



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 869**

51 Int. Cl.:

A61Q 19/08 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61K 8/67 (2006.01)

A61K 8/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10150561 .8**

96 Fecha de presentación : **12.01.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2208510**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2010**

54

Título: **Composición cosmética o dermatológica, que comprende un retinoide, un compuesto no fosfatado a base de adenosina y un polímero semicristalino.**

30

Prioridad: **15.01.2009 FR 09 50238**
03.02.2009 US 149346 P

73

Titular/es: **L'Oréal**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.08.2011

72

Inventor/es: **Ravaux, Danielle y**
Fonolla Moreno, Angeles

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.08.2011

74

Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 363 869 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 o dermatológica, que comprende un retinoide, un compuesto no fosfatado a base de adenosina y un polímero semicristalino.

5 La presente invención se refiere a unas composiciones cosméticas o dermatológicas que comprenden una asociación de agentes activos destinada a luchar contra los signos cutáneos del envejecimiento, y en particular contra la piel arrugada y/o la piel flácida.

10 La preocupación de conservar el mayor tiempo posible una piel de aspecto joven es una preocupación de la mayoría de las mujeres y preocupa asimismo cada vez más a los hombres. Para responder a esta expectativa, se han desarrollado por lo tanto unas composiciones cosméticas que tienen como objetivo la prevención y/o el tratamiento de los signos de envejecimiento cutáneo.

15 El envejecimiento cutáneo se define por el conjunto de las alteraciones del revestimiento cutáneo, que resultan de la acumulación a lo largo de los años de modificaciones progresivas de sus diferentes constituyentes.

20 Se traduce entre otros por un aplanamiento de la epidermis y de la unión dermo-epidérmica y a nivel de la dermis, por una reducción global de la matriz extracelular (MEC) asociada a una disminución progresiva de la producción de las fibras de colágeno y de elastina por los fibroblastos por un lado y, por otro lado, un aumento de la destrucción de estas macromoléculas por unas enzimas específicas.

25 Estos fenómenos biológicos tienen por lo tanto como consecuencia inducir a nivel de la piel importantes modificaciones físicas: pérdida de firmeza, flaccidez. La piel pierde su elasticidad y los rasgos se relajan. El relajamiento de los tejidos subcutáneos (grasas y músculos) provoca un exceso de piel y una ptosis. Este relajamiento se caracteriza por un deslizamiento de los pómulos y de las mejillas, arrastrando el párpado inferior. Asociado a la fuerza mecánica de superficie, se forman unas arrugas que después se acentúan y se vuelven más profundas. Además, durante el día, en función de los movimientos hídricos debidos a la gravedad, algunas arrugas se amplifican y se vuelven más marcadas.

30 Entre las arrugas que coexisten en la cara, se pueden distinguir las arrugas embrionarias que proceden de pequeños puntos al principio invisibles a simple vista, que se unen con el tiempo para formar una arruga; las arrugas profundas y marcadas, resultado de la erosión de ciertos surcos a lo largo del tiempo; y las arrugas reversibles, que proceden de la disminución durante el día del grosor de la piel y del aumento de su elasticidad.

35 Un cierto número de compuestos han sido ya identificados como agentes activos anti-arrugas y utilizados en composiciones cosméticas con el fin de luchar contra los signos cutáneos del envejecimiento, y en particular disminuir y/o borrar las arrugas de la piel.

40 Por ejemplo, el retinol presenta una eficacia real como agente activo anti-arrugas, en particular debido a sus propiedades anti-diferenciantes. Sin embargo, el retinol es un agente activo que actúa sólo a largo plazo. Por otra parte, para asegurar la tolerancia en cosmética, el porcentaje de retinol introducido en las composiciones cosméticas está restringido, lo cual limita su eficacia.

45 Para suplir en parte estas insuficiencias, se han propuesto unas asociaciones de retinol con otros componentes, y en particular con otros agentes activos reconocidos por su actividad anti-arrugas, tal como la adenosina conocida por su actividad de tipo "retinol-like" frente a la enzima TGK.

50 Así, se propone en la solicitud de patente JP 10007541 una loción destinada a luchar contra los efectos sobre la piel relacionados con un estrés oxidativo, y en particular las arrugas, que comprende en particular vitamina A (retinol) y adenosina.

55 Se conoce asimismo a partir de la solicitud EP 1 847 547 la utilización de derivados de adenosina en unas composiciones cosméticas con el fin de luchar contra las arrugas, en particular las arrugas de expresión, y/o de relajar la piel y/o aflojar los rasgos de la piel. Se prevé la adición de diversos compuestos adicionales tales como el retinol y sus derivados.

60 No obstante, la eficacia de este tipo de asociaciones no siempre es inmediata. En otras palabras, responderá generalmente al tratamiento de las arrugas sólo a medio o largo plazo. El efecto visible de estas composiciones se produce así sólo al cabo de un cierto tiempo de aplicación, que puede comprender varios días hasta varias semanas.

65 La presente invención prevé precisamente suplir esta insuficiencia, y permite en particular acelerar la manifestación de un efecto visible en la disminución y/o el borrado de las arrugas de la piel.

Más precisamente, la invención se refiere, según uno de sus primeros aspectos, a una composición cosmética o

dermatológica que comprende en un medio fisiológicamente aceptable, una asociación que contiene por lo menos un retinoide, un compuesto no fosfatado a base de adenosina y un polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s).

5 Se conoce a partir del documento WO 2007/141142, la utilización de un polímero semicristalino, en particular un polímero semicristalino con cadena(s) cristalizable(s), en asociación con un polímero de ácido 2-acrilamido 2-metilpropano sulfónico que comprende por lo menos un motivo hidrófobo, en unas emulsiones O/W. Dicha asociación permite la formación de emulsiones O/W estables y ventajosamente desprovistas de tensoactivos, que concilian las ventajas procuradas por la presencia de sustancias grasas tales como ceras, beneficiosas para nutrir la piel, con una
10 textura agradable, una aplicación fácil y una sensación de frescura en el momento de la aplicación. Las composiciones cosméticas que incorporan dicha asociación pueden, por ejemplo, ser unos productos de cuidado para tratar las arrugas y los signos de envejecimiento cutáneo, hidratar la piel o tratar las pieles sensibles o secas. Sin embargo, no se prevé de ninguna manera en este documento que se pueda utilizar un polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s), en combinación con por lo menos un retinoide y por lo menos un
15 compuesto no fosfatado a base de adenosina, con el fin de reforzar la eficacia anti-arrugas de composiciones cosméticas o dermatológicas.

Los inventores han constatado que una asociación de agentes activos según la invención permitía luchar eficazmente contra los signos del envejecimiento cutáneo relacionados con una piel arrugada o flácida, y en particular difuminar eficazmente las arrugas, con un efecto inmediatamente visible, y un efecto reforzado a corto, medio y largo plazo.

Contra toda previsión, los inventores han constatado así que la presencia de un polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s) permite acceder a una estructuración de la composición particularmente ventajosa frente al efecto de relleno y de pulido de las arrugas, en particular buscado según la invención, así como unos efectos softfocus intrínsecos (desenfocado, matidez, etc.) que, paralelamente, permiten nublar la percepción visual de las arrugas. Da como resultado un efecto disimulo casi inmediato de las arrugas que manifestándose conjuntamente con el efecto anti-arrugas de la asociación retinoide y adenosina, permite reforzar significativamente la eficacia anti-arrugas de las composiciones según la invención frente a composiciones ya existentes.

30 Dicha asociación de agentes activos permite en particular actuar eficazmente en la textura de la piel, y procurar en particular una piel más lisa, más homogénea, más firme, tónica y elástica.

Así, según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a la utilización, en particular cosmética, de una asociación tal como la descrita anteriormente para prevenir y/o tratar los signos del envejecimiento cutáneo.

Los signos del envejecimiento cutáneo son en particular una pérdida de firmeza, de densidad, de elasticidad, de tonicidad de la piel, una disminución de la epidermis, una flaccidez, una relajación de los tejidos cutáneos y/o subcutáneos, de tipo ptosis por ejemplo, las arrugas pequeñas y las arrugas.

40 Las composiciones según la invención son más particularmente ventajosas para prevenir y/o tratar los signos cutáneos del envejecimiento, en particular tales como los definidos anteriormente y más particularmente los seleccionados de entre la piel arrugada y/o la piel flácida.

45 Así, según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a la utilización de una asociación tal como la descrita anteriormente para prevenir y/o tratar la piel arrugada y/o la piel flácida.

Dicha asociación es particularmente eficaz para disminuir y/o borrar las arrugas embrionarias y/o profundas y/o reversibles, tales como las definidas anteriormente.

50 Las arrugas en cuestión pueden ser por ejemplo las dispuestas radialmente alrededor de la boca y/o de los ojos, en particular las arrugas de pata de gallo, las arrugas debajo del ojo y/o situadas a nivel de la frente, en particular la arruga denominada de león, situada a nivel de la gabela, en el espacio inter-ciliar y/o dispuestas horizontalmente en la frente, las arrugas del surco nasogeniano, y la ptosis de la parte baja de la cara.

55 Según otro de sus aspectos, la invención prevé un procedimiento de tratamiento no terapéutico o cosmético de la piel, en particular humana, destinado a prevenir y/o tratar los signos cutáneos del envejecimiento, en particular las arrugas, que comprende la aplicación sobre la piel de una asociación y/o de una composición tales como las definidas anteriormente.

60 Ventajosamente, la composición según la invención está destinada a ser aplicada sobre las zonas de la cara y/o de la frente marcadas por arrugas.

65 El procedimiento de la invención está destinado más particularmente a ser utilizado para personas que presentan unos signos de envejecimiento cutáneo, y en particular personas con una piel arrugada y/o flácida.

Según un modo de realización de la invención, la asociación considerada según la invención se puede realizar con un agente activo anti-edad y en particular antiarrugas, anexo.

5 En el sentido de la presente invención, se entiende por "agente activo antiarrugas" un compuesto de origen natural o sintético que produce un efecto biológico, tal como el aumento de la síntesis y/o de la actividad de ciertas enzimas, cuando se pone en contacto con una zona de piel arrugada, teniendo este efecto por consecuencia reducir la apariencia de las arrugas y/o de las arrugas pequeñas.

10 Las composiciones que se pueden utilizar en el marco de la presente invención pueden ser unas composiciones cosméticas, farmacéuticas y/o dermatológicas y más particularmente son unas composiciones cosméticas.

15 En el sentido de la presente invención, una composición cosmética designa una composición apta para producir un efecto a nivel de la piel en el plano estético y de comodidad, o también con un objetivo de belleza, por ejemplo con vistas a protegerla, mantenerla en buen estado, modificar su aspecto, y en particular embellecerla.

Según una variante de la invención, se trata más particularmente de una composición destinada a una aplicación tópica.

20 Retinoides

El retinoide según la invención puede ser el retinol (vitamina A), el retinal (vitamina A aldehído), el ácido retinoico (ácido de la vitamina A), o un éster de retinol o de un ácido de C₂-C₂₀, tal como el propionato, el acetato, el linoleato o el palmitato de retinol (palmitato de retinilo).

25 Entre los retinoides, se puede citar más particularmente el retinol, el retinal, el ácido retinoico, en particular el ácido all-trans retinoico y el ácido 13-cis-retinoico, los derivados de retinol tales como el acetato, el propionato o el palmitato de retinol y los retinoides descritos en las solicitudes de patente siguientes: FR 2 570 377, EP 0 199 636, EP 0 325 540 y EP 0 402 072.

30 Según una forma de realización preferida de la invención, el retinoide es el retinol o un pro-retinol.

Por el término "retinol" se entienden todos los isómeros del retinol, a saber el retino all-trans, el retinol 13-cis, el retinol 11-cis, el retinol 9-cis y el 3,4-didehidroretinol.

35 A título representativo de compuesto pro-retinol, se puede citar en particular el palmitato de retinilo (palmitato de retinol).

Conviene muy particularmente los comercializados por la compañía BASF.

40 Según un modo de realización, el retinoide puede estar presente en una composición de la invención a razón de 0,005 a 5% en peso, preferentemente de 0,01 a 2% en peso, y en particular de 0,05 a 0,5% en peso con respecto al peso total de la composición.

45 Compuestos no fosfatados a base de adenosina

Una composición de la invención comprende por lo menos un compuesto no-fosfatado a base de adenosina.

Mediante esta expresión, se entiende tanto la adenosina en sí como sus derivados no fosfatados conocidos.

50 A título de ejemplos de derivados no fosfatados de adenosina, se pueden citar: la adenosina; la 2'-desoxiadenosina; la 2,3'-isopropoiliden-adenosina; la toyocamicina; la 1-metiladenosina; la N-6-metiladenosina; la adenosina N-óxido; el 6-metilmercaptapurina ribósido; y el 6-cloropurina ribósido.

55 Otros derivados de adenosina comprenden los agonistas de los receptores a la adenosina incluyendo la fenilisopropiladenosina ("PIA"), la 1-metilisoguanosina, la N⁶-ciclohexiladenosina (CHA), la N⁶-ciclopentiladenosina (CPA), la 2-cloro-N⁶-ciclopentiladenosina, la 2-cloroadenosina, la N⁶-feniladenosina, la 2-fenilaminoadenosina, la MECA, la N⁶-fenetiladenosina, la 2-p-(2-carboxi-etil)fenetil-amino-5'-N-etilcarboxamido-adenosina (CGS-21680), la N-etilcarboxamido-adenosina (NECA), la 5'-(N-ciclopropil)-carboxamido-adenosina, la DPMA (PD 129,944) y el metrifudil.

60 Otros derivados de adenosina comprenden los compuestos que aumentan la concentración intracelular de adenosina tales como la eritro-9-(2-hidroxi-3-nonil)-adenina ("EHNA) y la yodotubercidina.

Los derivados de adenosina descritos en la solicitud EP 1 847 547 se incorporan asimismo a modo de referencia.

65 Otros derivados de adenosina comprenden sus sales y ésteres de alquilo.

La adenosina se prefiere para una utilización en la presente invención. Está disponible en particular comercialmente en forma de polvo en la compañía PHARMA WALDHOF.

5 En las composiciones de acuerdo con la invención, el compuesto a base de adenosina representa preferentemente de 0,0001% a 5% en peso, más preferentemente de 0,001 a 1% en peso y mejor de 0,01 a 0,5% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Polímeros semicristalinos con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s)

10 Una composición según la invención comprende por lo menos un polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s), seleccionado preferentemente de entre los homopolímeros de (met)acrilatos de alquilo de C₁₀-C₃₀.

15 Tal como se ha precisado anteriormente, la presencia de dicho polímero es ventajosa en particular frente al efecto de textura que procura a la composición. Permite, en efecto, procurar un efecto de alisado inmediato a nivel de la piel sobre la cual se aplica.

