites están excluidos.

[0219] El bloque con una T_g mayor o igual a 40°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

60 [0220] El bloque con una T_g mayor o igual a 40°C se puede derivar total o parcialmente de uno o más monómeros que son tales que el homopolímero obtenido a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 40°C. Este bloque también puede denominarse como un "bloque rígido".

[0221] En el caso de que este bloque sea un homopolímero, este se deriva de monómeros que son tales que los homopolímeros obtenidos a partir de estos monómeros tienen temperaturas de transición vítrea mayores o iguales

a 40°C. Este primer bloque puede ser un homopolímero consistente en solo un tipo de monómero (para el que la T_g del homopolímero correspondiente es mayor o igual a 40°C).

5 [0222] En el caso de el que el primer bloque sea un copolímero, este se puede derivar total o parcialmente de uno o más monómeros, cuya naturaleza y concentración se seleccionan de tal manera que la T_g del copolímero resultante es mayor o igual a 40°C.

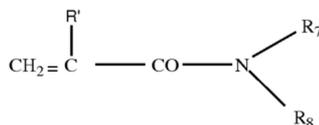
[0223] El copolímero puede comprender, por ejemplo:

- 10
- monómeros que son tales que los homopolímeros obtenidos a partir de estos monómeros tienen valores de T_g mayores o iguales a 40°C, por ejemplo una T_g que varía de 40°C a 150°C, preferiblemente mayor de o igual al 50°C, por ejemplo que varía de 50°C a 120°C y mejor aún mayor de o igual al 60°C, por ejemplo que varía de 60°C a 120°C, y
 - monómeros que son tales que los homopolímeros obtenidos a partir de estos monómeros tienen valores de T_g inferiores a 40°C, seleccionados de entre monómeros con una T_g de entre 20°C y 40°C y/o monómeros con una T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo una T_g que varía de -100°C a 20°C, preferiblemente menos de 15°C, en particular que varía de -80°C a 15°C y mejor aún menos de 10°C, por ejemplo que varía de -50°C a 0°C, como se describe posteriormente.
- 15

20 [0224] Los primeros monómeros de los cuales los homopolímeros tienen una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 40°C se seleccionan, preferiblemente, de entre los monómeros siguientes, también conocidos como los monómeros principales:

- el metacrilato de fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, donde R_1 representa un grupo alquilo no sustituido lineal o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un metilo, etilo, grupo de propilo o isobutilo o R_1 representa un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} , preferiblemente un cicloalquilo de C_8 a C_{12} , tal como metacrilato de isobornilo,
- los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$, en la que R_2 representa un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} , tal como un grupo isobornilo o un grupo terc-butilo,
- las (met)acrilamidas de fórmula:

30



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

40

45 [0225] El primer bloque se obtiene ventajosamente de al menos un monómero acrilato de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ y de al menos un monómero de metacrilato de fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_2$ en el que R_2 representa un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} , preferiblemente un cicloalquilo de C_8 a C_{12} , tal como isobornilo. Los monómeros y sus proporciones se seleccionan preferiblemente de manera que la temperatura de transición vítrea del primer bloque es mayor o igual a 40°C.

[0226] Según una forma de realización, el primer bloque se obtiene de:

- i) al menos un monómero acrilato de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ donde R_2 representa un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} , preferiblemente un grupo cicloalquilo de C_8 a C_{12} , tal como isobornilo,
- ii) y al menos un monómero de metacrilato de fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ donde R'_2 representa un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} , preferiblemente un grupo cicloalquilo de C_8 a C_{12} , tal como isobornilo.

55 [0227] Según una forma de realización, el primer bloque se obtiene de al menos un monómero de acrilato de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ donde R_2 representa un grupo cicloalquilo de C_8 a C_{12} , tal como isobornilo, y de al menos un monómero de metacrilato de fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ donde R'_2 representa un grupo cicloalquilo de C_8 a C_{12} , tal como isobornilo.

[0228] Preferiblemente, R₂ y R'₂ representan, independiente o simultáneamente, un grupo isobornilo.

5 [0229] Preferiblemente, el copolímero en bloque comprende del 50 % al 80% en peso de metacrilato/acrilato de isobornilo, del 10 % al 30% en peso de acrilato de isobutilo y del 2 % al 10 % en peso de ácido acrílico.

[0230] El primer bloque se pueden obtener exclusivamente de dicho monómero acrilato y de dicho monómero de metacrilato.

10 [0231] El monómero de acrilato y el monómero de metacrilato están preferiblemente en proporciones en masa de entre 30/70 y 70/30, preferiblemente entre 40/60 y 60/40 y especialmente del orden de 50/50.

[0232] La proporción del primer bloque varía ventajosamente del 20 % al 90 % en peso del polímero, mejor aún del 30 % al 80% e incluso mejor aún del 60 % al 80 %.

15 [0233] Según una forma de realización, el primer bloque se obtiene por polimerización de metacrilato de isobornilo y acrilato de isobornilo.

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

20 [0234] El segundo bloque tiene ventajosamente una temperatura de transición vítrea T_g inferior o igual a 20°C, por ejemplo, una T_g que varía de -100°C a 20°C, preferiblemente menor o igual a 15°C, especialmente que varía de -80°C a 15°C y mejor aún menor o igual a 10°C, por ejemplo que varía de -100°C a 10°C, especialmente que varía de -30°C a 10°C.

25 [0235] El segundo bloque se deriva total o parcialmente de uno o más segundos monómeros, que son tales que el homopolímero obtenido a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.

30 [0236] Este bloque también puede denominarse como un "bloque flexible".

[0237] El monómero con una T_g inferior o igual a 20°C (conocido como el segundo monómero) se selecciona preferiblemente de los siguientes monómeros:

- 35
- los acrilatos de fórmula CH₂=CHCOOR₃, donde R₃ representa un grupo alquilo no sustituido lineal o ramificado de C₁ a C₁₂, con la excepción del grupo terc-butilo, donde uno o más heteroátomos seleccionados de O, N y S están opcionalmente intercalados,
 - el metacrilato de fórmula CH₂=C(CH₃)-COOR₄, donde R₄ representa un grupo alquilo no sustituido lineal o ramificado de C₆ a C₁₂, donde uno o más heteroátomos seleccionados de O, N y S están opcionalmente intercalados,
- 40
- los ésteres de vinilo de fórmula R₅-CO-O-CH=CH₂ donde R₅ representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C₄ a C₁₂,
 - éteres de alcohol de vinilo y de un alcohol de C₄ a C₁₂,
 - N-(C₄ a C₁₂)alquilacrilamidas, tales como N-octilacrilamida,
 - y mezclas de los mismos.

45 [0238] Los monómeros preferidos con una T_g inferior o igual a 20°C son acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo o mezclas de los mismos en todas las proporciones.

[0239] Cada uno de los bloques primero y segundo puede contener, en pequeña proporción, al menos un monómero constituyente del otro bloque.

50 [0240] Por lo tanto, el primer bloque puede contener al menos un monómero constituyente del segundo bloque, y viceversa.

55 [0241] Cada uno de los bloques primero y/o segundo puede comprender, además de los monómeros indicados anteriormente, uno o más monómeros conocidos como monómeros adicionales, que son diferentes de los monómeros principales mencionados anteriormente.

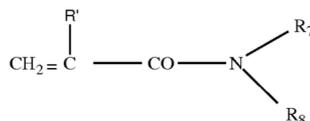
[0242] La naturaleza y cantidad de este o estos monómero(s) adicional(es) se selecciona(n) de manera que el bloque en el que están presentes tiene la temperatura de transición vítrea deseada.

60 [0243] Este monómero adicional se selecciona, por ejemplo, de:

- monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos una función de amina terciaria, por ejemplo 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo y dimetilaminopropilmetacrilamida, y sales de los mismos,
- 5 – los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$, donde R_6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, donde dicho grupo alquilo se sustituye por uno o más sustituyentes seleccionados de los grupos hidroxilo (por ejemplo metacrilato de 2-hidroxiopropilo y metacrilato de 2-hidroxi-etilo) y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F), tal como metacrilato de trifluoroetilo,
- 10 – los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$, donde R_9 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C_6 a C_{12} en el que uno o más heteroátomos seleccionados de O, N y S están opcionalmente intercalados, donde dicho grupo alquilo se sustituye por uno o más sustituyentes seleccionados de grupos hidroxilo y átomos de halógeno (Cl, Br, I y F),
- 15 – los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$; donde R_{10} representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C_1 a C_{12} sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de entre grupos hidroxilo y átomos de halógeno (Cl, Br, I o F), tal como acrilato de 2-hidroxiopropilo y acrilato de 2-hidroxi-etilo, o R_{10} representa un alquilo-O-POE (polioxi-etileno) de C_1 a C_{12} con repetición de la unidad de oxietileno de 5 a 10 veces, por ejemplo metoxi-POE, o R_{10} representa un grupo polioxi-etileno que comprende de 5 a 10 unidades de óxido de etileno.

[0244] En particular, el primer bloque puede comprender como monómero adicional:

- 20 – ácido (met)acrílico, preferiblemente ácido acrílico,
- acrilato de terc-butilo,
- los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, donde R_1 representa un grupo alquilo no sustituido lineal o ramificado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo,
- 25 – las (met)acrilamidas de fórmula:



- 30 donde R_7 y R_8 , que pueden ser idénticos o diferentes, cada uno representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado de C_1 a C_{12} , tal como un grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, de isooctilo o isononilo; o R_7 representa H y R_8 representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo, y R denota H o metilo. Los ejemplos de monómeros que se puede mencionar incluyen N-butilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N,N-dibutilacrilamida,
- y mezclas de las mismos.

35 [0245] El monómero adicional puede representar del 0,5 % al 30 % en peso con respecto al peso del polímero. Según una forma de realización, el polímero de la invención no contiene ningún monómero adicional.

40 [0246] Preferiblemente, el polímero de la invención comprende al menos monómeros de acrilato de isobornilo y de metacrilato de isobornilo en el primer bloque y monómeros de acrilato de isobutilo y de ácido acrílico en el segundo bloque.

45 [0247] Preferiblemente, el polímero comprende al menos monómeros de acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo en la proporción de peso equivalente en el primer bloque y monómeros de acrilato de isobutilo y de ácido acrílico en el segundo bloque.

[0248] Preferiblemente, el polímero comprende al menos monómeros de acrilato de isobornilo y de metacrilato de isobornilo en la proporción de peso equivalente en el primer bloque, y monómeros de acrilato de isobutilo y de ácido acrílico en el segundo bloque, donde el primer bloque representa el 70 % en peso del polímero.

50 [0249] Preferiblemente, el polímero comprende al menos monómeros de acrilato de isobornilo y de metacrilato de isobornilo en la proporción de peso equivalente en el primer bloque y monómeros de acrilato de isobutilo y de ácido acrílico en el segundo bloque. Preferiblemente, el bloque con una T_g mayor de 40°C representa el 70 % en peso del polímero, y el ácido acrílico representa el 5 % en peso del polímero.

55 [0250] Según una forma de realización, el primer bloque no comprende ningún monómero adicional.

[0251] Según una forma de realización preferida, el segundo bloque comprende ácido acrílico como monómero adicional. En particular, el segundo bloque se obtiene ventajosamente de un monómero de ácido acrílico y de al menos otro monómero con una T_g inferior o igual a 20°C.

5 [0252] El copolímero en bloque puede comprender ventajosamente más del 2 % en peso de monómeros de ácido acrílico, y en particular del 2 % al 15 % en peso, por ejemplo del 3 % al 15 % en peso, en particular del 4 % al 15 % en peso o incluso del 4 % al 10 % en peso de monómeros de ácido acrílico, con respecto al peso total de dicho copolímero.

[0253] Los monómeros constituyentes del segundo bloque y sus proporciones se seleccionan de manera que la temperatura de transición vítrea del segundo bloque es inferior o igual a 20°C.

10 Segmento intermedio

[0254] El segmento intermedio (también conocido como el bloque intermedio) une el primer bloque y el segundo bloque del polímero usado según la presente invención. El segmento intermedio deriva de la polimerización:

- 15 i) del(de los) primer(os) monómero(s), y opcionalmente del (de los) monómero(s) adicional(es), que permanece(n) disponible(s) después de su polimerización hasta un grado máximo de conversión de 90 % para formar el primer bloque,
ii) y del(de los) segundo(s) monómero(s), y opcionalmente del(de los) monómero(s) adicional(es), añadido(s) a la mezcla de reacción.

