

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 328**

51 Int. Cl.:

A61K 8/86 (2006.01)
A61K 8/39 (2006.01)
A61Q 5/06 (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01)
A61K 8/87 (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2007 E 07290050 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 1810662**

54 Título: **Composición cosmética de fijación del cabello no detergente que comprende un polímero de fijación iónico y un éster de polietilenglicol y un ácido graso, proceso de fijación del cabello y sus usos**

30 Prioridad:

20.01.2006 FR 0600559

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

06.02.2015

73 Titular/es:

**L'OREAL (100.0%)
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**VRIGNAUD, SABINE y
BEBOT, CÉCILE**

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

Observaciones :

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

ES 2 528 328 T3

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

DESCRIPCIÓN

- Composición cosmética de fijación del cabello no detergente que comprende un polímero de fijación iónico y un éster de polietilenglicol y un ácido graso, proceso de fijación del cabello y sus usos
- 5 La presente invención se refiere a una composición cosmética no detergente y a un proceso de fijación de las fibras de queratina, preferentemente fibras de queratina humanas y en particular del cabello.
- 10 Las composiciones cosméticas para dar forma y/o mantener el peinado más habituales en el mercado de la cosmética son composiciones constituidas esencialmente de una solución frecuentemente alcohólica o hidroalcohólica y de uno o varios componentes, denominados componentes de fijación, que en general son resinas poliméricas cuya función es formar uniones entre los cabellos. Estos componentes de fijación a menudo se formulan en mezcla con diversos adyuvantes cosméticos.
- 15 Las composiciones también se pueden presentar en forma de geles.
- Las composiciones cosméticas se pueden envasar en un frasco o un tubo, en una botella con bomba, o en un recipiente de aerosol adecuado presurizado con un propulsor. El sistema de aerosol por tanto contiene por una parte una fase líquida (o líquido) y por otra un propulsor.
- 20 Una vez sobre los cabellos, la composición seca, que contiene los compuestos de fijación y un disolvente adecuado, permite la formación de las uniones necesarias para la fijación del cabello mediante los compuestos de fijación. Las uniones deben ser suficientemente rígidas para garantizar el mantenimiento del peinado, sin embargo también deben ser suficientemente débiles para que el usuario pueda deshacerlas durante el peinado o el cepillado del
- 25 cabello, sin perjudicar el cuero cabelludo ni dañar los cabellos.
- Las resinas formadoras de película convencionales usadas en general como agente de fijación en medio alcohólico presentan el inconveniente de conferir propiedades cosméticas mediocres a la composición para el peinado del
- 30 película no es muy satisfactoria.
- De manera general, los polímeros de fijación permiten fijar el peinado con la forma deseada. No obstante, durante el día, el peinado se ve sometido a diferentes deformaciones (paso de la mano por el cabello, uso de capucha, etc.) que poco a poco debilitan la película de polímero y reducen la duración del peinado.
- 35 De forma sorprendente y ventajosa, el solicitante ha descubierto que el uso de una combinación de al menos un polímero de fijación iónico específico y al menos un éster de polietilenglicol y un ácido graso específico permiten fijar el peinado de forma satisfactoria, y de esta forma dotarlo de una forma que dura mucho más tiempo que los
- 40 peinados formados por medio de una composición de fijación convencional.
- Estas composiciones también permiten conferir propiedades cosméticas satisfactorias a los cabellos.
- Otras características, aspectos, objetos y ventajas de la presente invención aparecerán más claramente tras la lectura de la descripción y los ejemplos siguientes.
- 45 La presente invención tiene por objeto una composición cosmética no detergente para el peinado de los cabellos que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un polímero de fijación iónico específico y al menos un éster de polietilenglicol y un ácido graso específico, tal como se define en la reivindicación 1.
- 50 La composición cosmética de acuerdo con la invención se puede presentar en forma de pulverizador, de espuma o de gel.
- Otro objeto de la presente invención consiste en un proceso para la formación o el mantenimiento del peinado en el que se aplica la composición cosmética de acuerdo con la invención.
- 55 Un tercer objeto de la invención se refiere a los usos de esta composición cosmética tal como una composición para el peinado para la fijación y el mantenimiento de los cabellos, en particular para conferir al peinado un buen aguante con el tiempo.

Las composiciones de acuerdo con la presente invención son composiciones no limpiadoras (no detergentes), preferentemente comprenden menos del 4 % en peso de tensioactivos detergentes y más en particular menos del 1 % en peso con respecto al peso total de la composición y aún más preferentemente no contienen tensioactivos detergentes.