20 Esta texturación se realiza más particularmente a nivel de la fase grasa de la composición, en la que se formula dicho polímero.

Por el término "polímeros" se entiende, en el sentido de la invención, unos compuestos que comprenden por lo menos 2 motivos de repetición, preferentemente por lo menos 3 motivos de repetición, y más especialmente por lo menos 10 motivos de repetición.

25 Mediante la expresión "polímero semicristalino" se entiende, en el sentido de la invención, unos polímeros que comprenden por lo menos una cadena colgante cristalizable que presenta una temperatura de cambio de fase reversible del primer orden, en particular de fusión (transición sólido-líquido).

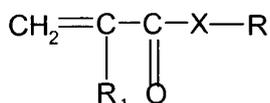
30 Mediante la expresión "cadena cristalizable" se entiende una cadena que comprende por lo menos 10 átomos de carbono, y que, si estuviese sola, pasaría del estado amorfo al estado cristalino, de manera reversible, según que se esté por encima o por debajo de la temperatura de fusión. Una cadena en el sentido de la invención es un grupo de átomos, colgante o lateral con respecto al esqueleto del polímero.

35 Un polímero semicristalino que conviene a la invención puede presentar en particular una temperatura de fusión superior a la temperatura de la piel.

40 Según un modo particular de realización, un polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s) que conviene a la invención puede presentar una temperatura de fusión inferior o superior a 80°C, y en particular estar comprendida en el intervalo de 30°C a 70°C, en particular de 40°C a 65°C, más particularmente de 42°C a 60°C, también de 44°C a 56°C, incluso de 44°C a 54°C, y más particularmente inferior a 50°C.

Esta temperatura o punto de fusión (Pf) se puede medir mediante cualquier método conocido y en particular con un calorímetro de barrido diferencial (D.S.C).

45 Según un modo particular de realización de la invención, el polímero se puede seleccionar de entre los homopolímeros que resultan de la polimerización de por lo menos un monómero con cadena lateral cristalizable seleccionados de entre los (met)acrilatos de alquilo saturados de C₁₀ a C₃₀, que puede ser representado por la fórmula siguiente:



50 en la que R₁ es H o CH₃, R representa un grupo alquilo de C₁₀ a C₃₀, y X representa O.

55 Según un modo más particular de realización de la invención, el polímero procede de la polimerización de monómeros con cadena cristalizable seleccionados de entre los (met)acrilatos de alquilo saturados de C₁₀ a C₃₀, y más particularmente los homopolímeros que resultan de la polimerización de un monómero con cadena cristalizable seleccionado de entre los acrilatos de alquilo de C₁₄-C₂₄ y los metacrilatos de alquilo de C₁₄-C₂₄.

60 A título de ejemplo particular de polímeros semicristalinos que se pueden utilizar en una composición según la invención, se pueden citar los productos Intelimer TM de la compañía Landec descritos en el folleto "Intelimer TM polymers", Landec IP22. Estos polímeros están en forma sólida a temperatura ambiente. Contienen unas cadenas laterales cristalizables y corresponden a unos homopolímeros de acrilatos o metacrilatos de alquilo de C₁₄-C₂₄ saturado.

Se puede citar asimismo como polímero semicristalino que conviene a las composiciones según la presente invención, el homopolímero de acrilato de estearilo tal como el comercializado con la denominación Intelimer[®] IPA 13-1, de la compañía LANDEC o de la compañía AIR PRODUCT and CHEMICALS, o el homopolímero de acrilato de behenilo (Intelimer IPA-13.6) (nomenclatura INCI: Poly C10-30 alkyl acrylate).

La texturación de la composición se puede ajustar ventajosamente en función de la naturaleza de los polímeros y de sus concentraciones respectivas.

En particular, la cantidad de polímero(s) semicristalino(s) se ajusta de manera que procure el alisado esperado con la aplicación de la composición considerada sobre la piel.

Según otro modo de realización ventajoso de la invención, una composición de la invención puede comprender por lo menos 0,6% en peso, en particular por lo menos 1% en peso de polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizables, tal como el descrito anteriormente, con respecto al peso total de la composición, mejor de 1 a 5%, aún mejor de 1 a 3% en peso de polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizables con respecto al peso total de la composición.

El experto en la materia sabrá ajustar la presencia de estos últimos de manera que no afecte sustancialmente las propiedades requeridas de las composiciones de la invención.

Según un modo de realización particular de la invención, una composición según la invención comprende retinol o palmitato de retinol en asociación con la adenosina y un homopolímero de (met)acrilato de C₁₀-C₃₀, en particular el poliácido de estearilo.

Según una variante de realización, las composiciones según la invención pueden asociar a dicho polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizables por lo menos un polímero anexo, en particular útil en términos de propiedades de texturación.

Polímero adicional

Una composición de la invención puede comprender asimismo, además del polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizables descrito anteriormente, un polímero adicional seleccionado de entre los polímeros acrílicos, los polisacáridos modificados hidrófobos y los ésteres de ácido graso y de polioles.

Preferentemente, el polímero adicional es hidrófilo.

* Polímeros acrílicos

Estos polímeros acrílicos pueden ser hidrófilos o no.

a- Polímeros acrílicos hidrófilos

Mediante la expresión "polímeros acrílicos hidrófilos" según la invención, se entiende en particular unos polímeros acrílicos no hidrófobos y no anfífilos.

Dichos polímeros acrílicos hidrófilos según la invención son unos polímeros acrílicos de ácido poliácridamidoetilpropan-sulfónico (AMPS[®]) o bien unos polímeros acrílicos ácidos.

La presencia de este polímero acrílico hidrófilo permite obtener en particular una composición que presenta buenas propiedades de estabilidad.

Entre los polímeros acrílicos hidrófilos, se pueden citar en particular los polímeros siguientes.

1) Polímeros acrílicos que comprenden por lo menos un monómero con grupo sulfónico

Según un primer modo de realización, el polímero acrílico hidrófilo utilizado según la invención comprende por lo menos un monómero con grupo sulfónico.

Los polímeros que comprenden por lo menos un monómero con grupo sulfónico, utilizados en la composición de la invención, son ventajosamente hidrosolubles o hidrodispersables o hinchables en agua. Los polímeros utilizados de acuerdo con la invención son unos homopolímeros susceptibles de ser obtenidos a partir de por lo menos un monómero con insaturación etilénica y con grupo sulfónico, que pueden estar en forma libre o parcial o totalmente neutralizada.

De manera preferida, los polímeros según la invención pueden ser neutralizados parcial o totalmente mediante una base mineral (sosa, potasa, amoníaco) o una base orgánica tales como la mono-, di- o tri-etanolamina, un

aminometilpropanodiol, la N-metil-glucamina, los aminoácidos básicos tal como la arginina y la lisina, y las mezclas de estos compuestos. Generalmente están neutralizados. Se entiende en la presente invención por el término "neutralizados" unos polímeros total o prácticamente totalmente neutralizados, es decir neutralizados a por lo menos 90%.

5 Los polímeros utilizados en la composición de la invención tienen generalmente un peso molecular medio en número comprendido entre 1.000 y 20.000.000 g/mol, preferentemente entre 20.000 y 5.000.000 y más preferentemente entre 100.000 y 1.500.000 g/mol.

10 Estos polímeros según la invención pueden estar reticulados o no reticulados.

Los monómeros con grupo sulfónico del polímero utilizado en la composición de la invención se seleccionan en particular de entre el ácido vinilsulfónico, el ácido estirensulfónico, los ácidos (met)acrilamido-alquil (C₁-C₂₂)-sulfónicos, los ácidos N-alquil (C₁-C₂₂)-(met)acrilamido-alquil (C₁-C₂₂)-sulfónicos tales como el ácido undecil-acrilamido-metano-sulfónico, así como sus formas parcial o totalmente neutralizadas, y sus mezclas.

Según un modo preferido de realización de la invención, los monómeros con grupo sulfónico se seleccionan de entre los ácidos (met)acrilamido-alquil (C₁-C₂₂)-sulfónicos tales como, por ejemplo, el ácido acrilamido-metano-sulfónico, el ácido acrilamido-etano-sulfónico, el ácido acrilamido-propano-sulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico, el ácido 2-metacrilamido-2-metilpropano-sulfónico, el ácido 2-acrilamido-n-butano-sulfónico, el ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentano-sulfónico, el ácido 2-metacrilamido-dodecil-sulfónico, el ácido 2-acrilamido-2,6-dimetil-3-heptano-sulfónico, así como sus formas parcial o totalmente neutralizadas, y sus mezclas.

Más particularmente, se utiliza el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS[®]) así como sus formas parcial o totalmente neutralizadas.

Cuando los polímeros están reticulados, los agentes de reticulación se pueden seleccionar de entre los compuestos con poliinsaturación olefínica utilizados habitualmente para la reticulación de los polímeros obtenidos mediante polimerización radicalaria.

Se pueden citar, por ejemplo, como agentes de reticulación, el divinilbenceno, el éter dialílico, el dipropilenglicol-dialiléter, los poligliccol-dialiléteres, el trietilenglicol-diviniléter, el hidroquinona-dialil-éter, el di(met)acrilato de etilenglicol o de tetraetilenglicol, el trimetilol-propano-triacrilato, la metileno-bis-acrilamida, la metileno-bis-metacrilamida, la trialilamina, el trialilcianurato, el dialilmaleato, la tetraaliletildiamina, el tetra-aliloxi-etano, el trimetilolpropano-dialiléter, el (met)acrilato de alilo, los éteres alílicos de alcoholes de la serie de los azúcares, u otros alil- o vinil-éteres de alcoholes polifuncionales, así como los ésteres alílicos de los derivados del ácido fosfórico y/o vinilfosfónico, o las mezclas de estos compuestos.

Según un modo preferido de realización de la invención, el agente de reticulación se selecciona de entre la metileno-bis-acrilamida, el metacrilato de alilo o el trimetilol-propano-triacrilato (TMPTA). El porcentaje de reticulación está comprendido generalmente entre 0,01 y 10% en mol y más particularmente entre 0,2 y 2% en mol con respecto al polímero.

El homopolímero de monómeros con grupo sulfónico puede ser reticulado con uno o varios agentes de reticulación.

Estos homopolímeros generalmente están reticulados y neutralizados, y se pueden obtener según el procedimiento de preparación que comprende las etapas siguientes:

(a) dispersar o disolver el monómero tal como el ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico en forma libre en una disolución de terc-butanol o de agua y de terc-butanol;

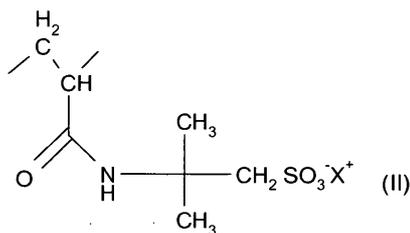
(b) neutralizar la disolución o la dispersión de monómero obtenida en (a) mediante una o varias bases minerales u orgánicas, preferentemente el amoniaco NH₃, en una cantidad que permite obtener un porcentaje de neutralización de las funciones de ácido sulfónico del polímero comprendido entre 90 y 100%;

(c) añadir a la disolución o a la dispersión obtenida en (b) el o los monómero(s) reticulantes;

(d) efectuar una polimerización radicalaria clásica en presencia de cebadores de radicales libres a una temperatura comprendida entre 10 y 150°C; precipitándose el polímero en la disolución o en la dispersión a base de terc-butanol.

Los homopolímeros de AMPS[®] preferidos están caracterizados en general porque comprenden, distribuidos de manera aleatoria:

a) de 90 a 99,9% en peso de motivo de fórmula general (II) siguiente:



en la que X⁺ designa un protón, un catión de metal alcalino, un catión alcalinotérreo o el ión de amonio, pudiendo ser como máximo 10% en mol de los cationes X⁺ unos protones H⁺;

5 b) de 0,01 a 10% en peso de motivos reticulantes que proceden de por lo menos un monómero que tiene por lo menos dos dobles enlaces olefinicos; siendo las proporciones en peso definidas con respecto al peso total del polímero.

10 Los homopolímeros según la invención más particularmente preferidos comprenden de 98 a 99,5% en peso de motivos de fórmula (II) y de 0,2 a 2% en peso de motivos reticulantes.

15 Como polímeros de este tipo, se pueden citar en particular el homopolímero reticulado y neutralizado de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico, comercializado por la compañía Clariant con la denominación comercial "Hostacerin[®] AMPS" (nomenclatura CTFA: ammonium polyacryldimethyltauramide).

2) Copolímeros acrilamida/AMPS

20 Según otro modo de realización, el polímero acrílico hidrófilo es un copolímero aniónico reticulado constituido por motivos que derivan de la reacción entre (i) la acrilamida (monómero 1), (ii) el ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico (monómero 2, denominado a continuación por comodidad AMPS[®]) y (iii) por lo menos un compuesto con poliinsaturación olefínica (monómero 3), que constituye en este caso el agente de reticulación.

25 Los copolímeros aniónicos reticulados utilizados en el marco de la presente invención son unos productos ya conocidos en sí, y su preparación ha sido descrita en particular en la solicitud de patente EP-A-0 503 853, cuyo contenido está por consecuencia totalmente incluido a título de referencia en la presente descripción.

30 Los copolímeros anteriores pueden así ser obtenidos clásicamente según la técnica denominada de polimerización en emulsión a partir de los tres comonómeros diferentes que entran en su constitución.

Los monómeros con poliinsaturación olefínica utilizados como agentes de reticulación para la preparación de los copolímeros según la invención se seleccionan preferentemente de entre el grupo constituido por la metilen-bis-acrilamida, la alil-sacarosa y el pentaeritritol. Aún más preferentemente, se utiliza la metilen-bis-acrilamida.

35 Preferentemente, dicho compuesto con poliinsaturación olefínica está presente en el copolímero a una concentración comprendida entre 0,06 y 1 milimol por mol del conjunto de los motivos monoméricos.

40 La relación, expresada en % molar, entre la acrilamida y el AMPS[®] está preferentemente comprendida entre 85/15 y 15/85, ventajosamente entre 70/30 y 30/70, aún más preferentemente entre 65/35 y 35/65, y más particularmente todavía entre 60/40 y 40/60. Además, el AMPS[®] está generalmente por lo menos parcialmente neutralizado en forma de una sal, por ejemplo por sosa, por potasa, o por una amina de bajo peso molecular tal como la trietanolamina, o sus mezclas.

45 Un copolímero reticulado particularmente preferido en el marco de la realización de la presente invención corresponde al preparado en el ejemplo 1 de la solicitud de patente EP-A-0 503 853 citada anteriormente, y que se presenta entonces en forma de una emulsión inversa de agua en aceite. Más precisamente, este copolímero está constituido por 60% en moles de acrilamida y por 40% en moles de sal de sodio de AMPS[®], y está reticulado por metilen-bis-acrilamida a razón de 0,22 milimol por mol de la mezcla total de monómeros. La emulsión inversa final de agua en aceite contiene, por su parte, y preferentemente, aproximadamente 40% en peso de copolímero reticulado tal como el definido anteriormente y del orden de 4% en peso de un alcohol graso etoxilado que tiene un HLB de aproximadamente 12,5.