[0255] La formación del segundo bloque se inicia cuando los primeros monómeros ya no reaccionan o ya no se incorporan a la cadena polimérica, ya sea porque todos están consumidos o porque su reactividad ya no lo permite.

20 [0256] Por lo tanto, el segmento intermedio comprende los primeros monómeros disponibles, que surgen de un grado de conversión de estos primeros monómeros inferior o igual al 90 %, durante la introducción de (de los) segundo(s) monómero(s) durante la síntesis del polímero.

25 [0257] El segmento intermedio del polímero de bloque es un polímero estadístico (que también puede denominarse bloque estadístico). Esto significa que comprende una distribución aleatoria del(de los) primer(os) monómero(s) y del(de los) segundo(s) monómero(s) y también del(de los) monómero(s) adicional(es) opcionalmente presente(s).

[0258] Por consiguiente, el segmento intermedio es un bloque estadístico, como lo son el primer bloque y el segundo bloque si no son homopolímeros (es decir, si ambos están formados por al menos dos monómeros diferentes).

Proceso para preparar el copolímero

30 [0259] El copolímero etilénico en bloque según la invención se prepara mediante polimerización por radicales libres, según las técnicas que se conocen para este tipo de polimerización.

35 [0260] La polimerización por radicales libres se realiza en presencia de un iniciador, cuya naturaleza se adapta, de manera conocida, en función de la temperatura de polimerización deseada y del solvente de polimerización. En particular, el iniciador se puede seleccionar de entre iniciadores que tienen una función de peróxido, parejas redox u otros iniciadores de polimerización por radicales libres conocidos por los expertos en la técnica.

[0261] En particular, los ejemplos de iniciadores que tienen una función de peróxido que se puede mencionar incluyen:

- 40 a. peroxiésteres, tales como peroxiacetato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (Trigonox 21S de Akzo Nobel) o 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano(Trigonox 141 de Akzo Nobel);
b. peroxidicarbonatos, tales como diisopropil peroxidicarbonato;
c. cetonas de peróxido, tales como peróxido de metil etil cetona;
d. hidroperóxidos, tales como solución acuosa de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o hidroperóxido de terc-butilo;
45 e. peróxidos de diacilo, tales como peróxido de acetilo o peróxido de benzilo;
f. peróxidos de dialquilo, tales como peróxido de di-terc-butilo;
g. peróxidos minerales, tales como peroxodisulfato de potasio ($K_2S_2O_8$).

[0262] Como iniciador en forma de una pareja redox, cabe mencionar, por ejemplo, la pareja de tiosulfato de potasio + peroxodisulfo de potasio.

5 [0263] Según una forma de realización preferida, el iniciador se selecciona de entre peróxidos orgánicos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono. Preferiblemente, el iniciador utilizado es 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano vendido bajo la referencia Trigonox® 141 por la compañía Akzo Nobel.

10 [0264] El copolímero en bloque usado según la invención se prepara mediante polimerización por radicales libres y no mediante polimerización controlada o viva. En particular, la polimerización del copolímero etilénico en bloque se realiza en ausencia de agentes de control y, en particular, en ausencia de agentes de control convencionalmente usado en procesos de polimerización vivos o controlados, tales como, por ejemplo, nitróxidos, alcoxiaminas, ditioésteres, ditiocarbamatos, ditiocarbonatos o xantatos, tritiocarbonatos o catalizadores a base de cobre.

[0265] Tal y como se menciona previamente, el segmento intermedio es un bloque aleatorio, como son el primer bloque y el segundo bloque si no son homopolímeros (es decir, si ambos están formados por al menos dos monómeros diferentes).

15 [0266] El copolímero en bloque se puede preparar mediante polimerización por radicales libres y, en particular, mediante un proceso que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un solvente de polimerización, un iniciador, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea mayor o igual a 40°C, y al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C, según la secuencia siguiente:

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

30 [0267] Preferiblemente, el copolímero se puede preparar mediante polimerización por radicales libres, en particular, mediante un proceso que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un solvente de polimerización, un iniciador, un monómero de ácido acrílico, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C, al menos un monómero de acrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$, en la que R_2 representa un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} y al menos un monómero de metacrilato de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$, en la que R'_2 representa un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} , según la siguiente secuencia de pasos:

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

[0268] El término "solvente de polimerización" pretende significar un solvente o una mezcla de solventes. En particular, como solventes de polimerización que pueden ser usar, cabe mencionar:

- 50 – cetonas que son líquidas a temperatura ambiente, tales como cetona de etilo de metilo, cetona de isobutilo de metilo, cetona de diisobutilo, isoforona, ciclohexanona o acetona;
- éteres de propilenglicol que son líquidos a temperatura ambiente, tales como éter de monometil de propilenglicol, acetato de éter de monometil de propilenglicol o mono n-butilo éter de dipropilenglicol;

- ésteres de cadena corta, que contienen de 3 a 8 átomos de carbono en total, tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de n-butilo o acetato de isopentilo;
- éteres que son líquidos a temperatura ambiente, tales como dietiléter, dimetiléter o diclorodietiléter;
- alcanos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como decano, heptano, isododecano de dodecano, ciclohexano e isohexadecano;
- compuestos cíclicos aromáticos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como tolueno y xileno; aldehídos que son líquidos a temperatura ambiente, como benzaldehído y acetaldheído, y mezclas de los mismos.

10 [0269] De forma convencional, el solvente de polimerización es un aceite volátil con un punto de inflamabilidad inferior a 80°C. El punto de inflamación se mide, en particular, según la norma ISO 3679.

[0270] El solvente de polimerización se pueden seleccionar, en particular, de entre acetato de etilo, acetato de butilo, alcoholes, tal como isopropanol o etanol, y alcanos alifáticos, tales como isododecano, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el solvente de polimerización es una mezcla de acetato de butilo e isopropanol o isododecano.

15 [0271] Según otra forma de realización, el copolímero se puede preparar mediante polimerización por radicales libres según un proceso de preparación que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un solvente de polimerización, un iniciador, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C y al menos un monómero con una T_g mayor o igual a 40°C, según la siguiente secuencia de pasos:

- parte del solvente de polimerización y opcionalmente parte del iniciador y de los monómeros para la primera adición se vierten en el reactor, y la mezcla se calienta a una temperatura de reacción de entre 60°C y 120°C,
- dicho al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C y opcionalmente parte del iniciador se vierten posteriormente en una primera adición, y la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo T que corresponde a un grado máximo de conversión de dichos monómeros del 90%,
- un iniciador de polimerización adicional y dicho al menos un monómero con una T_g mayor o igual a 40°C se vierten posteriormente en el reactor, en una segunda adición, y se dejan reaccionar durante un tiempo T después del cual el grado de conversión de dichos monómeros alcanza una meseta,
- la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente.

30 [0272] Según una forma de realización preferida, el copolímero se puede preparar mediante polimerización por radicales libres según un proceso de preparación que consiste en mezclar, en el mismo reactor, un solvente de polimerización, un iniciador, un monómero de ácido acrílico, al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C, al menos un monómero con una T_g mayor o igual a 40°C y, en particular, como monómeros con una T_g mayor o igual a 40°C, al menos un monómero acrilato de fórmula $CH_2=CH-COOR_2$, en la que R_2 representa un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} y al menos un monómero de metacrilato de fórmula $CH_2=C(CH_3)-COOR'_2$, en la que R'_2 representa un grupo cicloalquilo de C_4 a C_{12} , según la siguiente secuencia de pasos:

- parte del solvente de polimerización y opcionalmente parte del iniciador y de los monómeros para la primera adición se vierten en el reactor, y la mezcla se calienta a una temperatura de reacción de entre 60°C y 120°C,
- el monómero de ácido acrílico y dicho al menos un monómero con una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C y opcionalmente parte del iniciador se vierten posteriormente en una primera adición, y la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo T que corresponde a un grado máximo de conversión de dichos monómeros del 90%,
- un iniciador de polimerización adicional, dicho al menos un monómero acrilato de fórmula $CH_2=CH-COOR_2$ y dicho al menos un monómero de metacrilato de fórmula $CH_2=C(CH_3)-COOR'_2$, como monómero con una T_g mayor o igual a 40°C se vierten posteriormente en el reactor, en una segunda adición, y la mezcla se deja reaccionar durante un tiempo T después del cual el grado de conversión de dichos monómeros alcanza una meseta,
- la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente.

[0273] La temperatura de polimerización es preferiblemente de aproximadamente 90°C.

[0274] El tiempo de reacción después de la segunda adición es preferiblemente entre 3 y 6 horas.

[0275] Preferiblemente, el copolímero etilénico en bloque está presente en la composición en un contenido de sólidos que varía del 0,1% al 60 %, mejor aún del 0,5% al 50 %, mejor aún del 1 % al 30 % e incluso mejor aún del 1% al 40% en peso con respecto al peso total de la composición.

Destilación del solvente de síntesis

- 5 [0276] Es posible realizar un paso de eliminación total o parcial de dicho aceite volátil o solvente (de forma convencional isododecano). Este se realiza entonces, en particular, mediante destilación, opcionalmente al vacío, y adición opcional de aceite de éster a base de hidrocarburos no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molecular inferior a 650 g/mol, como neopentanoato de octildodecilo (especialmente neopentanoato de 2-octildodecilo).
- 10 [0277] Este paso se realiza a temperatura elevada y opcionalmente al vacío para destilar una cantidad máxima de solvente de síntesis volátil, y se conoce por los expertos en la técnica.

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

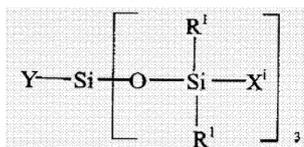
15 [0278] Según una forma de realización particular, una composición usada según la invención puede comprender, como polímero filmógeno hidrofóbico, al menos un polímero de vinilo que comprende al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano.

[0279] El polímero de vinilo usado según la invención tiene especialmente un esqueleto y al menos una cadena lateral, que comprende una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano que tiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano.

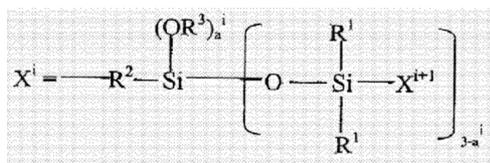
20 [0280] Los polímeros de vinilo que comprenden al menos una unidad de dendrímero de carbosiloxano, como se describe en las solicitudes WO 03/045 337 y EP 963 751 por la compañía Dow Corning, se puede usar en particular.

25 [0281] El término "estructura de dendrímero de carbosiloxano" en el contexto de la presente invención representa una estructura molecular con grupos ramificados de altas masas moleculares, donde dicha estructura tiene una alta regularidad en la dirección radial desde el enlace al esqueleto. Tales estructuras de dendrímero de carbosiloxano se describen en forma de un copolímero de siloxano-sililalquileo altamente ramificado en la solicitud de patente japonesa accesible al público Kokai 9-171 154.

[0282] Un polímero de vinilo según la invención puede contener unidades basadas en dendrímero de carbosiloxano que se pueden representar por la siguiente fórmula general:



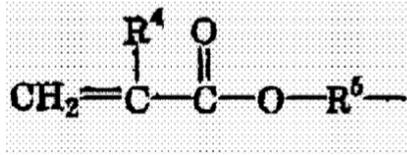
30 en la que Rⁱ representa un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, y Xⁱ representa un grupo sililalquilo que, cuando i = 1, se representa por la fórmula:



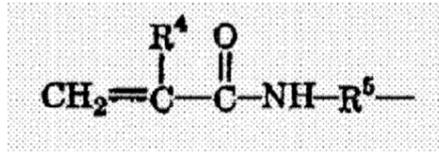
35 en la que R₁ es tal como se ha definido anteriormente, R² representa un grupo alquileo que contiene de 2 a 10 átomos de carbono, R³ representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, Xⁱ⁺¹ representa un átomo de hidrógeno, un grupo de alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, o el grupo sililalquilo definido anteriormente con i = i + 1; i es un número entero de 1 a 10 que representa la generación de dicho grupo sililalquilo, y a es un número entero de 0 a 3; Y representa un grupo orgánico que es polimerizable

40 con la ayuda de radicales seleccionados de entre:

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

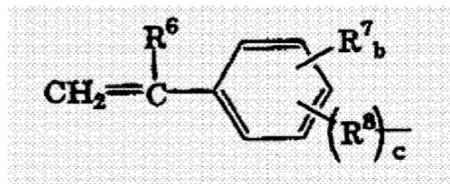


5 y



10 en las que R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R⁵ representa un grupo alquileo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, como un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno o un grupo butileno, donde el grupo de metileno y el grupo de propileno son los preferidos; y

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



15

20 en la que R⁶ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R⁷ representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo o un grupo butilo, donde el grupo metilo es el preferido, R⁸ representa un grupo alquileo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, tal como un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno o un grupo butileno, donde el grupo etileno es el preferido, b es un número entero de 0 a 4, y c es 0 o 1 de manera que si c es 0, -(R⁸)_c- representa un enlace.