5 Por "tensioactivo detergente" se entiende cualquier tensioactivo aniónico o no iónico, diferente de los ésteres de polietilenglicol y de un ácido graso de la invención.

10 El medio cosméticamente aceptable utilizado en las composiciones de acuerdo con la presente invención es un medio hidroalcohólico o alcohólico.

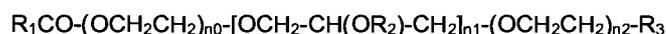
El alcohol utilizado en las composiciones de acuerdo con la presente invención es un alcohol monohídrico y/o un poliol. El alcohol monohídrico se selecciona preferentemente entre alcoholes inferiores C₁-C₄ tal como etanol, isopropanol, terc-butanol, n-butanol. El alcohol preferido en particular es el etanol.

15 Entre los polioles que se pueden utilizar en las composiciones de acuerdo con la presente invención, se pueden citar, por ejemplo, el propilenglicol, los polietilenglicoles, los éteres de polioles y sus mezclas.

20 La concentración de alcohol en las composiciones de acuerdo con la presente invención oscila entre el 0,1 y el 99 %, preferentemente entre el 0,5 y el 50 % y de manera más preferente entre el 1 y el 30 % en peso con respecto al peso total de la composición.

De manera particularmente preferida, la concentración de alcohol oscila entre el 2 y el 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

25 El éster de polietilenglicol y el ácido graso utilizado es un éster de polietilenglicol y un ácido graso particular de fórmula:



30 en la que:

- R₂ corresponde a hidrógeno o un grupo (CH₂CH₂O)_{n₃}COR₄
- n₁ es un número entero igual a 0;
- 35 n₂ representa un número entero de 2 a 300;
- n₃ representa un número entero de 1 a 300;
- n₀ es un número entero de 0 a 300,
- R₃ corresponde a un grupo hidroxilo o un grupo R₅COO,
- 40 R₁, R₄, R₅, independientemente entre sí, representan un grupo alquilo C₁₀-C₃₀ o alquileo C₁₀-C₃₀.

Como ejemplo, se utiliza el diestearato de polietilenglicol (150 OE).

45 La concentración de éster de polietilenglicol y de ácido graso oscila entre el 0,01 % y el 20 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 15 % en peso y de manera aún más particular entre el 1 y el 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.

Como ejemplos de polímeros aniónicos, se pueden mencionar polímeros que comprenden grupos derivados del ácido sulfónico y que presentan un peso molecular en peso comprendido entre 500 y 5.000.000.

50 Los polímeros de fijación aniónicos son polímeros que comprenden motivos sulfoisofalatos.

Se pueden utilizar polímeros con grupos sulfoisofalatos, tales como los polímeros AQ55 y AQ48 comercializados por EASTMAN.

55 De acuerdo con la invención, los polímeros aniónicos se seleccionan entre polímeros con grupos sulfoisofalatos.

Los polímeros de fijación anfóteros que se pueden utilizar de acuerdo con la invención se pueden seleccionar entre polímeros que comprenden motivos B y C repartidos estadísticamente en la cadena polimérica en donde B representa un motivo derivado de un monómero que tiene al menos un átomo de nitrógeno básico y C representa un

motivo derivado de un monómero ácido que comprende uno o varios grupos carboxílicos o sulfónicos, o B y C pueden representar grupos derivados de monómeros bipolares de carboxibetainas o de sulfobetainas; B y C también pueden representar una cadena polimérica catiónica que comprende grupos amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria, en la que al menos uno de los grupos amina comprende un grupo carboxílico o sulfónico
 5 conectado a través de un grupo hidrocarbonado, o B y C forman parte de una cadena de un polímero con el motivo etileno-dicarboxílico en el que uno de los grupos carboxílicos se ha hecho reaccionar con una poliamina que comprende uno o varios grupos amina primaria o secundaria.

Los polímeros anfóteros que responden a la definición proporcionada a continuación se seleccionan entre polímeros
 10 que comprenden motivos derivados de:

- a) al menos un monómero seleccionado entre acrilamidas o metacrilamidas sustituidas sobre el nitrógeno por un grupo alquilo,
- 15 b) al menos un comonómero ácido que contiene uno o varios grupos carboxílico reactivos, y
- c) al menos un comonómero básico tal como ésteres con sustituyentes amina primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria de los ácidos acrílico y metacrílico, y el producto de cuaternización del metacrilato de dimetilaminoetilo con el sulfato de dimetilo o de dietilo.