55 Se utilizan más particularmente según la invención como copolímero reticulado los productos vendidos con los nombres Sepigel 305 (nomenclatura C.T.F.A.: polyacrylamide/C13-14 isoparaffin/Laureth 7) o Simulgel 600 (nomenclatura C.T.F.A.: acrylamide/sodium acryloyldimethyltaurate copolymer/isohehexadecane/polysorbate 80) vendidos por la compañía Seppic.

3) Otros polímeros acrílicos hidrófilos

Como otros polímeros acrílicos hidrófilos que se pueden utilizar según la invención, se pueden citar asimismo:

- 5 - los homo- o copolímeros de ácidos acrílicos o sus sales, tales como los productos vendidos con las denominaciones Carbopol 934, 940, 954, 981, 980 por la compañía NOVEON, el Synthalen L[®] de la compañía 3V, el polimetacrilato de sodio vendido con la denominación DARVAN N⁷[®] por la compañía VANDERBILT;
- 10 - los polímeros de acrilato de glicerilo, y en particular los copolímeros de acrilato de glicerilo y de ácido acrílico, tales como los productos vendidos con las denominaciones «LUBRAJEL[®] MS», «LUBRAJEL[®] CG», «LUBRAJEL[®] DV», «LUBRAJEL[®] NP», «LUBRAJEL[®] Oil», «LUBRAJEL[®] Oil BG», «LUBRAJEL[®] PF», «LUBRAJEL[®] TW», «LUBRAJEL[®] WA» por la compañía Guardian Laboratories. Se utiliza preferentemente el «LUBRAJEL[®] MS».
- 15 - los copolímeros de sal de ácido acrílico/alcohol vinílico, tal como el producto vendido con la denominación Hydragen FN[®] de Cognis,

y sus mezclas.

20 b- Polímeros acrílicos hidrófobos

Dichos polímeros pueden ser los derivados de los AMPS[®] descritos anteriormente. Estos polímeros comprenden al mismo tiempo una parte hidrófila y una parte hidrófoba que comprende por lo menos una cadena grasa. Se trata por lo tanto de polímeros anfífilos.

25 Una cadena grasa de dicho polímero puede comprender de 7 a 30 átomos de carbono, y en particular de 8 a 22 átomos de carbono.

30 Un copolímero de AMPS[®] hidrofobado según la invención puede tener un peso molecular en peso comprendido entre 50.000 y 10.000.000, en particular entre 100.000 y 8.000.000 y más particularmente entre 100.000 y 7.000.000.

Un copolímero de AMPS[®] hidrofobado según la invención puede estar reticulado o no reticulado.

35 Entre los agentes de reticulación susceptibles de convenir, se puede mencionar, de manera no limitativa, la metileno-bis-acrilamida, el metacrilato de alilo o el trimetilol-propano-triacrilato (TMPTA).

El porcentaje de reticulación puede estar comprendido entre 0,01 y 10% en moles y en particular entre 0,2 y 2% en moles con respecto al polímero.

40 Un polímero de AMPS[®] anfífilo que conviene a la invención puede, por ejemplo, ser seleccionado de entre unos polímeros anfífilos estadísticos de AMPS[®] modificados mediante reacción con una N-monoalquilamina o una di-N-alquilamina de C₆-C₂₂ tales como los descritos en la solicitud de patente WO 00/31154.

45 Estos polímeros pueden contener asimismo otros monómeros hidrófilos con insaturación etilénica seleccionados, por ejemplo, de entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico o sus derivados alquil-sustituidos o sus ésteres obtenidos con unos mono- o polialquilenoglicoles, la acrilamida, la metacrilamida, el vinilpirrolidona, el ácido itacónico o el ácido maleico, o sus mezclas.

50 Un polímero de la invención se puede seleccionar de entre unos polímeros anfífilos de AMPS[®] y de por lo menos un monómero con insaturación etilénica que comprende por lo menos una parte hidrófoba que tiene de 7 a 30 átomos de carbono, y en particular de 8 a 22 átomos de carbono, y más particularmente de 12 a 20 átomos de carbono.

55 La parte hidrófoba puede ser un radical alquilo lineal, saturado o insaturado (por ejemplo n-octilo, n-decilo, n-hexadecilo, n-dodecilo, oleilo), ramificado (por ejemplo isoesteárico) o cíclico (por ejemplo ciclododecano o adamantano).

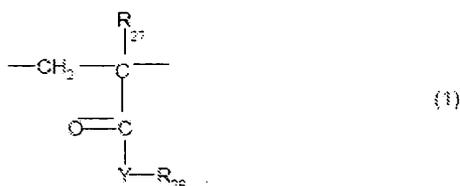
Un polímero que conviene a la invención puede contener, además, uno o varios co-monómeros hidrófobos con insaturación etilénica, que comprende por ejemplo:

- 60 - un radical fluorado o alquilfluorado de C₇-C₁₈ (por ejemplo el grupo de fórmula -(CH₂)₂-(CF₂)₉-CF₃),
 - un radical colesterilo o un radical derivado de colesterol (por ejemplo el hexanoato de colesterilo),
 - un grupo policíclico aromático tal como el naftaleno o el pireno,
 - un radical siliconado o alquilsiliconado o también alquilfluorosiliconado.

65 Dichos polímeros están descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente EP-A-0 750 899, la patente US-A-5.089.578

y en las publicaciones de Yotaro Morishima : "Self-assembling amphiphilic polyelectrolytes and their nanostructures - Chinese Journal of Polymer Science Vol. 18, N(40), (2000): 323-336" ; "Micelle formation of random copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and a non-ionic surfactant macromonomer in water as studied by fluorescence and dynamic light scattering - Macromolecules 2000, Vol. 33 N(10): 3694-3704"; "Solution properties of micelle networks formed by non-ionic moieties covalently bound to an polyelectrolyte: salt effects on rheological behavior-Langmuir, 2000, Vol. 16 N(12): 5324-5332"; "Stimuli responsive amphiphilic copolymers of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate and associative macromonomers - Polym. Preprint, Div. Polym. Chem. 1999, 40(2): 220-221". Se describen asimismo en las solicitudes de patente (CLARIANT): EP 1 069 142, WO 02/44224, WO 02/44225, WO 02/44227, WO 02/44229, WO 02/44230, WO 02/44231, WO 02/44267, WO 02/44268, WO02/44269, WO 02/44270, WO 02/44271, WO 02/43677, WO 02/43686, WO 02/43687, WO 02/43688, WO 02/43689.

Un monómero hidrófobo con insaturación etilénica que conviene a la invención se puede seleccionar de entre los acrilatos o las acrilamidas de fórmula (1) siguiente:



en la que:

- R₂₇ designa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo lineal o ramificado de C₁-C₆ (preferentemente metilo),
- Y designa O o NH,
- R₂₈ designa un radical hidrófobo que comprende una cadena grasa que tiene de 7 a 30 átomos de carbono, en particular de 8 a 22, y más particularmente de 12 a 20 átomos de carbono.

El radical hidrófobo R₂₈ puede ser en particular seleccionado de entre los radicales alquilo lineales de C₇-C₂₂, saturados o insaturados (por ejemplo n-octilo, n-decilo, n-hexadecilo, n-dodecilo, oleilo), ramificados (por ejemplo isoesteárico) o cíclicos (por ejemplo ciclododecano o adamantano); los radicales alquilperfluorados de C₇-C₁₈ (por ejemplo el grupo de fórmula -(CH₂)₂-(CF₂)₉-CF₃); el radical colesterilo o un éster de colesterol tal como el hexanoato de colesterilo; y los grupos policíclicos aromáticos tales como el naftaleno o el pireno.

Entre estos radicales, se utilizarán más particularmente los radicales alquilo lineales y ramificados.

Según un modo de realización de la invención, el radical hidrófobo R₂₈ puede comprender además por lo menos un motivo óxido de alquilenado, y en particular una cadena polioxialquilenada.

Una cadena polioxialquilenada puede estar constituida por motivos de óxido de etileno y/o por motivos de óxido de propileno, y más particularmente puede estar constituida únicamente por motivos de óxido de etileno.

El número de moles de motivos oxialquilenados puede estar comprendido en general entre 1 y 30 moles y más particularmente entre 2 y 25 moles, y aún más particularmente entre 3 y 20 moles.

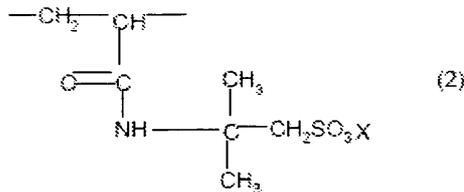
Entre los polímeros anfífilos de AMPS[®] que convienen a la invención, se pueden citar:

- los copolímeros reticulados o no reticulados, neutralizados o no, que comprenden de 15 a 60% en peso de motivos AMPS[®] y de 40 a 85% en peso de motivos alquil (C₈-C₁₆)-(met)acrilamida o de motivos alquil (C₈-C₁₆)-(met)acrilato con respecto al polímero, tales como los descritos en la solicitud EP-A-750 899;
- los terpolímeros que comprenden de 10 a 90% en mol de motivos acrilamida, de 0,1 a 10% en mol de motivos AMPS[®] y de 5 a 80% en mol de motivos n-alquil (C₆-C₁₈)-acrilamida, con respecto al polímero, tales como los descritos en la patente US-A-5.089.578.

Como polímeros anfífilos que convienen a la invención, se pueden citar asimismo los copolímeros de AMPS[®] totalmente neutralizado y de metacrilato de n-dodecilo, de n-hexadecilo y/o de noctadecilo, así como los copolímeros de AMPS[®] y de n-dodecilmecrilamida, no reticulados y reticulados.

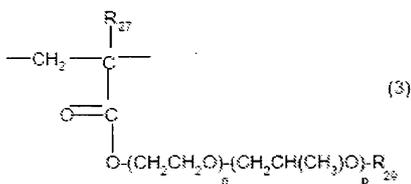
Se puede citar asimismo los copolímeros anfífilos reticulados o no reticulados que comprenden, incluso que están constituidos por:

(a) los motivos ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico (AMPS[®]) de fórmula (2) siguiente:



5 en la que X puede ser un protón, un catión de metal alcalino, un catión alcalinotérreo o el ión de amonio;

(b) y por los motivos de fórmula (3) siguiente:



10

en la que:

- 15 - n y p, independientemente entre sí, designan un número de moles y están comprendidos entre 0 y 30, en particular entre 1 y 25 y más particularmente entre 3 y 20, con la condición de que n+p sea inferior o igual a 30, en particular inferior a 25 y más particularmente inferior a 20;
- R₂₇ tiene el mismo significado indicado anteriormente en la fórmula (1) anterior, y
- 20 - R₂₉ designa un alquilo lineal o ramificado que comprende m átomos de carbono, estando comprendido m entre 7 y 22, preferentemente entre 12 y 20.

En la fórmula (2), el catión X puede designar más particularmente el sodio o el amonio.

25 Entre los monómeros de fórmula (3) se pueden citar:

- los ésteres de ácido (met)acrílico y de alcohol graso de C₁₀-C₁₈ polioxetilenado con 8 OE tal como el producto GENAPOL C-080 vendido por la compañía CLARIANT,
- 30 - los ésteres de ácido (met)acrílico y de oxoalcohol graso de C₁₁ polioxietilenado con 8 OE tal como el producto GENAPOL UD-080 vendido por la compañía CLARIANT,
- los ésteres de ácido (met)acrílico y de alcohol graso polioxietilenado de C₁₂-C₁₄ con 7 OE tal como el producto GENAPOL LA-070 vendido por la compañía CLARIANT,
- 35 - los ésteres de ácido (met)acrílico y de alcohol graso polioxietilenado de C₁₂-C₁₄ con 11 OE tal como el producto GENAPOL LA-110 vendido por la compañía CLARIANT,
- los ésteres de ácido (met)acrílico y de alcohol graso polioxietilenado de C₁₆-C₁₈ con 8 OE tal como el producto GENAPOL T-080 vendido por la compañía CLARIANT,
- 40 - los ésteres de ácido (met)acrílico y de alcohol graso polioxietilenado de C₁₆-C₁₈ con 15 OE tal como el producto GENAPOL T-150 vendido por la compañía CLARIANT,
- 45 - los ésteres de ácido (met)acrílico y de alcohol graso polioxietilenado de C₁₆-C₁₈ con 11 OE tal como el producto GENAPOL T-110 vendido por la compañía CLARIANT,
- los ésteres de ácido (met)acrílico y de alcohol graso polioxietilenado de C₁₆-C₁₈ con 20 OE tal como el producto GENAPOL T-200 vendido por la compañía CLARIANT,
- 50 - los ésteres de ácido (met)acrílico y de alcohol graso polioxietilenado de C₁₆-C₁₈ con 25 OE tal como el producto GENAPOL T-250 vendido por la compañía CLARIANT,
- los ésteres de ácido (met)acrílico y de alcohol graso polioxietilenado de C₁₈-C₂₂ con 25 OE y/o de isoalcohol

graso polioxietilenado de C₁₆-C₁₈ con 25 OE.

Se pueden citar más particularmente:

- 5 i. los polímeros no reticulados para los cuales $p = 0$, $n = 7$ ó 25 , R₂₇ designa metilo y R₂₉ representa una mezcla de alquilo de C₁₂-C₂₄ o de C₁₆-C₁₈, y
- ii. los polímeros reticulados para los cuales $p = 0$, $n = 8$ ó 25 , R₂₇ designa metilo y R₂₉ representa una mezcla de alquilo de C₁₆-C₁₈.

10

Estos polímeros se describen y se sintetizan en el documento EP 1 069 142.

15 Estos polímeros anfífilos particulares se pueden obtener según los procedimientos clásicos de polimerización radicalaria en presencia de uno o varios iniciadores, tales como por ejemplo el azobisisobutironitrilo (AIBN), el azobisdimetilvaleronitrilo, el clorhidrato de 2,2-azobis-[2-amidinopropano], el ABAH (hidrocloruro de 2,2-azo-bis-[2-amidinopropano]), los peróxidos orgánicos tales como el peróxido de dilaurilo, el peróxido de benzoilo, el hidroperóxido de terc-butilo, etc., unos compuestos peroxidados minerales tales como el persulfato de potasio o de amonio, o H₂O₂ eventualmente en presencia de reductores.

20 Estos polímeros anfífilos se pueden obtener mediante polimerización radicalaria en medio terc-butanol en el que precipitan.