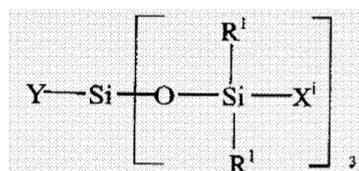
25 [0283] Según una forma de realización, R¹ puede representar un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono. El grupo alquilo puede representarse preferiblemente por un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, un grupo isopropilo, un grupo isobutilo, un grupo ciclopentilo o un grupo ciclohexilo. El grupo arilo puede representarse preferiblemente por un grupo fenilo y un grupo naftilo. Los grupos metilo y fenilo se prefieren más particularmente, y el grupo metilo se prefiere entre todos.

[0284] Un polímero de vinilo que tiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano presenta una cadena lateral molecular con una estructura de dendrímero de carbosiloxano, y se puede derivar de la polimerización de:

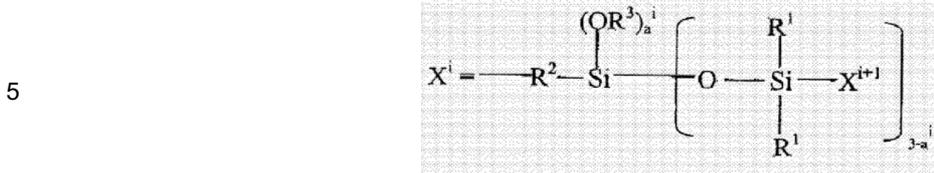
30 (A) de 0 a 99,9 partes en peso de un monómero de vinilo; y

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

35

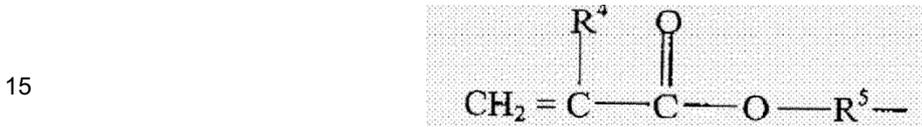


en la que Y representa un grupo orgánico polimerizable por radicales, R¹ representa un grupo arilo o un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, y X representa un grupo sililalquilo que, cuando i = 1, se representa por la fórmula:

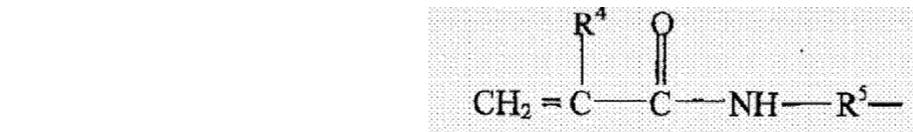


10 en la que R¹ es tal como se ha definido anteriormente, R² representa un grupo alquileo que contiene de 2 a 10 átomos de carbono, R³ representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, Xⁱ⁺¹ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo, o el grupo sililalquilo definido anteriormente con i = i + 1; i es un número entero de 1 a 10 que representa la generación de dicho grupo sililalquilo, y a es un número entero de 0 a 3; donde dicho grupo orgánico polimerizable por radicales contenido en el componente (B) se selecciona de entre:

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



y



en las que R⁴ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R⁵ representa un grupo alquileo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono; y

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



donde R⁶ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R⁷ representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, R⁸ representa un grupo alquileo que contiene de 1 a 10 átomos de carbono, b es un número entero de 0 a 4, y c es 0 o 1, de manera que si c es 0, -(R⁸)_c- representa un enlace.

30 [0285] El monómero de tipo vinilo que es el componente (A) en el polímero de vinilo es un monómero de tipo vinilo que contiene un grupo de vinilo polimerizable por radicales.

[0286] No hay limitación particular con respecto a tal monómero.

35 [0287] Los siguientes son ejemplos de este monómero de tipo vinilo: metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo o un metacrilato de un alquilo inferior análogo; metacrilato de glicidilo; metacrilato de butilo, acrilato de butilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de octilo, metacrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo

o un metacrilato de análogo superior; acetato de vinilo, propionato de vinilo o un éster de vinilo de un ácido graso inferior análogo; caproato de vinilo, 2-etilhexoato de vinilo, laurato de vinilo, esterato de vinilo o un éster de un ácido graso superior análogo; estireno, viniltolueno, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenoxietilo, vinilpirrolidona o monómeros vinilaromáticos similares; metacrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-metoximetilmetacrilamida, isobutoximetoximetacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida o monómeros similares de tipo vinilo que contienen grupos amida; metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de alcohol de hidroxipropilo o monómeros similares de tipo vinilo que contienen grupos hidroxilo; ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico o monómeros similares de tipo vinilo con un grupo ácido carboxílico; metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de butoxietilo, metacrilato de etoxidietilenglicol, metacrilato de polietilenglicol, monometacrilato de polipropilenglicol, viniléter hidroxibutilico, cetil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter o un monómero similar de tipo vinilo con enlaces de éter; metacriloxipropiltrimetoxisilano, polidimetilsiloxano que contiene un grupo metacrílico en uno de sus extremos moleculares, polidimetilsiloxano que contiene un grupo estirilo en uno de sus extremos moleculares, o un compuesto de silicona similar que contienen grupos insaturados; butadieno; cloruro de vinilo; cloruro de vinilideno; metacrilonitrilo; fumarato de dibutilo; ácido maleico anhidro; ácido succínico anhidro; éter de glicidilo de metacrilato; una sal orgánica de una amina, una sal de amonio, y una sal de metal alcalino de ácido metacrílico, de ácido itacónico, de ácido crotónico, de ácido maleico o de ácido fumárico; un monómero insaturado polimerizable por radicales que contiene un grupo de ácido sulfónico, tal como un grupo de ácido estirenosulfónico; una sal de amonio cuaternario derivada de ácido metacrílico, tal como cloruro de 2-hidroxi-3-metacriloxipropiltrimetilamonio; y un éster de ácido metacrílico de un alcohol con un grupo de amina terciaria, tal como un éster de ácido metacrílico de dietilamina.

[0288] También puede usarse monómeros multifuncionales de tipo vinilo.

[0289] Los siguientes son ejemplos de tales compuestos: trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritritilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de neopentilglicol, trimetilolpropano trioxietilmetacrilato, dimetacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxietil), trimetacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxietil), polidimetilsiloxano cubierto con grupos estirilo que contienen grupos divinilbenceno en los dos extremos, o compuestos de silicona similares que tienen grupos insaturados.

[0290] Un dendrímero de carbosiloxano, que es el componente (B), se pueden representar mediante la siguiente fórmula:

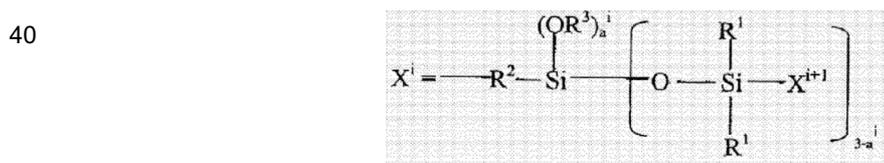


en la que Y representa un grupo orgánico polimerizable por radicales tal y como se define previamente.

[0291] Los siguientes son ejemplos preferidos de grupos orgánicos polimerizables por radicales Y: un grupo acriloximetilo, un grupo 3-acriloxipropilo, un grupo metacriloximetilo, un grupo 3-metacril-oxipropilo, un grupo 4-vinilfenilo, un grupo 3-vinilfenilo, un grupo 4-(2-propenil)fenilo, un grupo 3-(2-propenil)fenilo, un grupo 2-(4-vinilfenil)etilo, un grupo 2-(3-vinilfenil)etilo, un grupo vinilo, un grupo alilo, un grupo metalilo y un grupo 5-hexenilo.

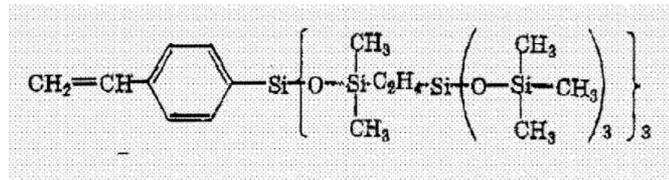
[0292] R¹ es tal y como se ha definido previamente.

[0293] Xⁱ representa un grupo sililalquilo que se representa por la siguiente fórmula, cuando i es igual a 1:

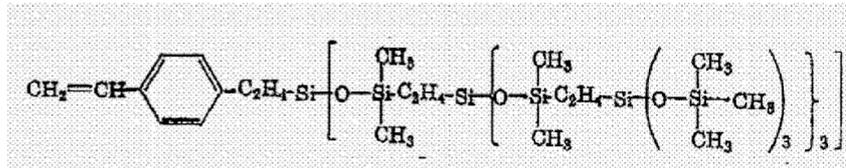


donde R¹ es tal y como se ha definido anteriormente.

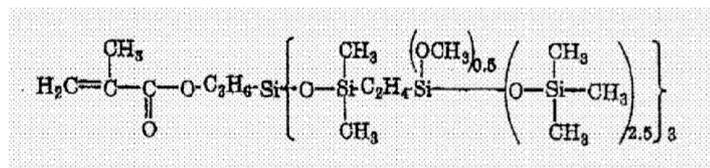
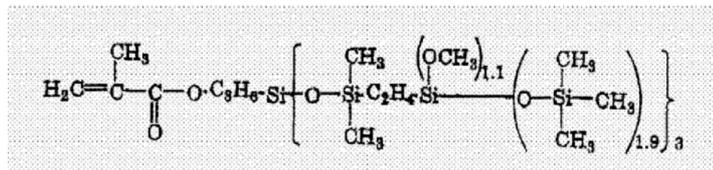
[0294] R² representa un grupo alquileo que contiene de 2 a 10 átomos de carbono, tal como un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo butileno, un grupo hexileno o un grupo alquileo lineal similar; un grupo metilmetileno,



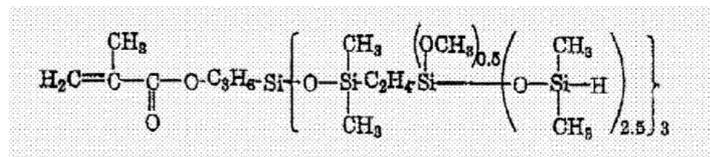
5



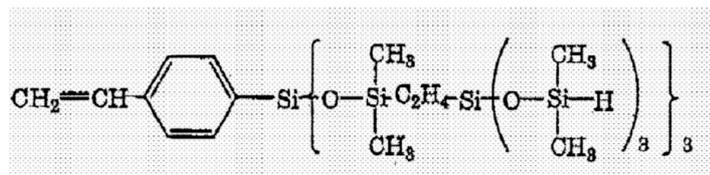
10



15



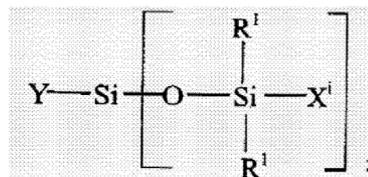
20



[0303] El dendrímero de carbosiloxano se puede fabricar según el proceso para fabricar un silalquileo siloxano ramificado descrito en la solicitud de patente japonesa Hei 9-171 154.

[0304] Por ejemplo, se puede producir al someter un compuesto de organosilicio que contiene un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo de silicio, representado por la siguiente fórmula general:

25



y un compuesto de organosilicio que contiene un grupo alqueno, a una reacción de hidrosililación.