20 Las acrilamidas o metacrilamidas N-sustituidas más preferidas en particular de acuerdo con la invención son aquellas cuyos grupos alquilo contienen de 2 a 12 átomos de carbono y más en particular N-etilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-terc-octilacrilamida, N-octilacrilamida, N-decilacrilamida, N-dodecilacrilamida, así como sus metacrilamidas correspondientes.

25 Los comonómeros ácidos se seleccionan más en particular entre los ácidos acrílico, metacrílico, crotónico, itacónico, maleico, fumárico así como los monoésteres de alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono de los ácidos o anhídridos maleico o fumárico. Los comonómeros básicos preferidos son metacrilatos de aminoetilo, butilaminoetilo, N,N-dimetilaminoetilo, o N-terc-butilaminoetilo. En particular se utilizan los copolímeros cuya denominación CTFA
 30 (cuarta edición, 1991) es copolímero de octilacrilamida/acrilatos/metacrilato de butilaminoetilo, tales como los productos comercializados con el nombre AMPHOMER[®] o LOVOCRIL[®] 47 por NATIONAL STARCH.

Generalmente, el o los polímeros de fijación representan del 0,1 al 20 %, preferentemente del 1 al 15 % en peso del
 35 peso total de la composición.

De manera ventajosa, la composición de acuerdo con la presente solicitud también comprende al menos un agente
 espesante, iónico o no iónico, también denominados "agentes de ajuste de la reología".

40 Los agentes de ajuste de la reología se pueden seleccionar entre las amidas de ácidos grasos (dietanol- o monoetanolamida de copra, monoetanolamida de alquiléter del ácido oxietilencarboxílico). Estos agentes de ajuste de la reología preferentemente son poliméricos. Estos agentes poliméricos se pueden seleccionar en particular entre
 45 espesantes de celulosa (hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa), goma de guar y sus derivados (hidroxipropilguar), gomas microbianas (goma de xantano, goma de escleroglucano), homopolímeros o copolímeros reticulados del ácido acrílico o del ácido acrilamidopropanosulfónico, y polímeros espesantes de
 asociación como los que se describen a continuación. El agente polimérico se selecciona en particular entre
 homopolímeros o copolímeros reticulados del ácido acrílico o del ácido acrilamidopropanosulfónico, y
 preferentemente entre homopolímeros o copolímeros reticulados del ácido acrilamidopropanosulfónico.

La concentración de agentes espesantes puede oscilar entre el 0,01 y el 10 % aproximadamente, preferentemente
 50 entre el 0,1 y el 5 % e incluso más preferentemente entre el 0,3 y el 3 % en peso con respecto al peso total de la composición de acuerdo con la invención.

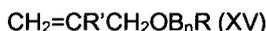
Los polímeros de asociación son polímeros hidrosolubles capaces, en un medio acuoso, de asociarse
 reversiblemente entre ellos o con otras moléculas.

55 Su estructura química comprende zonas hidrófilas, y zonas hidrófobas caracterizadas por al menos una cadena grasa.

Los polímeros de asociación pueden ser de tipo aniónico, catiónico, anfótero o no iónico.

Entre los polímeros de asociación de tipo aniónico, se pueden citar:

- (I) aquellos que llevan al menos un motivo hidrófilo, y al menos un motivo éter de alilo de cadena grasa, más en particular aquellos cuyo motivo hidrófilo está constituido por un monómero aniónico etilénicamente insaturado, más en particular por un ácido vinilcarboxílico y muy en particular por un ácido acrílico o un ácido metacrílico o sus mezclas, y cuyo motivo éter de alilo de cadena grasa corresponde al monómero de la fórmula (XV) siguiente:



- 10 en la que R' representa H o CH₃, B representa el radical etilenoxi, n es cero o representa un número entero que oscila entre 1 y 100, R representa un radical hidrocarbonado seleccionado entre los radicales alquilo, arilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilo, que comprende de 8 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 24, y más en particular de 12 a 18 átomos de carbono. Un motivo de fórmula (XV) más preferido en particular es un motivo en el
15 que R' representa H, n es igual a 10, y R representa un radical estearilo (C₁₈).