Utilizando la polimerización mediante precipitación en el terc-butanol, es posible obtener una distribución del tamaño de las partículas del polímero particularmente favorable para sus utilizaciones.

25

La reacción se puede llevar a cabo a una temperatura comprendida entre 0 y 150°C, en particular entre 10 y 100°C, o bien a presión atmosférica, o bien bajo presión reducida.

30

La reacción puede asimismo ser realizada bajo atmósfera inerte, y preferentemente bajo nitrógeno.

Un polímero de acuerdo con la invención puede estar neutralizado parcial o totalmente mediante una base mineral u orgánica tal como las citadas anteriormente.

35 La concentración molar en % de los motivos de fórmula (2) y de los motivos de fórmula (3) en un polímero anfífilo según la invención puede variar en función de la aparición cosmética deseada, de la naturaleza de la emulsión (aceite en agua o agua en aceite) y de las propiedades reológicas de la formulación buscada.

Puede estar comprendida entre 0,1 y 99,9% en moles.

40 La proporción molar en motivos de fórmula (3) en un polímero anfífilo según la invención puede estar comprendida preferentemente entre 0,1 y 50%, más particularmente entre 1 y 25% y aún más particularmente entre 3 y 10%.

45 La proporción molar en motivos de fórmula (3) en un polímero anfífilo según la invención puede estar comprendida preferentemente entre 50,1 y 99,9%, más particularmente entre 60 y 95% y aún más particularmente entre 65 y 90%.

La distribución de los monómeros en los polímeros de la invención puede ser, por ejemplo, alternada, bloque (incluyendo multibloque) o cualquiera.

50 A título indicativo y sin que sea limitativo, se pueden citar las referencias comerciales siguientes: Aristoflex[®] HMS, y Aristoflex[®] HMB comercializadas por Clariant, refiriéndose estas dos referencias a unos polímeros reticulados.

55 El Aristoflex[®] HMB lleva el nombre de copolímero AMPS[®]/metacrilato de cetearilo etoxilo (25 OE) 80/20, reticulado por trimetilolpropano-triacrilato (TMPTA) o también de Ammonium Acryloyldimethyltaurate/Steareth-25 methacrylate crosspolymer en nomenclatura INCI.

En nomenclatura INCI el Aristoflex[®] HMB es el Ammonium Acryloyldimethyltaurate/Beheneth-25 Methacrylate Crosspolymer.

60 Se puede utilizar asimismo, a título de copolímero de AMPS[®] hidrofobado, los copolímeros de AMPS[®] no reticulados (Aristoflex[®] LNC o SNC) que son asimismo eficaces en términos de estabilización de las emulsiones. No obstante, las texturas obtenidas entonces son menos originales, en particular desde el punto de vista del efecto de transformación en agua.

65 En nomenclatura INCI, el Aristoflex[®] LNC es el Ammonium Acryloyldimethyltaurate/Laureth-7 Methacrylate Copolymer.

En nomenclatura INCI, el Aristoflex[®] SNC es el Ammonium Acryloyldimethyltaurate/Steareth-8 Methacrylate Copolymer.

5 Entre los polímeros acrílicos susceptibles de ser asociados a una asociación de acuerdo con la invención se pueden citar asimismo los homo- o copolímeros acrílicos reticulados neutralizados.

c- Homo- o copolímeros acrílicos reticulados neutralizados

10 El papel principal de este polímero presente en la composición de la invención reside en la gelificación de la fase acuosa.

Todos los homo- o copolímeros acrílicos reticulados convienen a la presente invención por cuanto que se utilizan en forma por lo menos parcialmente neutralizada.

15 A título de estos polímeros acrílicos reticulados ya neutralizados antes de su utilización, o no, se cita por ejemplo:

- el Cosmedia SP[®] o poliacrilato de sodio reticulado que contiene 90% de materia seca y 10% de agua, el Cosmedia SPL[®] o poliacrilato de sodio en emulsión inversa que contiene aproximadamente 60% de materia activa seca, un aceite (polideceno hidrogenado) y un tensoactivo (PPG-5 Laureth-5), ambos vendidos por la compañía Cognis,

- los carbopoles,

25 - los poliacrilatos de sodio reticulados parcialmente neutralizados que se encuentran en forma de una emulsión inversa que comprende por lo menos un aceite polar, por ejemplo el vendido con la denominación Luvigel[®] EM vendido por la compañía BASF, y

- sus mezclas.

30 Un polímero de ácido acrílico reticulado de acuerdo con la presente invención, no previamente neutralizado, puede ser neutralizado mediante cualquier medio apropiado y en particular mediante adición de sosa. Se obtienen así unos poliacrilatos de sodio. Los poliacrilatos de potasio convienen asimismo a la presente invención.

35 En realidad, la neutralización se puede efectuar previamente a la utilización en la composición de la invención si el polímero en cuestión se vende en forma no neutralizada. Ahora bien, para ciertos de ellos, la neutralización es inherente a la materia prima. Es el caso en particular del Luvigel[®] EM y de los productos denominados Cosmedia[®] SP y SPL que ya están parcialmente neutralizados.

40 La etapa de neutralización, por ejemplo por los contra-iones de sodio o de potasio, es necesaria para conferir a los polímeros ácidos reticulados sus propiedades de gelificación y por lo tanto de estabilización de la composición. Dichos polímeros acrílicos reticulados se convierten en polímeros de acrilatos correspondientes durante esta etapa de neutralización. Los monómeros acrílicos del polímero acrílico reticulado según la invención pueden ser neutralizados a razón de 5 a 80%.

45 Según un modo de realización particular de la invención, el polímero acrílico reticulado según la invención puede comprender unos monómeros iónicos. A título de monómeros iónicos, se pueden utilizar acrilamida, metacrilamida, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilcarpolactamo y ésteres hidroxialquilo de ácidos carboxílicos tales como hidroxietilacrilatos. Como monómero iónico se citan en particular los ácidos carboxílicos de C₃-C₅ insaturados. Sin embargo, se privilegia en el marco de la presente invención los polímeros acrílicos reticulados que comprenden más de 90% de monómeros de ácido acrílico, incluso que no comprenden ningún monómero no iónico.

50 Según un modo de realización particular, el homo- o copolímero de ácido acrílico reticulado se puede encontrar en forma de una emulsión de agua en aceite, denominada emulsión inversa. Esta emulsión inversa puede, por ejemplo, ser obtenida por polimerización en emulsión inversa.

55 Según un modo de realización particular de la invención, el polímero gelificante utilizado es un poliacrilato de sodio reticulado parcialmente neutralizado que se encuentra en forma de una emulsión inversa que comprende por lo menos un aceite polar. Entre los aceites se pueden citar los ésteres de ácidos grasos. Unos ejemplos de estos ésteres de ácidos grasos son unos ésteres isopropílicos de ácidos grasos, tales como el palmitato de isopropilo o el miristato de isopropilo, o unos poliglicéridos de ácidos grasos, en particular de mezclas de ácidos grasos que comprenden por lo menos 50% de ácidos cáprico y/o caprílico. Dichas emulsiones de agua en aceite se describen en el documento US nº 6.197.283, que se incorpora en la presente solicitud por referencia.

65 Según este modo de realización, la fase oleosa puede estar constituida por uno o varios ésteres de ácidos grasos, por uno o varios poliglicéridos de ácido graso a base de una mezcla de poliglicéridos, que contiene unos diglicéridos

y unos triglicéridos, con unas mezclas de ácidos grasos, que contienen ácido caprílico y/o ácido cáprico, preferentemente a razón de por lo menos 50% en peso con respecto al peso total de ácidos grasos.

5 Según un modo de realización de la invención, el contenido en aceite de la emulsión inversa está comprendido entre 15 y 70% en peso, en particular entre 20 y 35% en peso con respecto al peso total de la emulsión inversa.

Para ello, se cita en particular el Luvigel® EM, cuya fase oleosa comprende 26% de fase de aceite constituida por triglicéridos de C₈-C₁₀, a saber, cuyos ácidos grasos son una mezcla de ácido cáprico y caprílico.

10 Por otra parte, la emulsión agua en aceite puede contener de 0,25 a 7% en peso, preferentemente de 0,5 a 5% en peso, de un agente tensoactivo.

15 El polímero acrílico reticulado por lo menos parcialmente neutralizado puede estar presente en la emulsión inversa en una cantidad comprendida entre 20% y 70% en peso, en particular entre 20 y 65% en peso, por ejemplo entre 20 y 62% en peso con respecto al peso total de la emulsión inversa.

20 En particular, según un modo de realización, el polímero acrílico reticulado puede estar presente en la emulsión inversa en un contenido comprendido entre 20 y 30% en peso con respecto al peso total de la emulsión inversa. Según todavía otro modo de realización, el polímero acrílico reticulado puede estar presente en la emulsión inversa en un contenido comprendido entre 50 y 62% en peso con respecto al peso total de la composición.

Los polímeros según la invención pueden estar constituidos

- 25 a) por 35 a 100% en peso de monómeros iónicos, siendo los monómeros iónicos neutralizados al 5-80%,
 b) por 0 a 65% en peso de monómeros no iónicos,
 c) por 0,3 a 1% molar, con respecto a a) y b), de por lo menos un monómero por lo menos bifuncional.

30 En la formulación de agua en aceite de dicho polímero, la fase oleosa puede entonces estar constituida por uno o varios ésteres de ácido graso tales como los descritos anteriormente.

La reticulación del ácido acrílico se puede obtener según cualquier método conocido por el experto en la materia, en particular según la descripción del documento US nº 6.197.283 o según la descripción del documento US nº 6.444.785 que menciona los agentes de reticulación que se pueden utilizar.

35 Entre ellos, se citan los compuestos que comprenden una insaturación soluble en agua o en aceite. Dichos agentes de reticulación son en particular la metilbisacrilamida, la divinilpirrolidona, el alquil(met)acrilato, la trialilamina, los diacrilatos de etilenglicol (hasta 50 OE), los ésteres (met)acrílicos con alcoholes di-o polihídricos tales como el triacrilato de timetilopropano o el tetraacrilato de pentaeritritol.

40 Según un modo de realización, el agente de reticulación es soluble en agua.

Según otro modo de realización, el agente de reticulación es la trialilamina.

45 La preparación de emulsiones W/O que comprenden un polímero según la presente invención se puede efectuar según las enseñanzas del documento US nº 6.444.785, incorporado en la presente memoria por referencia. Este procedimiento tiene por objetivo rebajar el contenido en monómeros restantes mediante post-tratamiento con un sistema de iniciador redox. Según este procedimiento, se efectúa el post-tratamiento de la emulsión W/O mediante la adición de iniciador redox que comprende esencialmente

50 a) 0,001 a 5% en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros utilizada para la preparación del polímero

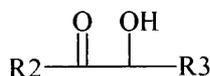
a1) de un agente de oxidación R¹OOH,

en la que R¹ designa el hidrógeno, un grupo alquilo de C₁ a C₈ o un grupo arilo de C₆ a C₁₂, y/o

55 a2) de un compuesto que libera peróxido de hidrógeno en medio acuoso, y

b) 0,005 a 5% en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros utilizada para la preparación del polímero,

60 b1) de un compuesto de α-hidroxicarbonilo



en la que los grupos tienen, independientemente entre sí, el siguiente significado:

R2 es hidrógeno, un grupo alquilo de C₁-C₁₂, que contiene eventualmente unos grupos funcionales y/o puede comprender unas insaturaciones olefinicas,

R3 es hidrógeno, OH, un grupo alquilo de C₁-C₁₂, que contiene eventualmente unos grupos funcionales y/o puede comprender unas insaturaciones olefinicas,

mientras que R2 y R3 pueden formar una estructura cíclica, que puede contener un heteroátomo y/o unos grupos funcionales, y/o puede comprender unas insaturaciones olefinicas,

y/o

b2) de un compuesto que libera dicho compuesto de α -hidroxicarbonilo en medio acuoso, y

c) unas cantidades catalíticas de un ión metálico plurivalente que se puede presentar en varios estados de valencia.

* Polisacáridos modificados hidrófobos

Mediante la expresión "polisacárido modificado hidrófobo" según la invención, se entiende en particular un polisacárido modificado por unas cadenas hidrófobas, en particular modificado mediante el injerto de cadenas hidrófobas en el esqueleto hidrófilo de dicho polisacárido.

Por el término "polisacárido" según la invención, se entiende en particular las inulinas, las celulosas y sus derivados (metilcelulosas, hidroxialquilcelulosas, hidroxietilcelulosas, hidroxipropilcelulosas, etilhidroxietilcelulosas, carboximetilcelulosas), los almidones, los agares, y sus mezclas.

Preferentemente, se utilizarán las inulinas, las celulosas y sus derivados, y sus mezclas. Una composición de la invención puede comprender así un polisacárido modificado hidrófobo seleccionado de entre las inulinas, las celulosas y sus derivados, los almidones, los agares, y sus mezclas.

Preferentemente, se utilizarán las inulinas, las celulosas y sus derivados, y sus mezclas. Una composición de la invención puede así comprender un polisacárido modificado hidrófobo seleccionado de entre las inulinas, las celulosas y sus derivados, los almidones, los agares, y sus mezclas.

Inulinas modificadas hidrófobas

Según un primer modo de realización, el polisacárido utilizado en la presente invención se selecciona de entre los fructanos, en particular las inulinas.

Los fructanos o fructosanos son unos oligosacáridos o unos polisacáridos que comprenden una cadena de unidades anhidrofructosa eventualmente asociada a varios residuos sacarídicos diferentes de la fructosa. Los fructanos pueden ser lineales o ramificados. Los fructanos pueden ser unos productos obtenidos directamente a partir de una fuente vegetal o microbiana, o bien unos productos cuya longitud de cadena ha sido modificada (aumentada o reducida) por fraccionamiento, síntesis o hidrólisis en particular enzimática. Los fructanos tienen generalmente un grado de polimerización de 2 a aproximadamente 1.000 y preferentemente de 2 a aproximadamente 60.

Se distinguen 3 grupos de fructanos. El primer grupo corresponde a productos cuyas unidades de fructosa están en su mayoría unidas por unos enlaces β -2-1. Son unos fructanos esencialmente lineales tales como las inulinas.

El segundo grupo corresponde asimismo a fructosas lineales pero las unidades de fructosa están esencialmente unidas por unos enlaces β -2-6. Estos productos son unos levanos.

El tercer grupo corresponde a fructanos mixtos, es decir que tienen unas cadenas β -2-6 y β -2-1. Son unos fructanos esencialmente ramificados tales como los graminanos.

Los fructanos utilizados en las composiciones según la invención son las inulinas. La inulina se puede obtener por ejemplo a partir de achicoria, de dalia o de patata. Preferentemente, la inulina utilizada en la composición según la invención se obtiene por ejemplo a partir de achicoria.