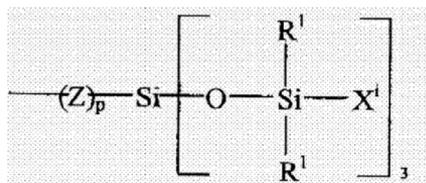
30

[0305] En la fórmula anterior, el compuesto de organosilicio se pueden representar por 3-metacriloxipropiltris(dimetilsiloxi)silano, 3-acryloxypropyltris- se puede seleccionar de entre los polímeros tales que la unidad basada en dendrímero de carbosiloxano sea (dimetilsiloxi)silano, y 4-vinilfeniltris(dimetilsiloxi)silano. El

compuesto de organosilicio que contiene un grupo alqueno se pueden representar por viniltris(trimetilsiloxi)silano, viniltris(dimetilfenilsiloxi)silano, y 5-hexeniltris(trimetilsiloxi)silano.

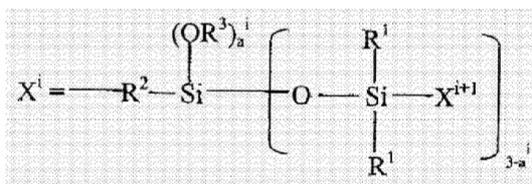
[0306] La reacción de hidrosililación se realiza en presencia de un ácido cloroplatínico, un complejo de vinilsiloxano y platino, o un catalizador de metal de transición similar.

- 5 [0307] Un polímero de vinilo que contiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano se puede seleccionar de entre polímeros, de manera que la unidad basada en dendrímero de carbosiloxano es una estructura dendrítica de carbosiloxano representada por la fórmula (I):



10

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



15

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

20

[0308] En un polímero de vinilo que tiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano, la proporción de polimerización entre los componentes (A) y (B), en cuanto a la proporción en peso entre (A) y (B), puede estar dentro de un rango de 0/100 a 99,9/0,1, o incluso de 0,1/99,9 a 99,9/0,1 y preferiblemente dentro de un rango de 1/99 a 99/1. Una proporción entre los componentes (A) y (B) de 0/100 significa que el compuesto se convierte en un homopolímero del componente (B).

25

[0309] Un polímero de vinilo que tiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano puede obtenerse mediante copolimerización de los componentes (A) y (B), o mediante polimerización del componente (B) solo.

30

[0310] La polimerización pueden ser una polimerización por radicales libres o una polimerización iónica, pero se prefiere la polimerización por radicales libres.

[0311] La polimerización se puede realizar al provocar una reacción entre los componentes (A) y (B) en una solución para un periodo de 3 a 20 horas, en presencia de un iniciador radical,, a una temperatura de 50°C a 150°C.

35

[0312] Un solvente adecuado para este propósito es hexano, octano, decano, ciclohexano o un hidrocarburo alifático similar; benceno, tolueno, xileno o un hidrocarburo aromático similar; dietil éter, dibutil éter, tetrahidrofurano, dioxano o éteres similares; acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, diisobutil cetona o cetonas similares; acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isobutilo o ésteres similares; metanol, etanol, isopropanol, butanol o alcoholes similares; octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano o un oligómero de organosiloxano similar.

40

[0313] Un iniciador radical puede ser cualquier compuesto conocido en la técnica para reacciones estándar de polimerización por radicales libres. Ejemplos específicos de tales iniciadores radicales son 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) o compuestos similares de tipo azobis; peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoate de

- terc-butilo, o un peróxido orgánico similar. Estos iniciadores radicales se pueden usar solos o en una combinación de dos o más. Los iniciadores radicales se pueden usar en una cantidad de 0,1 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de los componentes (A) y (B). Se puede añadir un agente de transferencia de cadena. El agente de transferencia de cadena puede ser 2-mercaptoetanol, butilmercaptano, n-dodecilmercaptano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, un polidimetilsiloxano que contiene un grupo mercaptopropilo o un compuesto similar de tipo mercapto; cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, bromuro de butilo, 3-cloropropiltrimetoxisilano o un compuesto halogenado similar.
- 5 [0314] En la producción del polímero de tipo vinilo, después de la polimerización, el monómero residual de vinilo no reactado se puede eliminar bajo condiciones de calentamiento al vacío.
- 10 [0315] Para facilitar la preparación de la mezcla de material de partida para productos cosméticos, la masa molecular promedio en número del polímero de vinilo que tiene un dendrímero de carbosiloxano se puede seleccionar dentro del rango entre 3000 y 2 000 000 y preferiblemente entre 5000 y 800 000. Esta puede ser un líquido, una goma, una pasta, un sólido, un polvo, o cualquiera otra forma. Las formas preferidas son soluciones que consisten en la dilución de una dispersión o de un polvo en solventes.
- 15 [0316] El polímero de vinilo puede ser una dispersión de un polímero de tipo vinilo que tiene una estructura de dendrímero de carbosiloxano en su cadena lateral molecular, en un líquido como un aceite de silicona, un aceite orgánico, un alcohol o agua.
- 20 [0317] El aceite de silicona puede ser un dimetilpolisiloxano con los dos extremos moleculares cubiertos con grupos trimetilsiloxi, un copolímero de metilfenilsiloxano y de dimetilsiloxano con los dos extremos moleculares cubiertos con grupos trimetilsiloxi, un copolímero de metil-3,3,3-trifluoropropilsiloxano y de dimetilsiloxano que tiene los dos extremos moleculares cubiertos con grupos trimetilsiloxi, o aceites de silicona lineales no reactivos similares, y también hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano o un compuesto cíclico similar. Además de los aceites de silicona no reactivos, se pueden usar polisiloxanos modificados que contienen grupos funcionales, tales como grupos silanol, grupos amino y grupos poliéter en los extremos o dentro de las cadenas laterales moleculares.
- 25 [0318] Los aceites orgánicos pueden ser isododecano, parafina líquida, isoparafina, laurato de hexilo, miristato de isopropilo, miristato de miristilo, miristato de cetilo, miristato de 2-octildodecilo; palmitato de isopropilo, palmitato de 2-etilhexilo, estearato de butilo, oleato de decilo, oleato de 2-octildodecilo, lactato de miristilo, lactato de cetilo, acetato de lanolina, alcohol esterarílico, alcohol cetostearílico, alcohol oleílico, aceite de aguacate, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de cacao, aceite de jojoba, aceite de goma, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de camelia, escualano, aceite de ricino, aceite de semilla de algodón, aceite de coco, aceite de yema de huevo, monooleato de polipropilenglicol, 2-etilhexanoato de neopentilglicol o un aceite de éster de glicol similar; isostearato de triglicerilo, el triglicérido de un ácido graso de aceite de coco, o un aceite similar de un éster de alcohol polihídrico; polioxietileno lauril éter, polioxipropileno cetil éter o un polioxialquilen éter similar.
- 30 [0319] El alcohol puede ser de cualquier tipo que sea adecuado para usarse en combinación con un material de partida de productos cosméticos. Por ejemplo, puede ser metanol, etanol, butanol, isopropanol o alcoholes inferiores similares.
- 35 [0320] Una solución o una dispersión del alcohol debería tener una viscosidad dentro del rango de 10 a 109 mPa a 25°C. Para mejorar las propiedades de uso sensorial en un producto cosmético, la viscosidad debería estar dentro del rango de 100 a 5×10^8 mPa.s.
- 40 [0321] Las soluciones y dispersiones se pueden preparar fácilmente al mezclar un polímero de vinilo que tiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano con un aceite de silicona, un aceite orgánico, un alcohol o agua. Los líquidos pueden estar presente en el paso de polimerización de un polímero de tipo vinilo que tiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano. En este caso, el monómero de vinilo residual no reactivo debería eliminarse completamente por tratamiento térmico de la disolución o dispersión bajo presión atmosférica o presión reducida.
- 45 [0322] En el caso de una dispersión, la dispersidad del polímero de tipo vinilo se puede mejorar al añadir un tensioactivo.
- 50 [0323] Dicho agente puede ser un ácido hexilbenzenesulfónico, ácido octilbenzenesulfónico, ácido decilbenzenesulfónico, ácido dodecilbenzenesulfónico, ácido cetilbenzenesulfónico, ácido miristilbenzenesulfónico o tensioactivos aniónicos de las sales de sodio de estos ácidos; hidróxido de octiltrimetilamonio, hidróxido de dodeciltrimetilamonio, hidróxido de hexadeciltrimetilamonio, hidróxido de octildimetilbenzilamonio, hidróxido de

5 decildimetilbenzilamonio, hidróxido de dioctadecildimetilamonio, hidróxido de trimetilamonio de sebo de vacuno, hidróxido de trimetilamonio de aceite de coco, o un tensioactivo catiónico similar; un polioxialquilen alquil éter, un polioxialquilen alquilfenol, un polioxialquilen alquil éster, el sorbitol éster de polioxialquilen, polietilenglicol, polipropilenglicol, un aditivo de óxido de etileno de dietilenglicol trimetilnonanol, y tensioactivos no iónicos de tipo poliéster, y también mezclas.

10 [0324] Además, los solventes y dispersiones se pueden combinar con óxido de hierro adecuado para su uso con productos cosméticos, o un pigmento similar, y también óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de silicio, mica, talco o óxidos de mineral similar en polvo. En la dispersión, un diámetro de partícula medio del polímero de tipo vinilo puede estar dentro de un rango de entre 0,001 y 100 micras y preferiblemente entre 0,01 y 50 micras. La razón de esto es que, fuera del rango recomendado, un producto cosmético mezclado con la emulsión no tendrá una sensación lo suficientemente agradable en la piel o al tacto, o propiedades de aplicación suficiente o una sensación agradable.

15 [0325] Un polímero de vinilo contenido en la dispersión o la solución puede tener una concentración en el rango entre 0,1 % y 95 % en peso y preferiblemente entre 5 % y 85% en peso. Sin embargo, para facilitar la manipulación y la preparación de la mezcla, el rango debería estar preferiblemente entre 10 % y 75 % en peso.

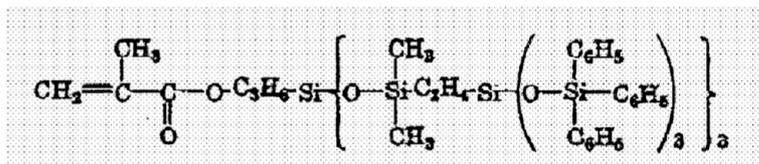
[0326] Según un modo preferido, un polímero de vinilo que es adecuado para usarse en la invención pueden ser uno de los polímeros descritos en los ejemplos de la solicitud de patente EP 0 963 751.

[0327] Según una forma de realización preferida, un polímero de vinilo injertado con un dendrímero de carbosiloxano puede ser el producto de polimerización de:

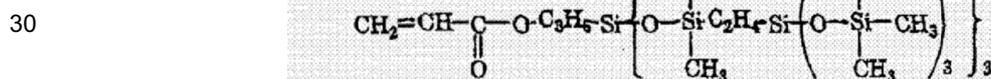
20 (A) de 0.1 a 99 partes en peso de uno o más monómeros de acrilato o metacrilato; y

(B) de 100 a 0.1 partes en peso de un monómero de acrilato o metacrilato de un dendrímero de carbosiloxano de tris[tri(trimetilsiloxi)sililetildimetilsiloxi]sililpropilo.

25 [0328] Según una forma de realización, un polímero de vinilo que tiene al menos una unidad basada en dendrímero puede comprender una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano de tris[tri(trimetilsiloxi)sililetildimetilsiloxi]sililpropilo que corresponde a una de las fórmulas:



o



[0329] Según un modo preferido, un polímero de vinilo que tiene al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano usada en la invención comprende al menos un monómero de acrilato de butilo.

35 [0330] Según una forma de realización, un polímero de vinilo también puede comprender al menos un grupo orgánico de fluoro. Un polímero de vinilo fluorado puede ser uno de los polímeros descritos en los ejemplos de solicitud de la patente WO 03/045 337.

40 [0331] Según una forma de realización preferida, un polímero de vinilo injertado en el sentido de la presente invención se puede transportar en un aceite o una mezcla de aceites, que es/son preferiblemente volátil(es), seleccionado(s), en particular, de entre aceites de silicona y aceites hidrocarbonados, y mezclas de los mismos.

[0332] Según una forma de realización particular, un aceite de silicona que sea adecuado para usarse en la invención puede ser ciclopentasiloxano.