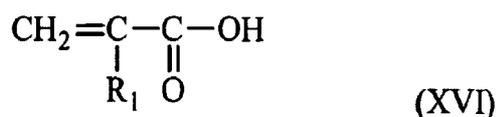
Los polímeros de asociación aniónicos de este tipo están descritos y se preparan de acuerdo con el proceso de polimerización en emulsión, en la patente EP-0216479.

- 20 Entre estos polímeros de asociación aniónicos de acuerdo con la invención se prefieren en particular los polímeros formados a partir del 20 al 60 % en peso de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, del 5 al 60 % en peso de (met)acrilatos de alquilos inferiores, del 2 al 50 % en peso de éter de alilo de cadena grasa de fórmula (XV), y del 0 al 1 % en peso de un agente de reticulación que es un monómero copolimerizable polietilénicamente insaturado muy conocido, como ftalato de dialilo, (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, dimetacrilato de (poli)etilenglicol, y metilen-bis-
25 acrilamida.

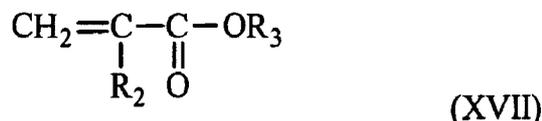
Entre estos últimos, se prefieren muy en particular los terpolímeros reticulados del ácido metacrílico, de acrilato de metilo, de polietilenglicol (10 OE), éter de alcohol estearílico (Steareth 10), en particular los comercializados por Allied Colloids con los nombres SALCARE SC80[®] y SALCARE SC90[®] que son emulsiones acuosas al 30 % de un
30 terpolímero reticulado del ácido metacrílico, de acrilato de etilo y de éter alílico de steareth-10 (40/50/10).

(II) los que comprenden al menos un motivo hidrófilo de tipo ácido carboxílico olefínico insaturado, y al menos un motivo hidrófobo de tipo éster de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado.

- 35 Preferentemente, estos polímeros se seleccionan entre aquellos cuyo motivo hidrófilo de tipo ácido carboxílico olefínico insaturado corresponden al monómero de la fórmula (XVI) siguiente:



- 40 en la que, R₁ representa H o CH₃ o C₂H₅, es decir, motivos ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido etacrílico, y en la que el motivo hidrófobo de tipo éster de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácido carboxílico insaturado corresponde al monómero de la fórmula (XVII) siguiente:



- 45 en la que, R₂ representa H o CH₃ o C₂H₅ (es decir, motivos acrilato, metacrilato o etacrilato) y preferentemente H (motivos acrilato) o CH₃ (motivos metacrilato), R₃ representa un radical alquilo C₁₀-C₃₀, y preferentemente C₁₂-C₂₂.

Los ésteres de alquilo (C₁₀-C₃₀) de ácidos carboxílicos insaturados de acuerdo con la invención incluyen, por ejemplo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de decilo, acrilato de isodecilo, acrilato de dodecilo, y los correspondientes metacrilatos, metacrilato de laurilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de decilo, metacrilato de isodecilo, y metacrilato de dodecilo.

Los polímeros aniónicos de este tipo están descritos, por ejemplo, y se preparan de acuerdo con las patentes Estados Unidos 3.915.921 y 4.509.949.

5 Entre estos tipos de polímeros de asociación aniónicos, se utilizarán más en particular polímeros formados a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

- (i) esencialmente ácido acrílico,
- (ii) un éster de fórmula (XVII) descrito anteriormente y en la que R_2 representa H o CH_3 , R_3 representa un radical alquilo que tiene de 12 a 22 átomos de carbono, y
- (iii) un agente de reticulación, que es un monómero copolimerizable polietilénicamente insaturado muy conocido, tal como ftalato de dialilo, (met)acrilato de alilo, divinilbenceno, (poli)etilenglicol, y metilen-bis-acrilamida.

Entre estos tipos de polímeros de asociación aniónicos, se utilizarán más en particular aquellos constituidos del 95 al 60 % en peso de ácido acrílico (motivo hidrófilo), del 4 al 40 % en peso de acrilato de alquilos C_{10} - C_{30} (motivo hidrófobo), y del 0 al 6 % en peso de monómero de reticulación polimerizable, o bien aquellos constituidos del 98 al 96 % en peso de ácido acrílico (motivo hidrófilo), del 1 al 4 % en peso de acrilato de alquilos C_{10} - C_{30} (motivo hidrófobo), y del 0,1 a 0,6 % en peso de monómero de reticulación polimerizable como los que se han descrito anteriormente.