Los polisacáridos, en particular las inulinas, utilizados en las composiciones según la invención son modificados hidrófobos. En particular, se obtienen mediante el injerto de cadenas hidrófobas en el esqueleto hidrófilo del fructano.

Las cadenas hidrófobas susceptibles de ser injertadas en la cadena principal del fructano pueden en particular ser unas cadenas hidrocarbonadas lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas, que tienen de 1 a 50 átomos de

carbono, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, alcoileno; unos grupos divalentes cicloalifáticos o unas cadenas organopolisiloxanos. Estas cadenas hidrocarbonadas u organopolisiloxanos pueden comprender en particular una o varias funciones éster, amida, uretano, carbamato, tiocarbamato, urea, tio-urea y/o sulfonamida tales como en particular metilendiciclohexilo e isoforona; o unos grupos divalentes aromáticos tales como fenileno.

5 Una composición de la invención puede comprender así como polisacárido modificado hidrófobo una inulina modificada por unas cadenas hidrófobas lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas, que tienen de 1 a 50 átomos de carbono, tales como los grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, alcoileno; unos grupos divalentes cicloalifáticos o unas cadenas organopolisiloxanos que comprenden una o varias funciones éster, amida, uretano, carbamato, tiocarbamato, urea, tio-urea y/o sulfonamida tales como en particular metilendiciclohexilo e isoforona; o unos grupos divalentes aromáticos tales como fenileno.

En particular, la inulina se obtiene a partir de achicoria.

15 En particular, el polisacárido, en particular inulina, presenta un grado de polimerización de 2 a aproximadamente 1.000 y preferentemente de 2 a aproximadamente 60, y un grado de sustitución inferior a 2 en base a una unidad de fructosa.

20 Según un modo preferido de realización, las cadenas hidrófobas presentan por lo menos un grupo alquilo carbamato de fórmula R-NH-CO- en la que R es un grupo alquilo de 1 a 22 átomos de carbono.

Según un modo más preferido de realización, las cadenas hidrófobas son unos grupos laurilo-carbamato.

25 En particular, a título ilustrativo y no limitativo de las inulinas modificadas hidrófobas que se pueden utilizar en las composiciones según la invención, se puede citar la estearoil-inulina tal como las vendidas con las denominaciones Lifidrem INST por la compañía Engelhard y Rheopearl INS por la compañía Ciba; la palmitoil-inulina; la undecilenoil-inulina tal como las vendidas con las denominaciones Lifidrem INUK y Lifidrem INUM por la compañía Engelhard; y la inulina lauril-carbamato tal como la vendida con la denominación INUTEC SP1 1 por la compañía ORAFI.

30 En particular, el polisacárido modificado hidrófobo es una inulina injertada lauril-carbamato, que procede en particular de la reacción de isocianato de laurilo en una inulina, en particular que procede de la achicoria. A título de ejemplo de estos compuestos, se puede citar en particular el producto vendido con la denominación INUTEC SP1 por la compañía ORAFI.

35 Derivados de celulosa modificados hidrófobos

Según otro modo de realización de la invención, el polisacárido modificado hidrófobo es una hidroxialquil-celulosa (C1-C3) modificada por unas cadenas hidrófobas, en particular unos grupos hidrófobos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono.

40 Los derivados de celulosa modificados hidrófobos según la invención son sustituidos por una o varias cadena(s) hidrocarbonada(s) de C₈-C₃₀ lineales, ramificadas o cíclicas, saturadas o insaturadas, alifáticas o aromáticas.

45 Según un modo de realización, el o los sustituyentes hidrófobos utilizados son unos grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo de C₈-C₃₀, preferentemente de C₁₀-C₂₂.

Preferentemente, el o los sustituyentes hidrófobos según la presente invención son unas cadenas alquilo saturadas de C₁₀-C₂₂, preferentemente de C₁₆-C₂₀, tales como unos grupos cetilo (C₁₆), estearilo (C₁₈) y behenilo (C₂₀).

50 Según un modo de realización preferido, el o los sustituyentes hidrófobos según la presente invención son unos grupos cetilo.

55 Estos derivados de celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s) según la invención, presentan una viscosidad comprendida preferentemente entre 100 y 100.000 mPa.s, y preferentemente entre 200 y 20.000 mPa.s, medida a 25°C en una disolución al 1% en peso de polímero en agua, siendo esta viscosidad determinada de manera convencional con la ayuda de un viscosímetro de tipo Brookfield LVT a 6 rpm con el móvil nº 3.

60 Entre los derivados de celulosa con sustituyente(s) hidrófobo(s) que se pueden utilizar en las composiciones de la invención, se puede citar, preferentemente, las cetil-hidroxiethylcelulosas comercializadas con las denominaciones Natrosol Plus Grade 330 CS y Polysurf 67 CS (INCI: Cetyl hydroxyethylcellulose) por la compañía Aqualon/Hercules.

* Ésteres de ácido graso y de polioles

65 Mediante la expresión "ésteres de ácido graso y de polioles" según la invención, se entienden unos ésteres de ácido graso (o polímeros de ácido graso) y de polirol en los que el ácido graso comprende una cadena alquilo de C₆-C₂₂, preferentemente de C₁₆-C₂₀, y el polirol se selecciona de entre el glicerol, un poliglicerol, el sorbitán, y sus mezclas. El

ácido graso puede asimismo estar en forma polimérica, tal como es el caso del ácido polihidroxiesteárico (polímero del ácido 12-hidroxiesteárico).

5 Según un modo particular, el éster de ácido graso y de poliol es un éster de ácido graso de C_{16} - C_{20} y de gliceril y/o de sorbitán, y sus mezclas.

10 Como ejemplos de ácidos grasos con cadena lineal o ramificada de C_{16} - C_{20} , se puede citar el ácido esteárico, el ácido isoesteárico, el ácido láurico, el ácido mirístico, el ácido palmítico. Como ejemplo de polímero de ácido graso de C_{16} - C_{20} , se puede citar el ácido poli-12-hidroxiesteárico.

10 Preferentemente, se utilizará el ácido esteárico, isoesteárico, el ácido poli-12-hidroxiesteárico, y sus mezclas.

Por poligliceroles se entiende unos compuestos de fórmula:



15 en la que el grado de condensación n está comprendido entre 1 y 11, preferentemente entre 2 y 6 y aún más preferentemente entre 3 y 6.

20 Según un modo particular, el éster de ácido graso y de poliol contiene 2 a 10 moles (unidades) de polioles, preferentemente 2 a 4 moles de polioles, en particular 2 a 4 unidades de glicerol o una mezcla de poligliceroles (glicerol, di-, tri-, tetra-, penta-, oligogliceroles).

25 Todavía más preferentemente, el éster de ácido graso y de poliol contiene 4 moles (o unidades) de poliol, en particular 4 moles (o unidades) de glicerol.

30 Según un modo preferido, dicho éster de ácido graso y de poliol es además un éster de ácido graso, de diácido carboxílico que tiene de 2 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono, tales como el ácido acelaico, el ácido sebácico, el ácido dodecanodioico, y preferentemente el ácido sebácico (C_{10}), y de poliol.

35 A título de ejemplos de ésteres de ácido graso y de poliol que se pueden utilizar en la composición de la invención, se pueden citar los ésteres de ácido isoesteárico y de polioles, y sus mezclas, en particular los ésteres de ácido isoesteárico y de glicerol y/o de sorbitán, tales como por ejemplo el isoestearato de poliglicerol (4 moles) (nomenclatura INCI: Polyglyceryl-2 Isostearate) vendido con la denominación Isolan G134[®] por la compañía Goldschmidt, el diisoestearato poliglicerolado (3 moles) vendido con la denominación Lameform TGI[®] por la compañía Cognis; el diestearato poliglicerolado (2 moles) vendido con la denominación Emalex PGSA[®] por la compañía Nihon emulsion; el monoisoestearato poliglicerolado (10 moles) vendido con la denominación Nikkol decaglyn 1-IS por la compañía Nihon Surfactant (Nomenclatura INCI: Polyglyceryl-10 isostearate); le poli-gliceril-4 diisoestearato polihidroxiestearato sebacato, vendido con la denominación ISOLAN GPS por Goldschmidt; la mezcla de isoestearato de sorbitán y de isoestearato de glicerol, tal como el producto comercializado con la denominación Arlancel 986 por la compañía ICI, la mezcla de isoestearato de sorbitán y de isoestearato de poliglicerol (3 moles) comercializado con la denominación Arlancel 1690 por la compañía Unigema, y sus mezclas.

45 Como ésteres de ácido graso y de poliglicerol preferidos según la invención, se pueden citar en particular: el isoestearato poliglicerolado (4 moles) (nomenclatura INCI: Polyglyceryl-4 Isostearate) vendido con la denominación Isolan G134[®] por Goldschmidt, el poligliceril-4 diisoestearato polihidroxiestearato sebacato vendido con la denominación Isolan GPS[®] por Goldschmidt, la mezcla de isoestearato de sorbitán y de isoestearato de poliglicerol (3 moles) comercializada con la denominación Arlancel 1690[®] por la compañía Unigema, y sus mezclas.

50 Según un modo preferido de la invención, el éster de ácido graso y de poliol según la invención es un éster de ácido poli-12-hidroxiesteárico y de ácidos dicarboxílicos obtenidos mediante esterificación de una mezcla de poliglicerol con (i) un ácido polihidroxiesteárico, con 1 a 10, preferentemente 2 a 8, aún más preferentemente 2 a 5 unidades de poliglicerol (preferentemente 4 unidades); (ii) unos ácidos dicarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados que tienen de 2 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 14 átomos de carbono (preferentemente el ácido sebácico); y (iii) unos ácidos grasos saturados o insaturados, lineales o ramificados que tienen de 6 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 16 a 20 átomos de carbono (preferentemente el ácido isoesteárico).

60 Ventajosamente, el grado de esterificación de la mezcla de poliglicerol está comprendido entre 20 y 40%, preferentemente entre 40 y 70%.

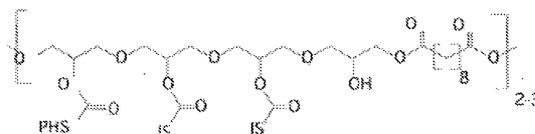
Dichos ésteres de ácido poli-12-hidroxiesteárico y de poliglicerol están descritos en la solicitud US 2005/0031580.

Según un modo preferido, el éster de ácido graso y de poliol es un éster de ácido poli-12-hidroxiesteárico y de

ácidos dicarboxílicos obtenidos mediante esterificación de una mezcla de poliglicerol con (i) un ácido polihidroxiesteárico, con 2 a 5 unidades de poliglicerol; (ii) unos ácidos dicarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados que tienen de 4 a 14 átomos de carbono y (iii) unos ácidos grasos saturados o insaturados, lineales o ramificados que tienen de 16 a 20 átomos de carbono.

Preferentemente, el éster de ácido graso y de polioliol es un éster de ácido polihidroxiesteárico y de ácidos dicarboxílicos obtenidos mediante esterificación de una mezcla de poliglicerol con (i) un ácido polihidroxiesteárico, con 2 a 5 unidades de poliglicerol (preferentemente 4 unidades); (ii) unos ácidos dicarboxílicos alifáticos, lineales o ramificados que tienen de 4 a 14 átomos de carbono (preferentemente el ácido sebácico) y (iii) unos ácidos grasos saturados o insaturados, lineales o ramificados que tienen de 16 a 20 átomos de carbono (preferentemente el ácido isoesteárico).

Como ejemplo preferido de éster de ácido polihidroxiesteárico y de poliglicerol, se puede citar el poligliceril-4-diisoestearato polihidroxiestearato sebacato de fórmula



en la que PHS designa el ácido polihidroxiesteárico e IS designa el ácido isoesteárico.

Dicho compuesto se prepara según la solicitud US 2005/0031580 y está comercializado con la denominación ISOLAN GPS® por la compañía GOLDSCHMIDT (DEGUSSA).

Según un modo de realización particular de la invención, una composición según la invención está desprovista de polímero de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico que comprende por lo menos un motivo hidrófobo.

Agentes activos cosméticos complementarios

Según un modo de realización ventajoso, la asociación según la invención se puede asociar a uno o varios agentes cosméticos complementarios.

Estos agentes activos podrán ser seleccionados de entre los agentes antiarrugas diferentes de la adenosina y del retinol, los filtros UV, las vitaminas en particular B3, B8, B12 y B9, los agentes hidratantes, los agentes descamantes, los agentes activos anti-edad, los agentes que mejoran la función de barrera, los agentes despigmentantes, los agentes antioxidantes, los agentes dermodescontractantes o agentes dermorelajantes, los agentes anti-glicación, los agentes que estimulan la síntesis de las macromoléculas dérmicas y/o epidérmicas y/o que impiden su degradación, los agentes que estimulan la proliferación de los fibroblastos o de los queratinocitos y/o la diferenciación de los queratinocitos, los agentes que favorecen la maduración de la envoltura córnea, los inhibidores de NO-sintasas, los antagonistas de los receptores periféricos de las benzodiazepinas (PBR), los agentes que aumentan la actividad de la glándula sebácea, los agentes que estimulan el metabolismo energético de las células y los agentes espesantes.

La composición según la invención podrá contener asimismo unos agentes activos para el cuidado o el tratamiento de las pieles grasas.

Según una variante particular de la invención, la asociación según la invención se realiza conjuntamente con por lo menos un agente activo seleccionado de entre los agentes activos antiarrugas diferentes de la adenosina, el retinol y sus derivados, los filtros UV, los agentes descamantes, los agentes antioxidantes, los agentes activos que estimulan la síntesis de los macromoleculares dérmicos y/o epidérmicos, los agentes dermodescontractantes, y sus mezclas.

Estos agentes activos complementarios podrán estar presentes en la composición en una cantidad comprendida entre 0,001 y 20% en peso, preferentemente entre 0,01 a 10% en peso, y más preferentemente entre 0,01 y 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

A título ilustrativo de los agentes activos antiedad, se pueden citar en particular el Pro-Xylane o unos extractos de *vigna aconitifolia* tales como los comercializados por la compañía Cognis con las referencias Vitoptine LS9529 y Vit-A-Like LS9737.