[0333] Según otra forma de realización particular, un aceite a base de hidrocarburo que sea adecuado para usarse en la invención puede ser isododecano.

5 [0334] Los polímeros de vinilo injertados con al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano que puede ser particularmente adecuada para usarse en la presente invención son los polímeros vendidos bajo los nombres TIB 4-100, TIB 4-101, TIB 4-120, TIB 4-130, TIB 4-200, FA 4002 ID (TIB 4-202), TIB 4-220 y FA 4001 CM (TIB 4-230) por la compañía Dow Corning. Preferiblemente se utilizaran los polímeros vendidos bajo los nombres FA 4002 ID (TIB 4-202) y FA 4001 CM (TIB 4-230) por la compañía Dow Corning.

10 [0335] Preferiblemente, el polímero de vinilo injertado con al menos una unidad basada en dendrímero de carbosiloxano que se puede usar en una composición de la invención es un copolímero de siloximetacrilato de acrilato/politrimetilo, especialmente el producto vendido en isododecano bajo el nombre Dow Corning FA 4002 ID Silicone Acrylate por la compañía Dow Corning.

FASE ACUOSA

15 [0336] La fase acuosa de una composición según la invención comprende agua y, opcionalmente, un solvente hidrosoluble.

[0337] En la presente invención, el término "solvente soluble en agua" denota un compuesto que es líquido a temperatura ambiente y miscible en agua (mezclabilidad con agua mayor del 50 % en peso a 25°C y presión atmosférica).

20 [0338] Los solventes hidrosolubles que se puede usar en la composición de la invención también pueden ser volátiles.

[0339] Entre los solventes hidrosolubles que se puede usar en la composición conforme a la invención, se pueden mencionar especialmente monoalcoholes inferiores que contienen de 1 a 5 átomos de carbono, como etanol e isopropanol, glicoles que contienen de 2 a 8 átomos de carbono, como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol y dipropilenglicol, cetonas C3 y C4 y aldehídos C2-C4.

25

[0340] La fase acuosa (agua y opcionalmente el solvente miscible en agua) puede estar presente en la composición en un contenido que varía del 5 % al 95%, mejor aún del 30 % al 80 % en peso y preferiblemente del 40 % al 75 % en peso con respecto al peso total de dicha composición.

30 [0341] Según otra variante de realización, la fase acuosa de una composición según la invención puede comprender al menos un poliol C2-C32.

[0342] Para los fines de la presente invención, el término "*poliol*" debería entenderse como cualquier molécula orgánica que comprende al menos dos grupos hidroxilo libres.

[0343] Preferiblemente, un poliol conforme a la presente invención está presente en forma líquida a temperatura ambiente.

35 [0344] Un poliol adecuado para la invención puede ser un compuesto de tipo alquilo saturado o insaturado y lineal, ramificado o cíclico, en la cadena de alquilo, al menos dos grupos funcionales -OH, en particular al menos tres grupos funcionales -OH y, más particularmente, al menos cuatro grupos funcionales -OH.

[0345] Los polioles adecuados ventajosamente para la formulación de una composición según la presente invención son aquellos que exhiben en particular de 2 a 32 átomos de carbono y preferiblemente de 3 a 16 átomos de carbono.

40

[0346] Ventajosamente, el poliol puede seleccionarse, por ejemplo, de entre etilenglicol, pentaeritritol, trimetilolpropano, propilenglicol, 1,3-propanodiol, butilenglicol, isopreno glicol, pentilenglicol, hexilenglicol, glicerol, poligliceroles tales como oligómeros de glicerol, por ejemplo diglicerol, y polietilenglicoles, y mezclas de los mismos.

[0347] Según una forma de realización preferida de la invención, dicho poliol se selecciona de entre etilenglicol, pentaeritritol, trimetilolpropano, propilenglicol, glicerol, poligliceroles, polietilenglicoles y mezclas de los mismos.

[0348] Según un modo particular, la composición de la invención puede comprender al menos propilenglicol.

[0349] Según otro modo particular, la composición de la invención puede comprender al menos glicerol.

5 **FASE OLEOSA**

[0350] Para los fines de la invención, una fase oleosa comprende al menos un aceite.

[0351] El término "*aceite*" significa cualquier sustancia grasa está en forma líquida a temperatura ambiente y presión atmosférica.

10 [0352] Una fase oleosa que es adecuada para preparar las composiciones, composiciones especialmente cosméticas según la invención, pueden comprender aceites a base de hidrocarburos, aceites de silicona, aceites de fluoro o aceites sin fluoro, o mezclas de los mismos.

[0353] Los aceites pueden ser volátiles o no volátiles.

[0354] Estos pueden ser de animal, planta, mineral u origen sintético. Según una variante de realización, se prefieren los aceites de origen de silicona.

15 [0355] Para los fines de la presente invención, el término "*aceite no volátil*" significa un aceite con una presión de vapor inferior a 0,13 Pa.

[0356] Para los fines de la presente invención, el término "*aceite de silicona*" significa un aceite que comprende al menos un átomo de silicio, y en particular al menos un grupo Si-O.

[0357] El término "*aceite de flúor*" significa un aceite que comprende al menos un átomo de flúor.

20 [0358] El término "*aceite a base de hidrocarburos*" significa un aceite que contiene principalmente hidrógeno y átomos de carbono.

[0359] Los aceites pueden comprender opcionalmente oxígeno, nitrógeno, átomos de azufre y/o fósforo, por ejemplo en forma de hidroxilo o radicales ácidos.

25 [0360] Para los fines de la invención, el término "*aceite volátil*" significa cualquier aceite que sea capaz de evaporarse en contacto con la piel en menos de una hora, a temperatura ambiente, y presión atmosférica. El aceite volátil es un compuesto cosmético volátil, que es líquido a temperatura ambiente, especialmente al tener una presión del vapor distinta de cero, a temperatura ambiente y presión atmosférica, en particular al tener una presión de vapor que varía de 0,13 Pa a 40 000 Pa (10-3 a 300 mmHg), en particular que varía de 1,3 Pa a 13 000 Pa (0,01 a 100 mmHg) y más particularmente que varía de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,01 a 10 mmHg).

30 **Aceites volátiles**

[0361] Los aceites volátiles pueden ser aceites a base de hidrocarburos o aceites de silicona.

35 [0362] Entre los aceites volátiles a base de hidrocarburos que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, cabe mencionar especialmente los alcanos C₈-C₁₆ ramificados, tales como isoalcanos C₈-C₁₆ (también conocidos como isoparafinas), isododecano, isodecano, isohexadecano y, por ejemplo, los aceites vendidos bajo los nombres comerciales Isopar o Permetilo, ésteres C₈-C₁₆ ramificados, tal isohexil neopentanoato, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el aceite a base de hidrocarburos volátil se selecciona de entre aceites a base de hidrocarburos volátiles que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, y mezclas de los mismos, en particular de isododecano, isodecano e isohexadecano, y es especialmente isohexadecano.

40 [0363] También cabe mencionar alcanos lineales volátiles que comprenden de 8 a 16 átomos de carbono, en particular de 10 a 15 átomos de carbono y más particularmente de 11 a 13 átomos de carbono, por ejemplo n-dodecano (C₁₂) y n-tetradecano (C₁₄), vendidos por Sasol bajo las respectivas referencias Parafol 12-97 y Parafol

14-97, y también mezclas de los mismos, la mezcla de undecano-tridecano, mezclas de n-undecano (C_{11}) y de n-tridecano (C_{13}) obtenidas en los ejemplos 1 y 2 de la solicitud de patente WO 2008/155 059 de la compañía Cognis, y mezclas de los mismos.

5 [0364] Los aceites de silicona volátiles que se pueden mencionar incluyen aceites de silicona volátiles lineales, tales como hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano, tetradecametilhexasiloxano, hexadecametilheptasiloxano y dodecametilpentasiloxano.

[0365] Los aceites de silicona cíclicos volátiles que se pueden mencionar incluyen hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano y dodecametilciclohexasiloxano.

Aceites no volátiles

10 [0366] Los aceites no volátiles pueden seleccionarse especialmente de aceites a base de hidrocarburos no volátiles, de fluoro y/o silicona.

[0367] Aceites a base de hidrocarburos no volátiles que pueden mencionarse especialmente incluyen:

- aceites hidrocarbonados de origen de animal,
- aceites a base de hidrocarburos de origen vegetal, éteres sintéticos que contienen de 10 a 40 átomos de carbono, tales como dicaprilil éter,
- ésteres sintéticos, tales como los aceites de fórmula R_1COOR_2 , donde R_1 representa un residuo de ácido graso lineal o ramificado que comprende de 1 a 40 átomos de carbono y R_2 representa una cadena a base de hidrocarburos, que está especialmente ramificada, que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, con la condición de que $R_1 + R_2 \geq 10$. Los ésteres se pueden seleccionar especialmente de entre ésteres de alcohol de ácido graso, por ejemplo, octanoato cetostearílico, ésteres de alcohol isopropílico, tales como miristato de isopropilo o palmitato de isopropilo, palmitato de etilo, palmitato de 2-etilhexilo, estearato de isopropilo, estearato de octilo, ésteres hidroxilados, tales como lactato de isoestearilo o hidroxiestearato de octilo, ricinoleatos de alquilo o polialquilo, laurato de hexilo, ésteres de ácidos neopentanoicos, tales como neopentanoato de isodecilo o isotridecil neopentanoato, y ésteres de ácidos isononanoicos, tales como isononanoato de isononilo o isotridecil isononanoato,
- ésteres de poliol y ésteres de pentaeritritol, tales como tetrahidroxiestearato/tetraisoestearato de dipentaeritritilo,
- alcoholes grasos que son líquidos a temperatura ambiente, con una cadena a base de hidrocarburos ramificada y/o insaturada que contiene de 12 a 26 átomos de carbono, por ejemplo, 2-octildodecanol, alcohol isoestearílico y alcohol oleico,
- ácidos grasos superiores C_{12} - C_{22} , tales como ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, y mezclas de los mismos,
- aceites de silicona sin fenilo, por ejemplo, meticona de caprililo, y
- aceites de fenil silicona, por ejemplo, fenil trimeticonas, fenil dimeticonas, feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, difenil dimeticonas, difenilmetiltrifenilsiloxanos y 2-feniletilo trimetilsiloxisilicatos, trimeticona de dimeticonas o fenilo con una viscosidad inferior o igual a 100 cSt, y trimetil-pentafenil-trisiloxano, y mezclas de los mismos; y también mezclas de estos diversos aceites.

40 [0368] Preferiblemente, una composición según la invención comprende aceites de silicona volátiles y/o no volátiles. Tales aceites de silicona se aprecian particularmente cuando el agente gelificante lipofílico es un elastómero de organopolisiloxano.

[0369] Una composición según la invención puede comprender del 5 % al 95 % en peso, mejor aún del 5 % al 40 % en peso y preferiblemente del 7 % al 35 % en peso de aceite(s), en comparación con el peso total de dicha composición.

45 [0370] Como se ha mencionado anteriormente, la fase oleosa gelificada según la invención puede tener una tensión umbral mayor de 1,5 Pa y preferiblemente mayor de 10 Pa.

[0371] La fase oleosa gelificada según la invención puede tener una tensión umbral de menos de 10 000 Pa, preferiblemente de menos de 5 000 Pa.

[0372] Este valor de tensión umbral refleja una textura tipo gel de esta fase oleosa.

TINTAS

[0373] Una composición según la invención también puede comprender al menos una tinta particulada o no particulada, hidrosoluble o no hidrosoluble, preferiblemente en una proporción de al menos 0,01% en peso, en comparación con el peso total de la composición.

5 [0374] Por razones obvias, esta cantidad puede variar significativamente con respecto a la intensidad del efecto de color deseado y de la intensidad de color proporcionada por los tintes en consideración, y su ajuste entra claramente dentro la competencia de un experto en la técnica.

[0375] Una composición según la invención puede comprender del 0,01 % al 25 % en peso, especialmente del 0,1 % al 25 % en peso, en particular del 1 % al 20 % en peso y preferiblemente del 5 % al 15 % en peso de tintas, en comparación con el peso total de dicha composición.

10 [0376] Como se ha mencionado anteriormente, las tintas que son adecuadas para usarse en la invención pueden ser hidrosolubles, pero también pueden ser liposolubles.