Entre dichos polímeros anteriores, de acuerdo con la presente invención se prefieren muy en particular los productos comercializados por GOODRICH con los nombres comerciales PEMULEN TR1[®], PEMULEN TR2[®], CARBOPOL 1382[®], y aún más preferentemente PEMULEN TR1[®], y el producto comercializado por SEPPIC con el nombre COATEX SX[®].

(III) terpolímeros de anhídrido maleico/ α -olefina C_{30} - C_{38} /maleato de alquilo tal como el producto (copolímero de anhídrido maleico/ α -olefina C_{30} - C_{38} /maleato de isopropilo) comercializado con el nombre PERFORMA V 1608[®] por NEWPHASE TECHNOLOGIES.

(IV) terpolímeros acrílicos que comprenden:

- a) del 20 % al 70 % en peso aproximadamente de un ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica,
- b) del 20 al 80 % en peso aproximadamente de un monómero no tensioactivo con insaturación α,β -monoetilénica distinto de (a),
- c) del 0,5 al 60 % en peso de un monouretano no iónico que es el producto de reacción de un tensioactivo monohídrico con un monoisocianato con insaturación monoetilénica,
- d) tales como los descritos en la solicitud de patente EP-A-0173109 y más en particular el que se describe en el Ejemplo 3, en concreto, un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de metilo/dimetil metaisopropenil bencilisocianato de alcohol behenílico etoxilado (40 OE) en dispersión acuosa al 25 % en peso.

(V) copolímeros que comprenden entre sus monómeros un ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica y un éster de ácido carboxílico con insaturación α,β -monoetilénica y un alcohol graso oxialquilenado.

Preferentemente, estos compuestos también comprenden como monómero un éster de ácido carboxílico con una insaturación α,β -monoetilénica y un alcohol C_1 - C_4 .

Como ejemplo de este tipo de compuesto se puede mencionar ACULYN 22[®] comercializado por ROHM & HAAS, que es un terpolímero de ácido metacrílico/acrilato de etilo/metacrilato de estearilo oxialquilenado.

Entre los polímeros de asociación de tipo catiónico se pueden mencionar:

(I) los poliuretanos de asociación catiónicos cuya familia ha sido descrita por la solicitante en la solicitud de patente francesa N° 0009609; puede estar representada por la fórmula general (XVIII) siguiente:

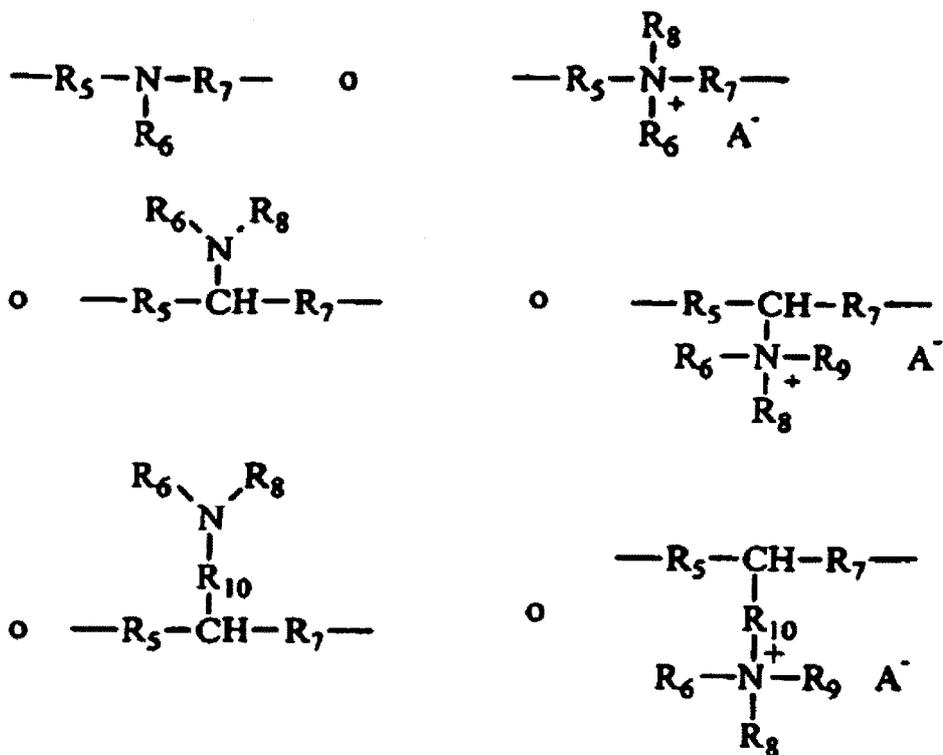


en la que:

R y R', que son idénticos o diferentes, representan un grupo hidrófobo o un átomo de hidrógeno;

X y X', que son idénticos o diferentes, representan un grupo que comprende una función amina que

- opcionalmente lleva un grupo hidrófobo, o de manera alternativa un grupo L";
 L, L' y L", que son idénticos o diferentes, representan un grupo derivado de un diisocianato;
 P y P', que son idénticos o diferentes, representan un grupo que comprende una función amina que
 opcionalmente lleva un grupo hidrófobo;
- 5 Y representa un grupo hidrófilo;
 r es un número entero entre 1 y 100, preferentemente entre 1 y 50 y en particular entre 1 y 25,
 n, m, y p son cada uno independientemente de 0 a 1000;
 la molécula que contiene al menos una función amina protonada o cuaternizada y al menos un grupo hidrófobo.
- 10 En una realización preferida de estos poliuretanos, los únicos grupos hidrófobos son los grupos R y R' en los extremos de cadena.
- Una familia preferida de poliuretanos de asociación catiónicos es la correspondiente a la fórmula (XVIII) descrita anteriormente y en la que:
- 15 R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrófobo,
 X y X' representan cada uno un grupo L",
 n y p son entre 1 y 1000 y
 L, L', L", P, P', Y y m tienen el significado indicado anteriormente.
- 20 Otra familia de poliuretanos de asociación catiónicos es la correspondiente a la fórmula (XVIII) anterior en la que:
- R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrófobo, X y X' representan cada uno un grupo L", n y p valen 0, y L, L', L", Y y m tienen el significado indicado anteriormente.
- 25 El hecho de que n y p valgan 0 significa que estos polímeros no comprenden motivos derivados de un monómero que contiene una función amina, incorporado al polímero durante la policondensación. Las funciones amina protonadas de estos poliuretanos son el resultado de la hidrólisis de funciones isocianato, en exceso, en el extremo de la cadena, seguido de la alquilación de funciones amina primaria formadas por agentes de alquilación que contienen un grupo hidrófobo, es decir, de compuestos de tipo RQ o R'Q, en las que R y R' son como se ha definido anteriormente y Q representa un grupo saliente tal como haluro, sulfato, etc.
- 30 Otra familia preferida adicional de poliuretanos de asociación catiónicos es aquella correspondiente a la fórmula (XVIII) anterior en la que:
- 35 R y R' representan ambos independientemente un grupo hidrófobo,
 X y X' representan ambos independientemente un grupo que comprende una amina cuaternaria,
 n y p valen cero, y
 L, L', Y y m tienen el significado indicado anteriormente.
- 40 El peso molecular promedio en número de los poliuretanos de asociación catiónicos preferentemente está comprendido entre 400 y 500.000, en particular entre 1000 y 400.000 y preferentemente entre 1000 y 300.000.
- 45 Por grupo hidrófobo se entiende un radical o polímero de cadena hidrocarbonada, saturada o insaturada, lineal o ramificada, que puede contener uno o varios heteroátomos tales como P, O, N, S, o un radical de cadena perfluorada o siliconada. Cuando representa un radical hidrocarbonado, el grupo hidrófobo comprende al menos 10 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 30 átomos de carbono, en particular de 12 a 30 átomos de carbono y más preferentemente de 18 a 30 átomos de carbono.
- 50 Preferentemente, el grupo hidrocarbonado procede de un compuesto monofuncional.
- Como ejemplo, el grupo hidrófobo se puede obtener de un alcohol graso tal como alcohol estearílico, alcohol dodecílico o alcohol decílico. También puede representar un polímero hidrocarbonado tal como por ejemplo polibutadieno.
- 55 Cuando X y/o X' representan un grupo que comprende una amina terciaria o cuaternaria, X y/o X' pueden representar una de las siguientes fórmulas:



en las que:

- 5 R_5 y R_7 tienen los mismos significados que R_2 definido anteriormente;
 R_6 , R_8 y R_9 tienen los mismos significados que R_1 y R_3 definidos anteriormente;
 R_{10} representa un grupo alquileo, lineal o ramificado, opcionalmente insaturado y que puede contener uno o más heteroátomos seleccionados entre N, O, S y P,
y A^- es un contraión fisiológicamente aceptable.
- 10 En cuanto al significado de Y, por grupo hidrófilo se entiende un grupo, polimérico o no, soluble en agua.
- Como ejemplo, se pueden mencionar, cuando no se trata de polímeros, el etilenglicol, dietilenglicol y polipropilenglicol.
- 15 De acuerdo con una realización preferida, cuando se trata de un polímero hidrófilo, se pueden mencionar a modo de ejemplo poliéteres, poliésteres sulfonados, poliamidas sulfonadas, o una mezcla de estos polímeros. En un ejemplo preferido el compuesto hidrófilo es un poliéter y en particular un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).
- 20 Los poliuretanos de asociación catiónicos de fórmula (XVIII) que se pueden utilizar de acuerdo con la invención se forman a partir de diisocianatos y de diferentes compuestos que poseen funciones con hidrógenos lábiles. Las funciones con hidrógenos lábiles pueden ser funciones alcohol, amina primaria o secundaria o tiol que, tras reaccionar con las funciones diisocianato, proporcionan respectivamente poliuretanos, poliureas y politiureas. El término "poliuretanos" utilizado de acuerdo con la presente invención engloba estos tres tipos de polímeros, es decir,
- 25 los poliuretanos propiamente dichos, las poliureas y las politiureas así como sus copolímeros.

Un primer tipo de compuestos implicados en la preparación del poliuretano de fórmula (XVIII) es un compuesto que comprende al menos un motivo con función amina. Este compuesto puede ser multifuncional, pero preferentemente el compuesto es difuncional, es decir, que de acuerdo con un modo de realización preferido, este compuesto

30 comprende dos átomos de hidrógeno lábiles contenidos, por ejemplo, en una función hidroxilo, amina primaria,

amina secundaria o tiol. Asimismo se puede utilizar una mezcla de compuestos multifuncionales y difuncionales en la que el porcentaje de compuestos multifuncionales es bajo.

Como se ha indicado anteriormente, este compuesto puede comprender más de un motivo con función amina. Se trata por tanto de un polímero que tiene una repetición del motivo con la función amina.

Este tipo de compuestos puede estar representado por una de las fórmulas siguientes:



en las que Z, P, P', n y p son como se ha definido anteriormente.

15 Como ejemplo de compuestos con función amina, se pueden mencionar la N-metildietanolamina, N-terc-butildietanolamina, y N-sulfoetildietanolamina.

El segundo compuesto implicado en la preparación del poliuretano de fórmula (XVIII) es un diisocianato correspondiente a la fórmula:



en la que R₄ se ha definido anteriormente.

25 Como ejemplo, se puede mencionar el metilendifenilisocianato, metilendiciclohexanodiisocianato, isoforonadiisocianato, toluenodiisocianato, naftalenodiisocianato, butanodiisocianato, y hexanodiisocianato.

Un tercer compuesto implicado en la preparación del poliuretano de fórmula (XVIII) es un compuesto hidrófobo destinado a formar los grupos hidrófobos terminales del polímero de fórmula (XVIII).

30 Este compuesto está constituido por un grupo hidrófobo y por una función con hidrógenos lábiles, por ejemplo, una función hidroxilo, una amina primaria o secundaria, o un tiol.

Como ejemplo, este compuesto puede ser un alcohol graso, tal como en particular alcohol estearílico, alcohol dodecílico, o alcohol decílico. Cuando este compuesto comprenda una cadena polimérica, se puede tratar, por ejemplo, de alfa-hidroxilo polibutadieno hidrogenado.

El grupo hidrófobo del poliuretano de fórmula (XVIII) también puede proceder de la reacción de cuaternización de la amina terciaria del compuesto que comprende al menos un motivo amina terciaria. Así, el grupo hidrófobo se introduce mediante el agente de cuaternización. Este agente de cuaternización es un compuesto de tipo RQ o R'Q, en las que R y R' son como se ha definido anteriormente y Q representa un grupo saliente tal como haluro, sulfato, etc.

45 El poliuretano de asociación catiónico además puede comprender una secuencia hidrófila. Esta secuencia es aportada por un cuarto tipo de compuesto implicado en la preparación del polímero. Este compuesto puede ser multifuncional. Preferentemente es difuncional. Asimismo se puede tener una mezcla en la que el porcentaje de compuesto multifuncional sea bajo.

Las funciones con hidrógenos lábiles son funciones alcohol, amina primaria o secundaria, o tiol. Este compuesto 50 puede ser un polímero terminado en los extremos de la cadena por una de las funciones con hidrógenos lábiles.