Otros agentes antiarrugas

Unos ejemplos de agentes activos antiarrugas adicionales que se pueden utilizar según la invención son: el ácido ascórbico y sus derivados, tales como el ascorbil-fosfato de magnesio y el glucósido de ascorbilo; el tocoferol y sus derivados, tales como el acetato de tocoferilo; el ácido nicotínico y sus precursores, tales como la nicotinamida; la

ubiquinona; el glutatión y sus precursores, tales como el ácido L-2-oxotiazolidin-4-carboxílico; los compuestos C-glicósidos y sus derivados, tales como los descritos en particular a continuación; los extractos de plantas y en particular los extractos de crista marina y de hoja de olivo, así como las proteínas vegetales y sus hidrolisados, tales como los hidrolisados de proteínas de arroz o de soja; los extractos de algas y en particular de laminarias; los extractos bacterianos; las sapogeninas, tales como la diosgenina y los extractos de dioscoreas, en particular de Wild Yam, que las contiene; los α -hidroxiácidos; los β -hidroxiácidos, tales como el ácido salicílico y el ácido n-octanoil-5-salicílico; los oligopéptidos y pseudodipéptidos y sus derivados acilados, en particular el ácido {2-[acetil-(3-trifluorometil-fenil)-amino]-3-metil-butirilamino}acético y los lipopéptidos comercializados por la compañía SEDERMA con las denominaciones comerciales Matrixyl 500 y Matrixyl 3000; el licopeno; las sales de manganeso y de magnesio, en particular los gluconatos; y sus mezclas.

Una composición de la invención puede utilizar en particular sodio hialuronato a título de agente antiarrugas.

El agente activo antiarrugas adicional puede representar por lo menos 0,05%, preferentemente por lo menos 0,5% y más preferentemente por lo menos 1% en peso con respecto al peso total de la composición.

Agentes hidratantes

Como agentes humectantes o hidratantes, se puede citar en particular la urea y sus derivados en particular Hydrovance[®] comercializado por National Starch, unos monosacáridos tales como la manosa, el ácido hialurónico, los AHA, los BHA, unos homopolímeros de ácido acrílico tales como Lipidure-HM[®] de NOF corporation, el beta-glucano y en particular el sodio carboximetil-beta-glucano de Mibelle-AG-Biochemistry; un polioxibutileno polioxietileno polioxipropileno glicerol tal como WILBRIDE S-753L[®] de NOF corporation, un aceite de rosa mosqueta comercializada por Nestlé; unas esferas de colágeno y de condroitina sulfato de origen marino (Ateocollagen) comercializadas por la compañía Engelhard Lyon con la denominación sphères de comblement marines; unas esferas de ácido hialurónico tales como las comercializadas por la compañía Engelhard Lyon.

Filtros UV

A título de filtros UV y de manera no limitativa, se pueden citar las familias siguientes:

los antranilatos, en particular el antranilato de metilo; las benzofenonas, en particular la benzofenona-1, la benzofenona-3, la benzofenona-5, la benzofenona-6, la benzofenona-8, la benzofenona-9, la benzofenona-12, y preferentemente la benzofenona-2 (Oxibenzona), o la benzofenona-4 (Uvinul MS40[®] disponible en B.A.S.F.); los bencilidenos-alcanforos, en particular el 3-bencilideno-alcanfor, el ácido bencilidenalcanforsulfónico, el benzalconiometosulfato de alcanfor, el poliacrilamidometilbencilideno de alcanfor, el ácido tereftalilideno di-alcanfor sulfónico, y preferentemente el 4-metilbencilideno de alcanfor (Eusolex 6300[®] disponible en Merck); los bencimidazoles, en particular el bencimidazilato (Neo Heliopan AP[®] disponible en Haarmann y Reimer), o el ácido fenilbencimidazol sulfónico (Eusolex 232[®] disponible en Merck); los benzotriazoles, en particular el drometrisol-trisiloxano, o el bis-benzotriazoliltetrametilbutilfenol de metileno (Tinosorb M[®] disponible en Ciba); los cinamatos, en particular el cinoxato, el DEA metoxicinamato, el metilcinamato de diisopropilo, el gliceril-etilhexanoato de dimetoxicinamato, el metoxicinamato de isopropilo, el cinamato de isoamilo, y preferentemente el etocrileno (Uvinul N35[®] disponible en B.A.S.F.), el octilmetoxicinamato (Parsol MCX[®] disponible en Hoffmann La Roche), o el octocrileno (Uvinul 539[®] disponible en B.A.S.F.); los dibenzoilmetanos, en particular el metoxidibenzoilmetano de butilo (Parsol 1789[®]); las imidazolinas, en particular la etilhexilo dimetoxibencilideno dioxoimidazolina; los PABA, en particular el etil dihidroxipropilo PABA, el etilhexildimetilo PABA, el glicerilo PABA, el PABA, el PEG-25 PABA, y preferentemente la dietilhexilbutamido-triazona (Uvasorb HEB[®] disponible en 3V Sigma), la etilhexiltriazona (Uvinul T150[®] disponible en B.A.S.F.), o el etilo PABA (benzoína); el Mexoryl[®]; los salicilatos, en particular el salicilato de dipropilenglicol, el salicilato de etilhexilo, el homosalato, o el TEA salicilato; las triazinas, en particular la anisotriazina (Tinosorb S[®] disponible en Ciba); el drometrisol trisiloxano, el óxido de zinc, el dióxido de titanio, el óxido de zinc, de hierro, de zirconio, de cerio revestidos o no.

Preferentemente, se utilizan los cinamatos, los salicilatos, y sus mezclas.

La cantidad de filtros depende de la utilización final deseada. Puede por ejemplo, estar comprendida entre 1 y 30% en peso y mejor entre 2 y 21% en peso con respecto al peso total de la composición que lo contiene.

Agentes descamantes

Como agentes descamantes preferidos, se podrán citar los beta-hidroxiácidos, en particular el ácido salicílico y sus derivados diferentes del ácido n-octanoil-5-salicílico; la urea; los ácidos glicólico, cítrico, láctico, tártrico, málico o mandélico; el ácido 4-(2-hidroxi-etil)piperazin-1-propanosulfónico (HEPES); el extracto de *Saphora japonica*; la miel; la N-acetil glucosamina; el metil-glicina-diacetato de sodio, los alfa-hidroxiácidos (AHA), los beta-hidroxi-ácidos (BHA), y sus mezclas.

Todavía más preferentemente, se utilizará con la asociación de la invención un agente descamante tal como el ácido

4-(2-hidroxietil)piperazin-1-propansulfónico (HEPES).

Así, una composición de acuerdo con la invención puede comprender un agente descamante en un contenido comprendido entre 0,001% y 10% en peso, preferentemente entre 0,01% y 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

Agentes despigmentantes

Como agentes despigmentantes", se pueden citar las ceramidas, la vitamina C y sus derivados y en particular la vit CG, CP y 3-O etil vitamina C, la alfa y la beta arbutina, el ácido ferúlico, el ácido kójico, el resorcinol y sus derivados, el D calcio panteteína sulfonato, el ácido lipoico, el ácido elágico, la vitamina B3, el feniletilresorcinol tal como Symwhite 377[®] de la compañía Symrise, agua de fruto de kiwi (*Actinidia chinensis*) comercializada por Gattefosse, un extracto de raíz de *Paeonia suffruticosa* tal como el comercializado por la compañía Ichimaru Pharcos con la denominación Botanpi Liquid B[®], un extracto de azúcar moreno (*Saccharum officinarum*), tal como el extracto de melaza comercializado por la compañía Taiyo Kagaku con la denominación Molasses Liquid, una mezcla de ácido undecilénico y fenilalanina undecilenoilo, tal como Sepiwhite MSH[®] de Seppic.

Agentes antioxidantes

Como agente antioxidante preferido, se puede citar más particularmente el tocoferol y sus ésteres, en particular el acetato de tocoferol; el EDTA, el ácido ascórbico y sus derivados, en particular el ascorbil magnesio fosfato y el ascorbil glucósido; los quelantes, tales como BHT, BHA, N,N'-bis(3,4,5-trimetoxibencil)etilendiamina y sus sales, y sus mezclas.

Más preferentemente, se utilizará el tocoferol y sus ésteres.

Así, una composición de acuerdo con la invención puede comprender un agente antioxidante en un contenido comprendido entre 0,001% y 10% y preferentemente entre 0,01% y 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

Agentes dermoralajantes o dermodescontractantes

Como agentes dermorelajantes preferidos, se puede citar muy particularmente el gluconato de manganeso, el wild yam, la crista marina, la glicina y la alverina.

Una composición de acuerdo con la invención puede comprender un agente dermorelajante en un contenido comprendido entre 0,001% y 5% y preferentemente entre 0,001% y 3% en peso con respecto al peso total de la composición.

Agentes activos que estimulan la síntesis de macromoléculas dérmicas y/o epidérmicas y/o que impiden su degradación

Como agentes activos preferidos que estimulan la síntesis de macromoléculas dérmicas y/o epidérmicas y/o que impiden su degradación, se pueden citar: los péptidos extraídos de vegetales, tales como el hidrolizado de soja comercializado por la compañía BASF Beauty Care Solutions con la denominación comercial Phytokine[®], el extracto de malta tal como el comercializado con la denominación Collalift[®] por la compañía Engelhard Lyon; los péptidos de arroz tal como el Nutriptide[®] de SILAB, o también un extracto de péptidos de arroz tal como la Colhibin[®] de Pentapharm, el metilsilanol manuronato tal como el Algisium C[®] comercializado por Exsymol; un extracto de *vaccinium myrtillus* tal como los descritos en la solicitud FR-A-2 814 950; el extracto de lupino comercializado por la compañía SILAB con la denominación comercial Structurine[®], y sus mezclas.

Una composición de acuerdo con la presente invención puede comprender un agente activo que estimula la síntesis de macromoléculas en un contenido comprendido entre 0,001% y 10% y preferentemente entre 0,01% y 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición según la invención podrá asimismo contener agua de Vichy, rica en minerales, por su acción fortificante, anti-radicalaria, y calmante.

Medio fisiológicamente aceptable

Una composición que contiene una asociación según la invención puede estar destinada a una aplicación cosmética o farmacéutica, particularmente dermatológica. Preferentemente, esta composición según la invención está destinada a una aplicación cosmética. Está formulada en un medio fisiológicamente aceptable.

El medio fisiológicamente aceptable es preferentemente un medio cosmética o dermatológicamente aceptable, es decir, sin olor, color o aspecto desagradable, y que no genera ningún picor, tirantez o enrojecimiento inaceptable

para el usuario.

Por medio fisiológicamente aceptable, se comprende un medio compatible con las materias queratínicas de seres humanos, en este caso la piel.

5 La composición según la invención se puede presentar en cualquier forma galénica utilizada normalmente en los campos cosméticos y dermatológicos.

10 Puede estar en particular en forma de una disolución acuosa, hidroalcohólica, eventualmente gelificada, de una dispersión de tipo loción eventualmente bifasada, de una emulsión de aceite en agua o de agua en aceite o múltiple, de un gel acuoso, de una dispersión de aceites en una fase acuosa, en particular con la ayuda de esférulas, pudiendo estas esférulas ser unas partículas poliméricas o mejor, unas vesículas lipídicas de tipo iónico y/o no iónico, o también en forma de un polvo, de un suero, de una pasta o de un bastoncillo flexible.

15 Así, la composición puede comprender todos los constituyentes utilizados habitualmente en la aplicación considerada.

20 Se puede citar en particular el agua, los disolventes, los aceites de origen mineral, animal y/o vegetal en particular tal como los detallados a continuación, las ceras tales como las descritas a continuación, en particular los pigmentos, las cargas, los tensoactivos, los gelificantes, y los conservantes.

Una composición de la invención puede ventajosamente presentar un tacto firme y compacto. Puede ser espesa en la aplicación y transformarse después, fundirse y liberar frescor.

25 Evidentemente, el experto en la materia seleccionará este o estos eventual(es) compuesto(s) complementario(s), y/o su cantidad, de tal manera que las propiedades ventajosas de los compuestos según la invención no sean, o no sean sustancialmente, alteradas por la adición considerada.

30 Las composiciones según la invención contienen ventajosamente por lo menos una fase grasa líquida.

Ventajosamente, las composiciones según la invención se pueden presentar en forma de emulsiones.

35 Las composiciones según la invención pueden ventajosamente presentarse en forma de una emulsión obtenida por dispersión de una fase acuosa en una fase grasa (W/O) o de una fase grasa en una fase acuosa (O/W), de consistencia líquida o semi-líquida de tipo leche, o de consistencia blanda, semi-sólida o sólida de tipo crema o gel, o también de emulsión múltiple (W/O/W o O/W/O). Estas composiciones se preparan según los métodos habituales.

40 Las composiciones de este tipo pueden tener la forma de un producto de cuidado o de maquillaje facial y/o del cuerpo, y estar acondicionadas por ejemplo en forma de crema en bote o de fluido en tubo o en frasco con bomba.

45 Las emulsiones contienen generalmente por lo menos un emulsionante seleccionado de entre los emulsionantes anfotéricos, aniónicos, catiónicos o no iónicos, utilizados solos o en mezcla. Los emulsionantes se seleccionan de manera apropiada según la emulsión a obtener (W/O o O/W). Las emulsiones están generalmente presentes en la composición en una proporción que puede estar comprendida entre 0,3 y 30% en peso, y preferentemente entre 0,5 y 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

50 Para las emulsiones O/W, se pueden citar por ejemplo como emulsionantes los tensoactivos no iónicos, y en particular los ésteres de polioles y de ácido graso con cadena saturada o insaturada que comprende por ejemplo de 8 a 24 átomos de carbono y mejor de 12 a 22 átomos de carbono, y sus derivados oxialquilénados, es decir que comprenden unas unidades oxietilenadas y/o oxipropilenadas, tales como los ésteres de glicerilo y de ácido graso de C₈-C₂₄, y sus derivados oxialquilénados; los ésteres de polietilenglicol y de ácido graso de C₈-C₂₄, y sus derivados oxialquilénados; los ésteres de sorbitol y de ácido graso de C₈-C₂₄ y sus derivados oxialquilénados; los ésteres de azúcar (sacarosa, glucosa, alquilglucosa) y de ácido graso de C₈-C₂₄ y sus derivados oxialquilénados; los éteres de alcoholes grasos; los éteres de azúcar y de alcoholes grasos de C₈-C₂₄, y sus mezclas.