[0377] Para los fines de la invención, el término "*tinta hidrosoluble*" significa cualquier compuesto natural o sintético, generalmente orgánico, que es soluble en una fase acuosa o solventes miscibles en agua y que es capaz de dar color.

15 [0378] Como colorantes hidrosolubles que son adecuados para usarse en la invención, cabe mencionar especialmente los colorantes hidrosolubles sintéticos o naturales, por ejemplo, FDC Rojo 4, DC Rojo 6, DC Rojo 22, DC Rojo 28, DC Rojo 30, DC Rojo 33, DC Naranja 4, DC Amarillo 5, amarillo DC 6, DC Amarillo 8, FDC Verde 3, DC Verde 5, FDC Azul 1, betanina (remolacha), carmín, clorofilina de cobre, azul de metileno, antocianinas (encianina, zanahoria negra, hibisco y saúco), caramelo y riboflavina.

20 [0379] Los colorantes hidrosolubles son, por ejemplo, zumo de remolacha y caramelo.

[0380] Para los fines de la invención, el término "*tinta liposoluble*" significa cualquier compuesto natural o sintético, generalmente orgánico, que sea soluble en una fase oleosa o en solventes que son miscibles con una sustancia grasa, y que es capaz de dar color.

25 [0381] Como colorantes liposolubles que son adecuados para usarse en la invención, cabe mencionar especialmente los colorantes liposolubles sintéticos o naturales, por ejemplo, DC Rojo 17, DC Rojo 21, DC Rojo 27, DC Verde 6, DC Amarillo 11, DC Violeta 2, DC Naranja 5, rojo Sudán, carotenos (β -caroteno; licopeno), xantófilas (capsantina, capsorrubina, luteína), aceite de palma, marrón Sudán, amarillo quinolina, anato y curcumina.

30 [0382] Los materiales en partículas colorantes pueden estar presentes en una proporción del 0,01 % al 25 % en peso, especialmente del 0,1 % al 25 % en peso, en particular de 1 % al 20 % en peso y preferiblemente del 5 % al 15 % en peso, en comparación con el peso total de dicha composición que los contiene.

[0383] Estos pueden ser especialmente pigmentos, nácares y/o partículas con tinte metálico.

35 [0384] El término "*pigmentos*" debería entenderse como partículas blanca o coloreadas, minerales u orgánicas que son insolubles en una solución acuosa, que están destinadas a colorear y/o opacificar la composición que las contiene.

[0385] Una composición según la invención puede comprender del 0,01 % al 25% en peso, especialmente del 0,1 % al 25 % en peso, en particular del 1 % al 25 % en peso y preferiblemente del 5 % al 15 % en peso de pigmentos, con respecto al peso total de dicha composición.

40 [0386] Preferiblemente, cuando la composición según la invención es una composición de maquillaje, esta puede comprender al menos 5 % y preferentemente al menos 10 % en peso de pigmentos, con respecto al peso total de dicha composición.

[0387] Los pigmentos pueden ser blancos o coloreados, y minerales y/u orgánicos.

[0388] Como pigmentos minerales que se puede usar en la invención, cabe mencionar óxido de titanio, dióxido de titanio, óxido de zirconio, dióxido de zirconio, óxido de cerio o dióxido de cerio y también óxido de zinc, óxido de

hierro u óxido de cromo, azul férrico, violeta de manganeso, azul ultramarino e hidrato de cromo, y mezclas de los mismos.

5 [0389] También puede ser un pigmento que tiene una estructura que puede ser, por ejemplo, de tipo sericita/óxido de hierro marrón/dióxido de titanio /sílice. Tal pigmento se vende, por ejemplo, bajo la referencia Coverleaf NS o JS por la compañía Chemicals and Catalysts, y tiene una proporción de contraste en la región de 30.

[0390] Estos también pueden ser pigmentos que tienen una estructura que puede ser, por ejemplo, de tipo microesfera de sílice que contiene óxido de hierro. Un ejemplo de un pigmento que tiene esta estructura es el producto vendido por la compañía Miyoshi bajo la referencia PC Ball PC-LL-100 P, y este pigmento consiste en microesferas de sílice que contienen óxido de hierro amarillo.

10 [0391] Ventajosamente, los pigmentos conforme a la invención son óxidos de hierro y/o dióxidos de titanio.

[0392] El término "*nácares*" debería entenderse como partículas coloreadas iridescentes o no iridescentes de cualquier forma, producidas especialmente por ciertos moluscos en su caparazón o alternativamente sintetizadas, que tienen un efecto de color por interferencia óptica.

15 [0393] Una composición según la invención puede comprender del 0 % al 15 % y, en particular, del 1 % al 8 % en peso de nácares, con respecto al peso total de dicha composición.

20 [0394] Los nácares se pueden seleccionar de entre pigmentos nacarados, tales como mica de titanio recubierta con un óxido de hierro, mica de titanio recubierta con oxiclورو de bismuto, mica de titanio recubierta con óxido de cromo, mica de titanio recubierta con un tinte orgánico y pigmentos también nacarados a base de oxiclورو de bismuto. Estos también puede ser partículas de mica, en cuya superficie están superpuestos al menos dos capas sucesivas de óxidos metálicos y/o de tintas orgánicas.

[0395] Los ejemplos de nácares que también se puede mencionar incluyen mica natural recubierta con óxido de titanio, con óxido de hierro, con pigmento natural o con oxiclورو de bismuto.

25 [0396] Entre los nácares disponibles comercialmente que se pueden mencionar están los nácares Timica, Flamenco y Duochrome (en base de mica) vendidos por la compañía Engelhard, el Timiron nacres, vendido por la compañía Merck, the Prestige nacres, en base de mica, vendidos por la compañía Eckart, y the Sunshine nacres, en base de mica sintética, vendidos por la compañía Sun Chemical.

[0397] Los nácares pueden tener más particularmente un color o tinte amarillo rosa, rojo, bronce, naranja, marrón y/o cobrizo.

30 [0398] Ventajosamente, los nácares conforme a la invención son micas recubiertas con dióxido de titanio o con óxido de hierro, y también oxiclورو de bismuto.

[0399] Para los fines de la presente invención, el término "*partículas con un tinte metálico*" significa cualquier compuesto cuya naturaleza, tamaño, estructura y acabado superficial permitan reflejar la luz incidente, especialmente de una manera no iridescente.

35 [0400] Las partículas con un tinte metálico que se pueden usar en la invención se seleccionan, en particular, de entre:

- partículas de al menos un metal y/o de al menos un derivado metálico,
- partículas que comprenden un sustrato monomaterial o multimaterial, orgánico o mineral, al menos recubierto parcialmente con al menos una capa con un tinte metálico que comprende al menos un metal y/o al menos un derivado metálico, y
- 40 – mezclas de dichas partículas.

[0401] Entre los metales que pueden estar presente en dichas partículas, se pueden mencionar, por ejemplo, Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr, Mo, Ti, Zr, Pt, Va, Rb, W, Zn, Ge Te y Se, y mezclas o aleaciones de los mismos. Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo y Cr y mezclas o aleaciones de los mismos (por ejemplo bronce y latón) son metales preferidos.

[0402] El término "*derivados metálicos*" denota compuestos derivados de metales, especialmente óxidos, fluoruros, cloruros y sulfuros.

[0403] Las ilustraciones de estas partículas que se puede mencionar incluyen partículas de aluminio, tales como las vendidas bajo los nombres Starbrite 1200 EAC® por la compañía Siberline y Metalure®, por la compañía Eckart, y partículas de vidrio recubiertas con una capa metálica, especialmente aquellas descritas en los documentos JP-A-09188830; JP-A-10158450; JP-A-10158541; JP-A-07258460 y JP-A-05017710.

Tratamiento hidrofóbico de las tintas

[0404] Las tintas pulverulentas, como se describe previamente, se pueden tratar total o parcialmente en la superficie, con un agente hidrofóbico, para hacerlas más compatibles con la fase oleosa de la composición de la invención, especialmente para que tengan una buena humectabilidad con aceites. Por lo tanto, estos pigmentos tratados se dispersan bien en la fase oleosa.

[0405] Pigmentos tratados con hidrofóbicos están descritos especialmente en el documento EP-A-1 086 683.

[0406] El agente de tratamiento hidrofóbico se puede seleccionar de entre siliconas, tales como meticonas, dimeticonas y perfluoroalquilsilanos; ácidos grasos, tal como ácido esteárico; jabones metálicos, como dimiristato de aluminio, la sal de aluminio de glutamato de sebo hidrogenado; perfluoroalquil fosfatos, óxidos de polihexafluoropropileno; perfluoropolíéters; aminoácidos; N-acilaminoácidos o sales de los mismos; lecitina, titanato de triisosteárico de isopropilo, sebacato de isoesteárico, y mezclas de los mismos.

[0407] El término "alquilo", mencionado en los compuestos citados con anterioridad, denota especialmente un grupo alquilo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono y que contiene preferiblemente de 5 a 16 átomos de carbono.

ADITIVO(S) POLAR(ES)

[0408] Ventajosamente, una composición según la invención también puede comprender uno o más aditivo(s) polar(es), especialmente cuando contiene pigmentos.

[0409] Según la presente invención, el uso de tal aditivo polar facilita la homogeneización de la dispersión en presencia de pigmentos.

[0410] El aditivo polar se puede seleccionar de entre compuestos considerados como buenos donantes o aceptores de enlace de hidrógeno, por ejemplo, alcoholes grasos, ácidos grasos, dioles y ésteres, y mezclas de los mismos.

[0411] Según una forma de realización, los aditivos polares de la invención pueden ser aceites polares, por ejemplo:

- aceites vegetales a base de hidrocarburos con un alto contenido de triglicéridos que consisten en ésteres ácidos de glicerol (de C₈ a C₂₄) grasos en los que los ácidos grasos pueden tener longitudes de cadena variadas, donde estas cadenas posiblemente son lineales o están ramificadas, y son saturadas o insaturadas; estos aceites son, en particular, aceite de germen de trigo, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de karité, aceite de ricino, aceite de almendras dulces, aceite de macadamia, aceite de albaricoque, aceite de soja, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de alfalfa, aceite de semilla de amapola, aceite de semilla de calabaza, aceite de semilla de sésamo, aceite de médula, aceite de aguacate, aceite de avellana, aceite de semilla de uva, aceite de semilla de grosella negra, aceite de onagra, aceite de mijo, aceite de cebada, aceite de quinoa, aceite de oliva, aceite de centeno, aceite de alazor, aceite de kukui, aceite de pasiflora y aceite de rosa mosqueta; o triglicéridos de ácido caprílico/cáprico, tales como los vendidos por la compañía Stearineries Dubois o los vendidos bajo los nombres Miglyol 810, 812 y 818 por la compañía Dynamit Nobel;
- aceites sintéticos de fórmula R₅COOR₆, en la que R₅ representa un residuo de ácido graso superior lineal o ramificado que comprende de 7 a 40 átomos de carbono y R₆ representa una cadena a base de hidrocarburos ramificada que contiene de 3 a 40 átomos de carbono, por ejemplo aceite de purcelina (octanoato cetosteárico), isononanoato de isononilo o benzoato de alquilo de C₁₂ a C₁₅;
- ésteres sintéticos y éteres, tales como miristato de isopropilo, palmitato de 2-etilhexilo, octanoatos de alcohol o polialcohol, decanoatos o ricinoleatos, ésteres hidroxilados, tales como lactato de isoesteárico, malato de diisosteárico; y ésteres de pentaeritrol;
- ácidos grasos que contienen de 12 a 22 átomos de carbono, por ejemplo, ácido oleico, ácido linoleico o ácido linoléico; y

- mezclas de los mismos.

[0412] Según otra forma de realización, los aditivos polares de la invención pueden ser compuestos anfífilicos.

5 [0413] El(Los) compuesto(s) anfífilico(s) que se puede(n) usar en la composición de la invención comprende(n) una parte lipofílica unida a una parte polar, donde la parte lipofílica posiblemente comprende una cadena a base de carbono que contiene al menos 8 átomos de carbono, especialmente de 18 a 32 átomos de carbono y mejor aún de 18 a 28 átomos de carbono. Preferiblemente, la parte polar de este o estos compuesto(s) anfífilico(s) es el residuo de un compuesto seleccionado de entre alcoholes y poli alcoholes que contienen de 1 a 12 grupos hidroxilo, polioxialquilenos que comprenden al menos dos unidades de oxialquileno y que contienen de 0 a 20 unidades de oxipropileno y/o de 0 a 20 unidades de oxietileno.