55 Como ejemplos de aceites que se pueden utilizar en la composición según la invención, se pueden citar:

- los aceites hidrocarbonados de origen animal, tales como el perhidroescualeno,
- 60 - los aceites hidrocarbonados de origen vegetal, tales como los triglicéridos líquidos de ácidos grasos que comprenden de 4 a 10 átomos de carbono tales como los triglicéridos de los ácidos heptanoico u octanoico o también, por ejemplo, los aceites de girasol, de maíz, de soja, de calabaza, de pepitas de uva, de sésamo, de avellana, de albaricoque, de macadamia, de arara, de girasol, de ricino, de aguacate, los triglicéridos de los ácidos caprílico/cáprico tales como los vendidos por la compañía Stéarineries Dubois o los vendidos con las denominaciones Miglyol 810, 812 y 818 por la compañía Dynamit Nobel, el aceite de joboba, el aceite de manteca de karité,

- los ésteres y los éteres de síntesis, en particular de ácidos grasos, tales como los aceites de fórmulas R_1COOR_2 y R_1OR_2 en las que R_1 representa el resto de un ácido graso que comprende de 8 a 29 átomos de carbono, y R_2 representa una cadena hidrocarbonada, ramificada o no, que contiene de 3 a 30 átomos de carbono, tal como por ejemplo el aceite de purcelina, el isononanoato de isononilo, el miristato de isopropilo, el palmitato de etil-2-hexilo, el estearato de octil-2-dodecilo, el erucato de octil-2-dodecilo, el isoestearato de isoestearilo; los ésteres hidroxilados tales como el isoestearilo lactato, el octilhidroxiestearato, el hidroxiestearato de octildodecilo, el diisoestearil-malato, el citrato de triisocetilo, los heptanoatos, octanoatos, decanoatos de alcoholes grasos; los ésteres de poliol, tal como el dioctanoato de propilenglicol, el diheptanoato de pentaeritritilo y el diisononanoato de dietilenglicol; y los ésteres del pentaeritritol tal como el tetraisoestearato de pentaeritritilo,
- los hidrocarburos lineales o ramificados, de origen mineral o sintético, tales como los aceites de parafina, volátiles o no, y sus derivados, el isohexadecano, el isododecano, la vaselina, los polidecenos, el poliisobuteno hidrogenado tales como el aceite de Parléam[®],
- unos aceites esenciales naturales o sintéticos tales como, por ejemplo, los aceites de eucaliptos, de lavandin, de lavanda, de vetiver, de *litsea cubeba*, de limón, de sándalo, de romero, de camomila, de saborija, de nuez moscada, de canela, de hisopo, de alcaravea, de naranja, de geranio, de enebro y de bergamota,
- los alcoholes grasos que tienen de 8 a 26 átomos de carbono, tal como el alcohol cetílico, el alcohol estearílico, y sus mezclas (alcohol cetilestearílico), el octildodecanol, el 2-butiloctanol, el 2-hexildecanol, el 2-undecilpentadecanol, el alcohol oleico o el alcohol linoleico,
- los aceites fluorados parcialmente hidrocarbonados y/o siliconados tales como los descritos en el documento JP-A-2-295912,
- los aceites de silicona tales como los polimetilsiloxanos (PDMS) volátiles o no con cadena siliconada lineal o cíclica, líquidos o pastosos a temperatura ambiente, en particular los ciclopolidimetilsiloxanos (ciclometiconas) tales como el ciclohexasiloxano y el ciclopentasiloxano; los polidimetilsiloxanos que comprenden unos grupos alquilo, alcoxi o fenilo, colgante o en extremo de cadena siliconada, grupos que tienen de 2 a 24 átomos de carbono; las siliconas feniladas tales como las feniltrimeticonas, las fenildimeticonas, los feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, las difenildimeticonas, los difenilmetil-difeniltrisiloxanos, los 2-feniletiltrimetilsiloxisilicatos y los polimetilfenilsiloxanos, y
- sus mezclas.

Se entiende por "aceite hidrocarbonado" en la lista de los aceites citados anteriormente, cualquier aceite que comprende mayoritariamente unos átomos de carbono y de hidrógeno, y eventualmente unos grupos éster, éter, fluorado, ácido carboxílico y/o alcohol.

Los demás cuerpos grasos que pueden estar presentes en la fase oleosa son por ejemplo las ceras y los ácidos grasos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, tal como el ácido esteárico, el ácido láurico, el ácido plamítico y el ácido oleico.

A título de ceras que se pueden utilizar según la invención, se pueden citar las ceras de origen animal tales como la cera de abejas, el espermaceti, la cera de lanolina y los derivados de lanolina, las ceras vegetales tales como la cera de carnauba, de candelilla, de ouricury, del Japón, la manteca de cacao o las ceras de fibras de corcho o de caña de azúcar, las ceras minerales, por ejemplo de parafina, de vaselina, de lignita o las ceras microcristalinas o las ozoqueritas, las ceras sintéticas entre las cuales las ceras de polietileno, de politetrafluoretileno y las ceras obtenidas mediante síntesis de Fisher-Tropsch o también las ceras de silicona, los aceites hidrogenados concretos a 25°C tales como el aceite de ricino hidrogenado, el aceite de jobba hidrogenado, el aceite de palma hidrogenado, el sebo hidrogenado, el aceite de coco hidrogenado y los ésteres grasos concretos a 25°C tal como el estearato de alquilo de C_{20} - C_{40} vendido con la denominación comercial "KESTER WAX K82H" por la compañía KOSTER KEUNEN.

Estos cuerpos grasos se pueden seleccionar de manera variada por el experto en la materia con el fin de preparar una composición que tiene las propiedades, por ejemplo de consistencia o de textura, deseadas.

Las composiciones según la invención pueden comprender un aceite volátil.

Mediante la expresión "aceite volátil" se entiende, en el sentido de la invención, un aceite susceptible de evaporarse en contacto con las materias queratínicas en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica. El o los disolvent(s) orgánico(s) volátil(es) y los aceites volátiles de la invención son unos disolventes orgánicos y unos aceites cosméticos volátiles, líquidos a temperatura ambiente, que tienen una presión de vapor no nula, a temperatura ambiente y presión atmosférica, comprendida en particular entre 0,13 Pa y 40.000 Pa (10^{-3} a 300 mm de Hg), en particular entre 1,3 Pa y 13.000 Pa (0,01 a 100 mm de Hg), y más particularmente comprendida entre

1,3 Pa y 1.300 Pa (0,01 a 10 mm de Hg).

Se pueden citar como aceites volátiles, entre otros, las siliconas cíclicas o lineales que contienen de 2 a 6 átomos de silicio, tales como el ciclohexasiloxano, el dodecametilpentasiloxano, el decametiltetrasiloxano, el butiltrisiloxano y el etiltrisiloxano. Se pueden utilizar asimismo los hidrocarburos ramificados tales como, por ejemplo, el isododecano así como los perfluoroalcanos volátiles tales como el dodecafluoropentano y el tetradecafluorohexano, vendidos con las denominaciones de "PF 5050[®]" y "PF 5060[®]" por la compañía 3M, y los derivados de perfluoromorfolina, tales como la 4-trifluorometil-perfluoromorfolina vendida con la denominación "PF 5052[®]" por la compañía 3M.

La cantidad de fase oleosa presente en las composiciones según la invención puede estar comprendida por ejemplo entre 0,01 y 50% en peso y preferentemente entre 0,1 y 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición según la invención podrá contener asimismo unos elastómeros de silicona tales como los productos comercializados con las denominaciones "KSG" por la compañía Shin-Etsu, con las denominaciones "Trefil", "BY29" o "EPSX" por la compañía Dow Corning, o con las denominaciones "Gransil" por la compañía Grant Industries.

Las composiciones según la invención pueden comprender además por lo menos una materia colorante seleccionada, por ejemplo, de entre los pigmentos, los nácares, los colorantes, los materiales con efecto, y sus mezclas.

Estas materias colorantes pueden estar presentes en un contenido comprendido entre 0,01% y 50% en peso, preferentemente entre 0,01% y 30% con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones según la invención pueden comprender asimismo una carga en particular en un contenido comprendido entre 0,01% y 50% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente comprendido entre 0,01% y 30% en peso. Estas cargas pueden ser minerales u orgánicas de cualquier forma, plaquetarias, esféricas u oblongas, sea cual sea la forma cristalográfica (por ejemplo hoja, cúbica, hexagonal, ortorrómbica o amorfa). Se puede citar la sílice, el talco, la mica, el caolín, la lauroil-lisina, el almidón, el nitrato de boro, los polvos de PTFE, los polvos de PMMA, los polvos de resina de metil-silsesquioxano (tal como el Tospearl 145A de GE Silicone), las partículas hemisféricas huecas de resina de silicona (tales como las NLK 500, NLK 406 y NLK 510 de Takemoto Oil and Fat), el sulfato de bario, el carbonato de calcio precipitado, el carbonato y el hidrocarbonato de magnesio, la hidroxapatita, las microcápsulas de vidrio o de cerámica, los jabones metálicos derivados de ácidos orgánicos carboxílicos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo el estearato de zinc, de magnesio o de litio, el laurato de zinc, y el miristato de magnesio.

La composición según la invención puede contener además diversos adyuvantes utilizados habitualmente en el campo cosmético, tales como unos agentes quelantes; unos perfumes; y unos espesantes y gelificantes. Las cantidades de estos diferentes adyuvantes y su naturaleza se seleccionarán de manera que no perjudiquen las propiedades de la composición.

Los ejemplos y figuras siguientes sirven para ilustrar la invención sin presentar no obstante un carácter limitativo. Los compuestos se citan, según el caso, en nomenclatura química o en nomenclatura CTFA (International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook).

Ejemplo 1: Crema en forma de emulsión de aceite/agua

Esta composición está destinada en particular al cuidado facial y del cuello, y se puede aplicar a diario.

Fase acuosa A	
Agua	CSP 100
%	
Glicerina	5%
Adenosina	0,1%
Conservante	0,4%
Ácido etilen-diamina-tetraacético, sal disódica	0,3%
Hialuronato de sodio	0,1%
Poliacrilato de sodio reticulado	0,5%
Mono-di-palmito-estearato de sacarosa	1,5%
Polímero ácido acrílico/acrilato de alquilo reticulado	0,2%
<hr/>	
Fase grasa B:	
Manteca de karité	2%
Cuerpos grasos	2%
Filtros UV	15%
Ácido esteárico	1,2%

(continuación)

Poliacrilato de estearilo	2%
Fase C:	
Ciclohexasiloxano	5%
Polímero reticulado de dimeticona y de dimeticona/vinildimeticona	3%
Fase D:	
Cargas	1%
Fase E:	
Retinol*	0,07%
* expresado en materia activa	

Modo de realización:

- 5
- 1- calentar A y B separadamente a 80°C hasta la homogeneización completa,
 - 2- añadir A y B bajo turbina hacia 75°C,
 - 3- homogeneizar,
 - 4- enfriar hasta 40°C y añadir C bajo turbina,
 - 5- añadir D y después a 25°C añadir E.
- 10

Ejemplo 2: Crema en forma de emulsión de aceite/agua

Esta composición está destinada en particular al cuidado facial y del cuello, y se puede aplicar a diario.

15

Fase acuosa A:	
Agua	CSP 100%
Glicerina	7%
Hialuronato de sodio	0,08%
Adenosina	0,1%
Conservantes	0,9%
Copolímero AMPS [®] /metacrilato de estearilo etoxilado reticulado mediante trimetilolpropan-triacrilato	0,8%
Mono-di-palmito-estearato de sacarosa	1,5%
Copolímero de acrilatos	0,2%
Poliacrilato de sodio reticulado	0,8%
Disolvente	3%
Ácido hialurónico hidrolizado	0,08%
Fase grasa B:	
Manteca de karité	4%
Poliacrilato de estearilo	2%
Ácido esteárico	1,5%
Cera de abejas blanqueada	1%
Emolientes	10%
Fase C:	
ciclohexasiloxano	3,5%
Polímero reticulado de dimeticona y de dimeticona/vinildimeticona	5%
Fase D:	
Cargas	2%
Fase E:	
Retinil palmitato*	0,165%
Fase F:	
Agua de Vichy	3%
* expresado en materia activa	

Modo de realización:

- 20
- 1- calentar A y B separadamente a 80°C hasta la homogeneización completa,
 - 2- añadir A y B bajo turbina hacia 75°C,
 - 3- homogeneizar,
 - 4- enfriar hasta 40°C y añadir C bajo turbina,
 - 5- añadir D y después a 25°C añadir E y después F.

25 Ejemplo 3: Demostración de una sinergia de acción de la asociación del retinol con la adenosina

Los efectos de la asociación se evalúan frente a la diferenciación y a la proliferación epidérmica en el modelo de

epidermis reconstruido Realskin.

Protocolo

5 Las epidermis Realskin han sido incubadas en presencia o en ausencia de agentes activos a partir del D20:

- Retinol a 250 µM
- Adenosina a 10 µM
- Retinol a 250 µM + Adenosina a 10 µM

10 Las epidermis se analizan histológicamente y mediante inmunomarcado con filagrina (marcador de diferenciación epidérmica) a partir del D27.

15 La filagrina, marcador de diferenciación tardía, es un producto de degradación de la profilagrina, fosfoproteína de alto PM contenida en los gránulos de queratohialina. En el momento de la transformación del queratinocito en corneocito, los gránulos de queratohialina se desagregan, la profilagrina sufre una proteólisis secuencial que libera unos oligómeros y después unos monómeros de filagrina.

20 Los resultados se ilustran en la figura 1.

Demuestran un retraso de diferenciación sobre las pieles tratadas con retinol (-36%); aumento con la adenosina (+11%) y potencialización de los efectos del retinol con la asociación (-79%).

25 Este ensayo demuestra por lo tanto la actividad reforzada del retinol por la adenosina que resulta evidentemente de una sinergia en la medida en la que el efecto constatado es significativamente superior a la suma de los efectos respectivos del retinol y de la adenosina considerados separadamente entre sí.

Ejemplo 4: Demostración de la eficacia de una composición de acuerdo con la invención

30 Esta eficacia ha sido apreciada según dos metodologías, a saber un estudio cosmetoclínico y una caracterización mediante cromosfera.

1. La cosmetoclínica

35 La composición de acuerdo con la del ejemplo 1, pero exenta de EDTA, ha sido ensayada sobre 50 mujeres de origen caucásico de 45 a 65 años de edad, que tienen arrugas/arrugas pequeñas de pata de gallo, de la frente, del surco nasogénico, inter-ceño, ptosis de la parte baja de la cara y problemas de tonicidad cutánea.

40 La aplicación de la composición ha sido efectuada 1 vez al día durante 8 semanas.

Resultados: resultado clínico

45 El dermatólogo evaluó a T0, T28 y T56 días con la ayuda de los atlas que enseñan el estado de las arrugas consideradas a continuación, a diferentes etapas de envejecimiento cutáneo:

- las arrugas de la frente,
- las arrugas debajo del ojo,
- las arrugas del surco nasogénico,
- la ptosis de la parte baja de la cara, y
- 50 - las arrugas de pata de gallo (grado de inclusión > 3)

Los resultados de la evolución del estado de las arrugas consideradas en función del tiempo se reúnen en la tabla 1 siguiente.

55 Tabla 1

	T28 días/T0	T56 días/T0
Arrugas de la frente	-17% S*	-22% S
Arrugas debajo del ojo	-23% S	-35% S
Arrugas del surco nasogénico	-11% S	-29% S
Ptosis de la parte baja de la cara	-10% S	-18% S
Arrugas de pata de gallo	-15% S	-26% S
*S= significativo		

Estos resultados demuestran el efecto significativo del producto en la disminución de todos los parámetros

estudiados después de 28 días de uso diario. La eficacia se refuerza aún más después de 56 días.