10 [0414] En particular, el compuesto anfífilico es un éster seleccionado de entre hidroxiestearatos, oleatos o isoestearatos de glicerilo, sorbitán o metilglucosa, o alcoholes grasos de C₁₂ a C₂₆ alternativamente ramificados, tales como octildodecanol, y mezclas de los mismos. Entre estos ésteres, se prefieren particularmente los monoésteres y las mezclas de monoésteres y diésteres.

15 [0415] Los compuestos anfífilicos también pueden estar basados en silicona. Estas siliconas anfífilicas comprenden una parte de silicona que es compatible con el medio altamente siliconado de las composiciones de la invención, y una parte hidrófila que puede ser, por ejemplo, el residuo de un compuesto seleccionado de entre alcoholes y polioles, que contiene de 1 a 12 grupos hidroxilo, polioxialquilenos que comprenden al menos dos unidades de oxialquileno y que contienen de 0 a 20 unidades de oxipropileno y/o de 0 a 20 unidades de oxietileno. Por lo tanto, esta parte hidrófila tiene afinidad por las partículas hidrófilas y promueve su dispersión en el medio de silicona.

20 [0416] Los aditivos polares de la invención pueden ser agentes para filtrar rayos UV-B y/o UV-A, donde la cantidad total de agentes de filtración están posiblemente entre el 0,01 % y el 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

[0417] Una composición según la invención puede comprender del 0,01% al 10 % en peso, especialmente del 0,05 % al 5 % en peso y, en particular, del 0,05% al 1 % en peso de aditivo(s) polar(es).

25 **PRODUCTOS DE RELLENO**

[0418] Ventajosamente, una composición según la invención también puede comprender uno o más productos de relleno convencionalmente usados en composiciones para el cuidado y/o de maquillaje.

[0419] Estos productos de relleno son partículas sólidas incoloras o blancas de cualquier forma, que están en una forma que es insoluble y están dispersados en el medio de la composición.

30 [0420] Estos productos de relleno, de naturaleza mineral u orgánica, natural o sintética, otorgan suavidad a la composición que los contiene y un efecto mate y de uniformidad al resultado del maquillaje. Además, estos productos de relleno ventajosamente permiten combatir varios factores de ataque, como el sebo o el sudor.

35 [0421] Como ilustraciones de estos productos de relleno, cabe mencionar talco, mica, sílice, caolín, polvo de poli-β-alanina y polvo de polietileno, polvos de polímeros de tetrafluoroetileno (Teflon®), lauroilislina, almidón, nitrato de boro, microesferas poliméricas huecas, tales como las de cloruro/acrilonitrilo de polivinilideno, por ejemplo Expancel® (Nobel Industrie), copolímeros de ácido acrílico, microesferas de resina de silicona (por ejemplo Tospearls® de Toshiba), partículas de elastómero de poliorganosiloxano, carbonato cálcico precipitado, carbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de magnesio, hidroxiapatita, sulfato de bario, óxidos de aluminio, polvos de poliuretano, productos de relleno compuestos, microesferas de sílice huecas, y microcápsulas de vidrio o cerámica.
40 También se puede hacer uso de partículas que están en forma de porciones de esfera de huecas, como se describe en las solicitudes de patente JP-2003 128 788 y JP-2000 191 789.

[0422] En particular, tales productos de relleno pueden estar presentes en una composición según la invención en un contenido de entre el 0,01 % y el 25 % en peso, especialmente entre el 0,1 % y el 20 % en peso y, en particular, entre el 1 % y el 10 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

45 [0423] Según una forma de realización de la invención, una composición puede comprender al menos partículas sólidas, como pigmentos y/o productos de relleno.

[0424] Ventajosamente, una composición según la invención puede comprender del 0,01 % al 25 % en peso, especialmente del 0,1 % al 25 % en peso, en particular del 1 % al 20 % en peso y preferiblemente del 5 % al 15 % en peso de partículas sólidas, con respecto al peso total de la composición.

AGENTE DE DISPERSIÓN

5 [0425] Ventajosamente, una composición según la invención también puede comprender un agente de dispersión.

[0426] Tal agente de dispersión puede ser un tensioactivo, un oligómero, un polímero o una mezcla de varios de los mismos.

[0427] Según una forma de realización particular, un agente de dispersión conforme a la invención es un tensioactivo.

10 **AGENTE ACTIVO**

[0428] Una composición según la invención puede comprender al menos un agente hidratante (también conocido como un humectante), en particular para una aplicación de cuidado.

[0429] Preferiblemente, el agente hidratante es glicerol.

15 [0430] El(Los) agente(s) hidratante(s) puede(n) estar presente(s) en la composición en un contenido que varía del 0,1 % al 15 % en peso, especialmente del 0,5 % al 10 % en peso o incluso del 1 % al 6 % en peso, con respecto al peso total de dicha composición.

[0431] Como otros agentes activos que se puede usar en la composición de la invención, los ejemplos que se puede mencionar incluyen vitaminas y filtros solares, y mezclas de los mismos.

[0432] Preferiblemente, una composición según la invención comprende al menos un agente activo.

20 [0433] Es una cuestión de operaciones de rutina para un experto en la técnica ajustar la naturaleza y la cantidad de los aditivos presentes en las composiciones conforme a la invención, de manera que las propiedades cosméticas deseadas de las mismas no se vean afectadas.

[0434] Según una forma de realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de una composición para cuidar la piel y/o las fibras de queratina, el cuerpo o la cara, en particular la cara.

25 [0435] Según otra forma de realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de una composición para maquillar la piel y/o las fibras de queratina, el cuerpo o la cara, en particular la cara.

[0436] Por lo tanto, según un modo secundario de esta forma de realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de una composición de base de maquillaje.

[0437] Una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de una base.

30 [0438] Según otro modo secundario de esta forma de realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de una composición para maquillar la piel y especialmente la cara. Por lo tanto, esta puede ser una sombra de ojos o un polvo de cara.

[0439] Según otro modo secundario de esta forma de realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de un producto labial, especialmente un lápiz labial.

35 [0440] Según aún otro modo secundario de esta forma de realización, una composición de la invención puede estar en forma de un producto para las pestañas, en particular una máscara de pestañas.

[0441] Según aún otro modo secundario de esta forma de realización, una composición de la invención puede estar ventajosamente en forma de un producto para las cejas, en particular un lápiz de cejas.

[0442] Tales composiciones se preparan especialmente según el conocimiento general de un experto en técnica.

[0443] A lo largo de la descripción, incluidas las reivindicaciones, el término "*comprende un*" debería entenderse como sinónimo de "*comprende al menos un*", a menos que se especifique lo contrario.

[0444] Los términos "*entre... y...*" y "*que varía de...a...*" debería entenderse como inclusivo de los límites, a menos que se especifique lo contrario.

5 [0445] La invención se ilustra con mayor detalle mediante los ejemplos y las figuras presentados con posterioridad. A menos que se mencione lo contrario, las cantidades indicadas se expresan como porcentajes de masa.

METODOLOGÍA PARA LAS MEDICIONES DE REOLOGÍA DINÁMICA OSCILANTE

[0446] Estas son mediciones de reología de régimen armónico para medir el módulo elástico.

10 [0447] Las mediciones se llevan a cabo usando un reómetro Haake RS600 en un producto en reposo, a 25°C con un rotor de placa-placa Ø de 60 mm y un hueco de 2 mm.

[0448] Las mediciones de régimen armónico permiten caracterizar las propiedades viscoelásticas de los productos. La técnica consiste en someter un material a una tensión que varía de manera sinusoidal a lo largo del tiempo y en medir la respuesta del material a esta tensión. En un rango en el que el comportamiento es lineal y viscoelástico (zona en la que la deformación es proporcional a la tensión), la tensión (τ) y la deformación (γ) son dos funciones sinusoidales del tiempo que se escriben de la siguiente manera:

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

donde:

20 τ_0 representa la amplitud máxima de la tensión (Pa);
 γ_0 representa la amplitud máxima de la deformación (-);
 $\omega = 2\pi N$ representa la frecuencia angular ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) con N representando la frecuencia (Hz); y
 δ representa el cambio de fase de la tensión relativo a la deformación (rad).

25 [0449] Por lo tanto, las dos funciones tienen la misma frecuencia angular, pero estas se desplazan por un ángulo δ . Dependiendo del cambio de fase δ entre $\tau(t)$ y $\gamma(t)$, el comportamiento del sistema puede ser aprehendido:

- si $\delta = 0$, el material es puramente elástico;
- si $\delta = \pi/2$, el material es puramente viscoso (fluido newtoniano); y
- si $0 < \delta < \pi/2$, el material es viscoelástico.

[0450] En general, la tensión y la deformación se escriben en forma compleja:

30
$$\tau^*(t) = \tau_0 e^{i\omega t}$$

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

[0451] Un módulo de rigidez complejo, que representa la resistencia general del material a la deformación, ya sea de origen elástico o viscoso, se define entonces por:

35
$$G^* = \tau^* / \gamma^* = G' + iG''$$

donde:

G' es el módulo de almacenamiento o módulo elástico, que caracteriza la energía almacenada y totalmente restituida durante un ciclo, $G' = (\tau_0 / \gamma_0) \cos \delta$; y

G'' es el módulo de pérdida o módulo viscoso, que caracteriza la energía disipada por fricción interna durante un ciclo, $G'' = (\tau_0 / \gamma_0) \sin \delta$.

5 [0452] El parámetro retenido es el módulo de rigidez media G^* registrado en la meseta medido a una frecuencia de 1 Hz.

10 **EJEMPLOS**

Ejemplo 1: composiciones para el cuidado

[0453] Formulaciones para el cuidado conforme a la invención se preparan como se describe a continuación.

15 [0454] Los componentes de la fase A se pesan en un vaso de precipitados y se mezclan con un mezclador Rayneri, a temperatura ambiente.

[0455] Los componentes de la fase B se pesan y se añaden a la fase A y se mezclan enérgicamente con un mezclador Rayneri, a temperatura ambiente.

20 [0456] Las paredes y la base del vaso de precipitados se raspan usando una espátula y la mezcla se deja homogeneizar con agitación vigorosa a temperatura ambiente hasta que la mezcla se vuelva completamente homogénea.

25 [0457] Se forma una composición de bi-gel blanca.

[0458] La formulación se prepara usando las proporciones de peso descritas abajo. Los porcentajes se dan en base al peso relativo al peso total de la composición.

Fase	Compuestos	Fórmula 1 fuera de la invención	Fórmula 2 según la invención	Fórmula 3 según la invención	Fórmula 4 según la invención
Fase A	Agua desionizada microbiológicamente limpia	qs 100	qs 100	qs 100	qs 100
	Glicerol (Concerine CD 99.5 Nat)	6,6 %	6,1 %	6,1 %	6,1 %
	Fenoxietanol (Neolone PH 100 Preservative vendido por la compañía Dow Chemical)	1,0 %	0,9 %	0,9 %	0,9 %
	Copolímero de acrilato de acrilamido-2-metilpropanosulfonato/hidroxietilo de sodio en forma de polvo (Sepinov® EMT 10 vendido por la compañía SEPPIC)	3,0 %	2,8 %	2,8 %	2,8 %
Fase B	Mezcla de polidimetilsiloxano reticulada con hexadieno y polidimetilsiloxano 5 cSt (Dow Corning EL-9240® silicone elastomer blend vendida por la compañía Dow Corning)	17,5 %	16,3 %	16,3 %	16,3 %
	Polidimetilsiloxano reticulado 5 cSt (Xiameter PMX-200 Silicone Fluid 5CS vendido por la compañía Dow Corning)	10,0 %	9,3 %	9,3 %	9,3 %
	Resina de trimetilsiloxisilicato	/	6,9 %	/	/
	Copolímero de acrilato de butilo que contiene cadenas laterales de silicona dendríticas, diluido al 40 % en isododecano (Dow Corning® FA 4002 ID Silicone Acrylate vendido por la compañía Dow Corning)	/	/	17,2 %	/
	Copolímero de ácido acrílico/acrilato de isobutilo/acrilato de isobornilo diluido al 50 % en isododecano (Mexomer PAS vendido por la compañía Chimex)	/	/	/	13,7 %

30 Protocolo para evaluar el efecto técnico de las composiciones

[0459] Para evaluar el poder de permanencia del efecto mate de las composiciones, se realizó una prueba de brillo in vitro.

[0460] Para hacer esto, se produce un depósito de 25 µm de cada fórmula se produce en una tarjeta de contraste.

[0461] Usando un brillómetro Byk (ángulo 60°), se toman varias mediciones de brillo en T = 0 y luego en T = 24 horas.

[0462] Los resultados demuestran claramente que las composiciones 2, 3 y 4 muestran más poder de permanencia del efecto mate que la composición de control 1. Por lo tanto, la presencia de polímero filmógeno hidrofóbico en una composición de gel-gel permite asegurar más el poder de permanencia durante el tiempo del efecto mate.

[0463] En otras palabras, las composiciones según la invención mejoran significativamente el poder de permanencia del efecto mate después de 24 horas.

Ejemplo 2: composición de base según la invención

[0464] Una formulación de base conforme a la invención se prepara como se describe a continuación.

[0465] Los componentes de la fase A se pesan y se mezclan con un mezclador Rayneri, a temperatura ambiente.

[0466] Los componentes de la fase B se pesan y se mezclan con un mezclador Rayneri, a temperatura ambiente.

[0467] Los componentes de la fase IB se añaden a la fase A y se mezclan enérgicamente con un mezclador Rayneri, a temperatura ambiente.

[0468] Las paredes y base del vaso de precipitados se raspan usando una espátula y la mezcla se deja homogeneizar con agitación vigorosa a temperatura ambiente hasta que esté completamente homogénea.

[0469] Se forma una composición de gel-gel.

[0470] La formulación se prepara usando las proporciones de peso descritas a continuación. Los porcentajes se dan en base al peso relativo al peso total de la composición.

Fase	Compuestos	Fórmula 5 según la invención	Fórmula 6 según la invención
Fase A	Agua desionizada microbiológicamente limpia	qs 100	qs 100
	Glicerol (Concerine CD 99.5 Nat)	3,0	0,3
	Glicol de 1,3-butileno	3,0	/
	Polidimetilsiloxano ramificado que tiene triglicerol y grupos PDMS (KF-6100 vendidos por la compañía Shin-Etsu)	0,6	0,6
	Copolímero de acrilato de hidroxietilo/acriloidimetiltaurato de sodio en polvo (Sepinov® EMT 10 vendido por la compañía SEPPIC)	1,8	1,8
Fase B	Mezcla de polidimetilsiloxano reticulada con hexadieno y polidimetilsiloxano 5 cSt (Dow Corning EL-9240® silicone elastomer blend vendida por la compañía Dow Corning)	2,5	2,5
	Resina de trimetilsiloxisilicato	5,9	5,9
	Ciclohexadimetilsiloxano 8 cSt (Xiameter PMX-0246 cyclohexasiloxane vendido por la compañía Dow Corning)	5	13
	Isohexadecano	8	/
	Gel de sílice tratado con hexametildisiloxano (VM-2270 Aerogel Fine Particles vendido por la compañía Dow Corning)	0,4	0,4
	Hemisferios (PMMA) de polimetilmetacrilato reticulado (Sepimat H 10 vendidos por la compañía SEPPIC)	2,1	2,1
	Óxido de titanio (NAI-TAO-77891 vendido por la compañía Miyoshi Kasei)	9,4	9,4
Óxidos de hierro (NAI-C33-9001-10; NAI-C33-7001-10 y NAI-C33-8001-10 vendidos por la compañía Miyoshi Kasei)	2,4	2,4	

Protocolo para evaluar el efecto técnico de las composiciones

[0471] Las composiciones se probaron in vivo en una evaluación instrumental bajo condiciones estándar, durante más de 3 horas a temperatura ambiente, para probar su resistencia al sebo, y bajo condiciones extremas (30 minutos a 37°C, 60 % RH) para probar su resistencia al sudor.

5 [0472] Comparadas con una composición multifase que no contiene ningún polímero filmógeno hidrofóbico, las composiciones según la invención muestran mejor resistencia al sebo y al sudor.

Ejemplo 3: composición de maquillaje de cejas

10 [0473] Una formulación de maquillaje de cejas conforme a la invención se prepara como se describe a continuación.

[0474] Los componentes de la fase A se pesan y se mezclan con un mezclador Rayneri, a temperatura ambiente.

15 [0475] Los componentes de la fase B se pesan y se mezclan con un mezclador Rayneri, a temperatura ambiente.

[0476] Los componentes de la fase B se añaden a la fase A y se mezclan enérgicamente con un mezclador Rayneri, a temperatura ambiente.

20 [0477] Las paredes y la base del vaso de precipitados se raspan usando una espátula y la mezcla se deja homogeneizar con agitación vigorosa a temperatura ambiente hasta que esté completamente homogénea.

[0478] Se forma una composición de gel-gel.

25 [0479] La formulación se prepara usando las proporciones de peso descritas a continuación. Los porcentajes se dan en base al peso relativo al peso total de la composición.

Fase	Compuestos	Fórmula 7 según la invención
Fase A	Agua desionizada microbiológicamente limpia	qs 100
	Glicerol (Concerine CD 99.5 Nat)	4,5
	Copolímero de acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio/acrilato de hidroxietilo en polvo (Sepinov® EMT 10 vendido por la compañía SEPPIC)	1,6
	Polidimetilsiloxano ramificado que lleva triglicerol y grupos PDMS (KF-6100 vendidos por la compañía Shin-Etsu)	0,6
	Agente conservante	0,9
Fase B	Resina de trimetilsiloxisilicato	5,3
	Ciclohexadimetilsiloxano 8 cSt (Xiameter PMX-0246 cyclohexasiloxane vendido por la compañía Dow Corning)	10,7
	Mezcla de polidimetilsiloxano reticulada con hexadieno y polidimetilsiloxano 5 cSt (Dow Corning EL-9240® silicone elastomer blend vendida por la compañía Dow Corning)	2,5
	Dodecametilpentasiloxano, PDMS 2 cSt (DM-Fluid-2cs vendido por la compañía Shin-Etsu)	7,2
	Gel de sílice tratado con hexametildisiloxano (sin polvo suelto) (VM-2270 Aerogel Fine Particles vendidas por la compañía Dow Corning)	0,3
	Copolímero de dimetacrilato de etilenglicol/metacrilato de laurilo (Polytrap® 6603 Adsorber)	2,3
	Hemisferios (PMMA) de olimetilmetacrilato reticulado (Sepimat H 10 vendidos por la compañía SEPPIC)	4,5
	Óxido de titanio (NAI-TAO-77891 vendido por la compañía Miyoshi Kasei)	2,6
	Óxidos de hierro (NAI-C33-9001-10; NAI-C33-7001-10 y NAI-C33-8001-10 vendidos por la compañía Miyoshi Kasei)	7,4

30 [0480] La composición permite dar frescura y luminosidad a las cejas. Esta ofrece una buena ventaja, es decir un buen depósito en las cejas, y permite que se vuelvan a dibujar de forma natural.

[0481] El poder de permanencia durante el tiempo del resultado del maquillaje es óptimo, al igual que su comodidad en el transcurso del día.

REIVINDICACIONES

1. Composición, en particular una composición cosmética, para maquillar y/o cuidar materiales queratínicos, en particular la piel y/o los labios, y fibras de queratina, especialmente las cejas, que comprende:

- 5
- al menos una fase acuosa gelificada con al menos un agente gelificante hidrófilo polimérico sintético seleccionado de entre polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; y
 - al menos una fase oleosa gelificada con al menos un agente gelificante lipofílico seleccionado de entre elastómeros de organopolisiloxano;

donde dichas fases forman en esta una mezcla macroscópicamente homogénea;

10 donde dicha composición comprende también al menos un polímero filmógeno hidrofóbico seleccionado de entre polímeros etilénicos en bloque, polímeros de vinilo que comprenden al menos un derivado de dendrímico de carbosiloxano y resinas de silicona (resina T, resina MQ).

15 2. Composición según la reivindicación precedente, que comprende del 0,1 % al 30 % en peso, preferiblemente del 0,2 % al 20 % en peso e incluso más preferentemente del 0,5 % al 15 % en peso de polímero(s) filmógeno(s) hidrofóbico(s), con respecto al peso total de la composición.

20 3. Composición según la reivindicación 1 o 2, en la que dicho(s) polímero(s) filmógeno(s) hidrofóbico(s) está(n) presente(s) total o parcialmente, y preferiblemente solo, en la fase oleosa gelificada.

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho polímero filmógeno hidrofóbico es una resina de trimetilsiloxisilicato.

25 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende, como agente gelificante hidrófilo, al menos un polímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfonato de amonio y un copolímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico y de acrilato de hidroxietilo.

30 6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho agente gelificante lipofílico se selecciona de entre Dimethicone Crosspolymer, Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer, Vinyl Dimethicone Crosspolymer, Dimethicone/Vinyl Dimethicone Crosspolymer, Dimethicone Crosspolymer-3, más particularmente Dimethicone Crosspolymer and Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer, preferiblemente al menos un elastómero de silicona reticulado de dimeticona de nombre INCI Dimethicone (and) Dimethicone Crosspolymer, y más preferiblemente con una dimeticona que tiene una viscosidad que varía de 1 a 100 cSt y en particular de 1 a 10 cSt a 25°C.

35 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene las fases acuosas y oleaginosas en una proporción en peso de fase acuosa/fase oleosa de 95/5 a 5/95 y preferiblemente de 30/70 a 80/20.

40 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que también comprende al menos partículas sólidas, tales como pigmentos y/o productos de relleno, y en particular pigmentos en combinación con un aditivo polar.

45 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que también comprende aceites de silicona volátiles y/o no volátiles.

10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que también comprende al menos un agente hidratante, preferiblemente glicerol.

50 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en forma de una composición para maquillar la piel y/o fibras de queratina, el cuerpo o la cara, en particular la cara.

55 12. Proceso para preparar una composición, especialmente una composición cosmética, para maquillar y/o cuidar materiales queratínicos, en particular la piel y/o los labios, y fibras de queratina, especialmente las cejas, que comprende al menos un paso de mezclar:

- una fase acuosa gelificada con al menos un agente gelificante hidrófilo polimérico sintético seleccionado de entre polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico; y
- al menos una fase oleosa gelificada con al menos un agente gelificante lipofílico seleccionado de entre elastómeros de organopolisiloxano;

60 en condiciones adecuadas para obtener una mezcla macroscópicamente homogénea;

donde dicha composición también comprende al menos un polímero filmógeno hidrofóbico seleccionado de entre polímeros etilénicos en bloque, polímeros de vinilo que comprenden al menos un derivado de dendrímero de carbosiloxano y resinas de silicona (resina T, resina MQ).

- 5 13. Proceso según la reivindicación 12, que comprende un paso de mezclar al menos tres fases gelificadas o incluso más.
14. Proceso según cualquiera de reivindicaciones 12 y 13, en el que la mezcla se realiza a temperatura ambiente.
- 10 15. Proceso cosmético para maquillar y/o cuidar un material queratínico, en particular la piel y/o los labios, y fibras de queratina, especialmente las cejas, que comprende al menos un paso que consiste en aplicar a dicho material queratínico una composición tal y como se define según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 15 16. Proceso cosmético para maquillar y/o cuidar un material queratínico, en particular la piel y/o los labios, y fibras de queratina, especialmente las cejas, que comprende al menos la aplicación a dicho material de una composición macroscópicamente homogénea obtenida por mezcla extemporánea, antes de la aplicación o en el momento de la aplicación a dicho material queratínico, de al menos una fase acuosa gelificada con al menos un agente gelificante hidrófilo polimérico sintético seleccionado de entre polímeros y copolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, y al menos una fase oleosa gelificada con al menos un agente gelificante lipofílico
- 20 seleccionado de entre elastómeros de organopolisiloxano; y donde dicha composición también comprende al menos un polímero filmógeno hidrofóbico seleccionado de entre polímeros etilénicos en bloque, donde los polímeros de vinilo comprenden al menos un derivado de dendrímero de carbosiloxano y resinas de silicona (resina T, resina MQ).