2. Cromosfera

5 La cromosfera es una técnica que permite la adquisición de fotos en color calibradas utilizando una iluminación de tipo luz del día (D65), difusa, homogénea y reproducible. Asociada a una cámara Hitachi HVF22F y con una carta de colores, es la herramienta de referencia para la medición de color. Se describe en particular en el documento FR 2929 344.

- 10 Protocolo: fórmula ensayada: composición del ejemplo 1, exenta de EDTA
- Métodos: cromosfera (luz difusa)
- 15 Parámetros: sobre las imágenes de cromosfera (visibilidad): Perfiles Ra (Profundidad media del perfil con Visibility) perfiles Rz (profundidad máxima del perfil con Visibility) Histogramas: Histos (zona T_i-T₀ con Vistogrammes)
- Esquema experimental: Ninguna aleatorización T₀: 2 lados no tratados, T_{inm}: lado izquierdo no tratado (G)/lado derecho tratado (D) T_{2meses}: 2 lados tratados
- 20 Aplicación: diaria durante 2 meses
- Panel: 34 modelos de + de 55 años (media del panel: 66,4 ± 6,3 años)
- 25 Zona: Pata de gallo, inclusión con puntuación >3,3 en el atlas de las arrugas de la pata de gallo
- Tiempo: T₀, Y_{inm}, T_{2meses}

30 En lo que se refiere a los datos obtenidos gracias a los diferentes análisis, éstos muestran la repartición APARENTE de las arrugas (VISIBILIDAD de las arrugas). Los valores se calculan a partir de fotos en color 2D (.TIFF) adquiridas en luz difusa en unas condiciones calibradas y reproducibles (cromosfera tradicional).

35 La visibilidad de las arrugas ha sido evaluada en las fotos adquiridas en la cromosfera tradicional a partir del programa de análisis "Visibility".

40 El programa "Visibility" permite acceder, después de haber transformado la información color en niveles de grises, a los parámetros de rugosidad aparente media (Ra) y máxima (Rz) de 5 bandas paralelas verticales repartidas en el campo de la imagen, desde la esquina del ojo hacia la sien. Además de estos valores, se calculan asimismo las medias sobre el conjunto de las 5 bandas.

Los resultados se presentan en las tablas 2 y 3 siguientes:

Tabla 2: Efecto inmediato en la apariencia de las arrugas

VISIBILIDAD DE LAS ARRUGAS		T ₀	T _{1inm}	Efecto del tiempo	
Cromosfera	Ra	Tratado (D)	4,26 ± 0,99	3,79 ± 1,07	S
	Rz	Tratado (D)	30,76 ± 7,69	27,38 ± 8,69	S
	Histos	Tratado (D)	625 ± 1070*		S

45 * Histogramas directamente en las (T_{inm} - T₀), comparación con el valor de referencia 0
 T₀ = antes de la aplicación del producto
 T_{inm} = justo después de la aplicación del producto

50 En la zona tratada, la fórmula ensayada induce un efecto inmediato significativo en la visibilidad de las arrugas en cromosfera. Este efecto se mide en el relieve más profundo (Rz) y en el conjunto de los relieves analizados (Ra). Un efecto significativo se detecta asimismo en la diferencia de las áreas en histogramas comparada con el valor de referencia "0" (Histos), lo cual significa que las variaciones de niveles de grises alrededor del plano medio han disminuido entre T₀ y T_{inm}.

Tabla 3: Efecto a 2 meses de aplicación en la apariencia de las arrugas

VISIBILIDAD DE LAS ARRUGAS		T ₀	T _{2 meses}	Efecto del tiempo	
Cromasfera	Ra	Tratado (D y G)	4,30 ± 1,00	3,95 ± 1,05	S
	Rz	Tratado (D y G)	31,33 ± 7,97	29,09 ± 8,72	S
	Histos	Tratado (D y G)	502 ± 1603		S

T_{2meses} = después de la aplicación diaria del producto durante 2 meses

5 En lo que se refiere al efecto a largo plazo de la fórmula ensayada, una disminución significativa de la visibilidad de las arrugas se detecta en el parámetro de rugosidad máxima Rz, de rugosidad media Ra y de histogramas Histos entre T₀ y T_{2meses}.

Ejemplos 5 y 6: Influencia del polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s) sobre la eficacia antiarrugas de las composiciones

10 Los ejemplos siguientes de formulaciones de cremas en forma de emulsión O/W permiten comparar la influencia del polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s) sobre la eficacia antiarrugas de las composiciones.

Compuestos	Ejemplo 5 (Invención)	Ejemplo 6 (Comparativo)
Fase acuosa A:		
Agua	CSP 100%	CSP 100%
Glicerina	5%	5%
Adenosina***	0,1%	0,1%
Conservantes	0,65%	0,65%
Ácido etilen-diamina-tetraacético, sal sódica	0,3%	0,3%
Mono-di-palmito-estearato de sacarosa	1,5%	1,5%
Polímero ácido acrílico/acrilato de alquilo reticulado	0,2%	0,2%
Fase grasa B1:		
Cuerpos grasos	5%	5%
Filtros UV	15%	15%
Ácido esteárico	1,2%	1,2%
Caprilil-glicol	0,2%	0,2%
Poliacrilato de estearilo**	2%	-
Fase B2:		
Perfume	0,4%	0,4%
Fase C1:		
Ciclohexasiloxano	3%	3%
Hialuronato de sodio	0,1%	0,1%
Poliacrilato de sodio reticulado	0,5%	0,5%
Fase C2:		
Ciclohexasiloxano	2%	2%
Polímero reticulado de dimeticona y dimeticona/vinildimeticona	3%	3%
Fase D:		
Carga	1%	1%
Fase E:		
Retinol*	0,07%	0,07%
* Retinol 10 SU comercializado por BASF (expresado en materia activa)		
** Intelimer [®] IPA 13-1 de la compañía AIR PRODUCT and CHEMICALS		
*** Adenosina comercializada por PHARMA WALDHOF GmbH		

15 Modo de realización:

- 1- calentar A y B1 separadamente a 80°C hasta la homogeneización completa,
- 2- añadir A y B1 + B2 bajo turbina a aproximadamente 75°C,
- 3- homogeneizar, añadir C1 a 40°C bajo turbina,
- 4- y después C2 a 30°C,
- 5- añadir D y después a 25°C añadir E bajo inyección de nitrógeno.

Evaluación:

25 Las cremas obtenidas son evaluadas en un panel de 6 mujeres para sus efectos cosméticos inmediatos observados.

Al día J, una cantidad de 0,30 ml de la composición del ejemplo 5 según la invención se aplica sobre la mitad de la cara de cada una de las seis mujeres, en particular en la zona situada debajo del ojo.

30 Se realiza una fotografía justo después de la aplicación.

Al día siguiente (J + 1), una cantidad de 0,30 ml de la composición del ejemplo comparativo 6 se aplica sobre la

misma mitad de la cara que en el día J, para cada una de las seis mujeres.

Se realiza una fotografía justo después de la aplicación.

5 La aplicación de las composiciones en las mitades de las caras se aleatoriza: dicho de otra manera, para la primera persona, la mitad de la cara seleccionada es la mitad derecha de la cara, para la segunda persona, la mitad de la cara seleccionada es la mitad izquierda de la cara, etc.

10 Se comparan las fotografías tomadas respectivamente después de la aplicación de la composición del ejemplo 5 y de la composición del ejemplo 6 sobre las mitades de las caras.

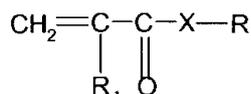
Resultados

15 A partir de los resultados del estudio, se observa, después de la aplicación de la crema del ejemplo 5 según la invención, una atenuación de las arrugas debajo del ojo. Éstas aparecen mucho menos pronunciadas. Dicha atenuación de las arrugas debajo del ojo no se observa después de la aplicación de la crema del ejemplo 6 que no forma parte de la invención.

20 Así, la presencia del polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s) permite reforzar significativamente la eficacia antiarrugas de las composiciones según la invención, frente a una composición que estaría desprovista de este polímero.

REIVINDICACIONES

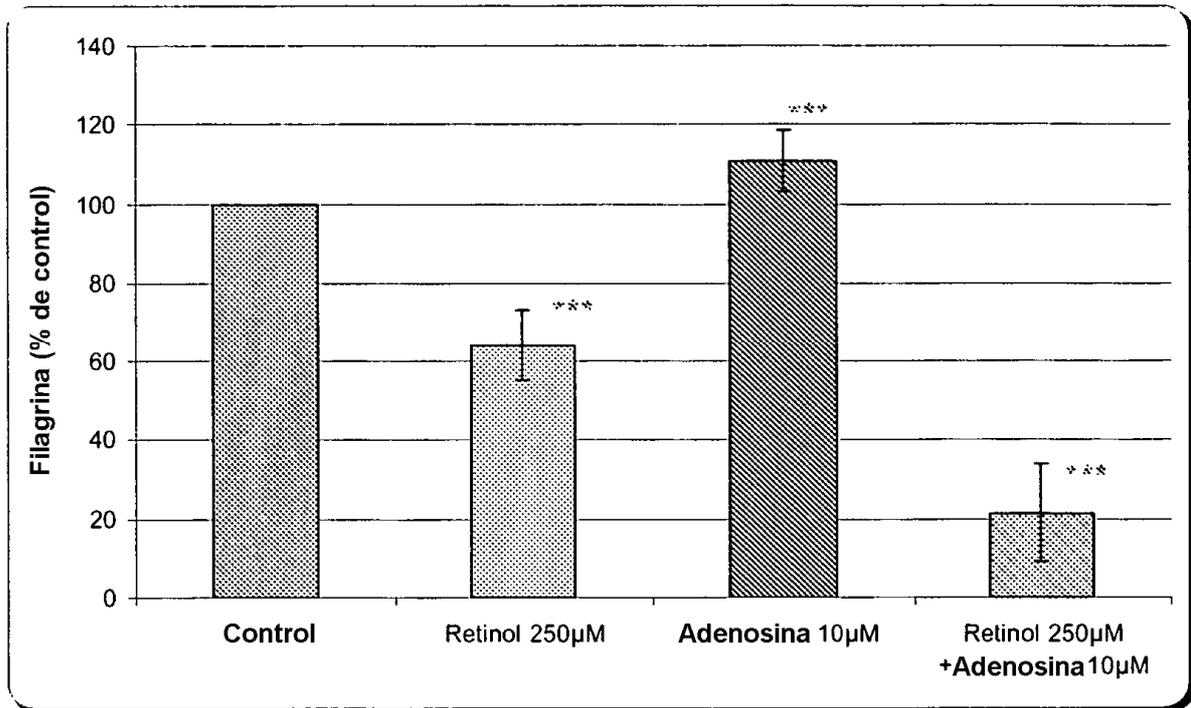
- 5 1. Composición cosmética o dermatológica, caracterizada porque comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, una asociación que contiene por lo menos un retinoide, un compuesto no fosfatado a base de adenosina y un polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s).
- 10 2. Composición según la reivindicación anterior, en la que dicho retinoide se selecciona de entre el retinol, el retinal, el ácido retinoico, un éster de retinol y de un ácido de C₂-C₂₀, tal como el propionato, el acetato, el linoleato o el palmitato de retinol.
- 15 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende de 0,005 a 5% en peso, preferentemente de 0,01 a 2% en peso, y en particular de 0,05 a 0,5% en peso de retinoide con respecto al peso total de la composición.
- 20 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el compuesto no fosfatado a base de adenosina es la adenosina.
- 25 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende de 0,0001 a 5% en peso, preferentemente de 0,001 a 1% en peso, y en particular de 0,01 a 0,5% en peso de compuesto no fosfatado a base de adenosina con respecto al peso total de la composición.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s) se selecciona de entre los homopolímeros que resultan de la polimerización de por lo menos un monómero con cadena lateral cristalizable seleccionados de entre los (met)acrilatos de alquilo saturados de C₁₀ a C₃₀, que puede estar representado por la fórmula siguiente:



- 30 en la que R₁ es H o CH₃, R representa un grupo alquilo de C₁₀ a C₃₀, y X representa O.
- 35 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s) se selecciona de entre los homopolímeros que resultan de la polimerización de un monómero con cadena cristalizable seleccionado de entre los acrilatos de alquilo de C₁₄-C₂₄ y los metacrilatos de alquilo de C₁₄-C₂₄.
- 40 8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s) se selecciona de entre el homopolímero de acrilato de estearilo y el homopolímero de acrilato de behenilo.
- 45 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende por lo menos 0,6% en peso, en particular por lo menos 1% en peso, más particularmente de 1 a 5%, en particular de 1 a 3% en peso de polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s) con respecto al peso total de la composición.
- 50 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende retinol o palmitato de retinol, en asociación con un compuesto no fosfatado a base de adenosina y un homopolímero de (met)acrilatos de alquilo de C₁₀-C₃₀, en particular el poliacrilato de estearilo.
- 55 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además por lo menos un polímero adicional seleccionado de entre los polímeros acrílicos, los polisacáridos modificados hidrófobos y los ésteres de ácido graso y de polioles.
- 60 12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende por lo menos un agente activo cosmético complementario seleccionado de entre unos agentes activos antiarrugas diferentes de la adenosina, el retinol y sus derivados, los filtros UV, los agentes descamantes, los agentes antioxidantes, los agentes hidratantes, los agentes activos que estimulan la síntesis de las macromoléculas dérmicas y/o epidérmicas, los agentes dermodescontractantes y sus mezclas.
13. Utilización cosmética de una asociación que comprende por lo menos un retinoide, un compuesto no fosfatado a base de adenosina y un polímero semicristalino con cadena(s) lateral(es) cristalizable(s) para prevenir y/o tratar los signos de envejecimiento cutáneo, y/o para prevenir y/o tratar la piel arrugada y/o la piel flácida.
14. Utilización según la reivindicación 13, para disminuir y/o borrar las imperfecciones cutáneas, en particular las

5 arrugas, en particular las arrugas embrionarias, profundas y/o reversibles, y más particularmente las arrugas dispuestas radialmente alrededor de la boca y/o de los ojos, en particular las arrugas de pata de gallo, las arrugas debajo del ojo y/o situadas a nivel de la frente, en particular la arruga denominada de león, situada a nivel de la gabela, en el espacio del entrecejo, y/o dispuestas horizontalmente en la frente, las arrugas del surco nasogeniano, y la ptosis de la parte baja de la cara, y/o para obtener una piel más lisa, más homogénea, más firme, tónica y elástica.

10 15. Procedimiento de tratamiento no terapéutico o cosmético de la piel, en particular humana, destinado a prevenir y/o tratar los signos cutáneos del envejecimiento, en particular las arrugas, que comprende la aplicación sobre la piel de una asociación y/o de una composición tales como las definidas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.



*** : $p < 0,001$ – Prueba estadística de Mann-Whitney

FIGURA 1