Como ejemplo, se pueden mencionar, cuando no se trate de polímeros, el etilenglicol, dietilenglicol y propilenglicol.

55 Cuando se trate de un polímero hidrófilo, a modo de ejemplo se pueden mencionar los poliéteres, los poliésteres sulfonados, las poliamidas sulfonadas, o una mezcla de estos polímeros. Preferentemente, el compuesto hidrófilo es un poliéter y en particular un poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno).

El grupo hidrófilo Y en la fórmula (XVIII) es opcional. De hecho, los motivos con función amina cuaternaria o protonada pueden ser suficientes para aportar la solubilidad o la dispersabilidad en agua necesarias para este tipo

de polímero en una solución acuosa.

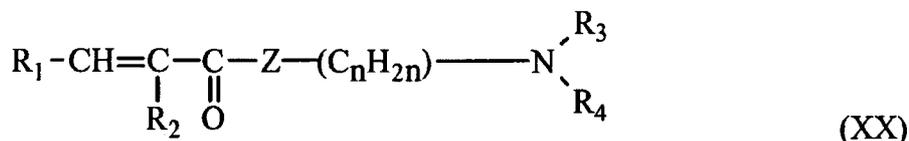
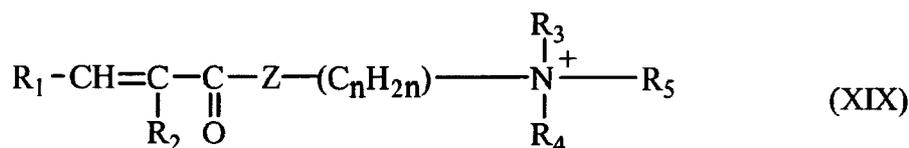
Aunque la presencia de un grupo hidrófilo Y es opcional, no obstante se prefieren poliuretanos de asociación catiónicos que comprendan un grupo de este tipo.

- 5 (I) derivados de celulosa cuaternizados y poliacrilatos que contienen grupos amino no cíclicos secundarios.
- Los derivados de celulosa cuaternizados son, en particular,
- 10 - celulosas cuaternizadas modificadas con grupos que comprenden al menos una cadena grasa tales como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo que comprenden al menos 8 átomos de carbono, o sus mezclas,
- hidroxietilcelulosas cuaternizadas modificadas con grupos que comprenden al menos una cadena grasa tales como grupos alquilo, arilalquilo o alquilarilo que comprenden al menos 8 átomos de carbono, o sus mezclas.
- 15 Los radicales alquilo contenidos en las celulosas o hidroxietilcelulosas cuaternizadas anteriores preferentemente comprenden de 8 a 30 átomos de carbono. Los radicales arilo preferentemente representan los grupos fenilo, bencilo, naftilo o antrilo.
- 20 Como ejemplos de alquilhidroxietilcelulosas cuaternizadas con cadenas grasas C₈-C₃₀ se pueden mencionar los productos QUATRISOFT LM 200[®], QUATRISOFT LM-X 529-18-A[®], QUATRISOFT LM-X 529-18B[®] (alquilo C₁₂) y QUATRISOFT LM-X 529-8[®] (alquilo C₁₈) comercializados por AMERCHOL y los productos CRODACEL QM[®], CRODACEL QL[®] (alquilo C₁₂) y CRODACEL QS[®] (alquilo C₁₈) comercializados por CRODA.
- 25 Los polímeros de asociación anfóteros se seleccionan preferentemente entre aquellos que comprenden al menos un motivo catiónico no cíclico. Aún más en particular, se prefieren aquellos preparados a partir o que comprenden del 1 al 20 % molar de monómero que comprende una cadena grasa, y preferentemente del 1,5 al 15 % molar y más en particular del 1,5 al 6 % molar, con respecto al número total de moles de monómeros.
- 30 Los polímeros de asociación anfóteros preferidos de acuerdo con la invención comprenden o se preparan mediante la copolimerización de:

1) al menos un monómero de la fórmula (XIX) o (XX):

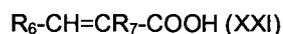
A⁻

35



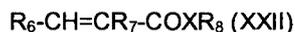
- 40 en las que, R₁ y R₂, que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, R₃, R₄ y R₅, que son idénticos o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono,
- Z representa un grupo NH o un átomo de oxígeno,
- n es un número entero de 2 a 5,
- 45 A⁻ es un anión derivado de un ácido orgánico o inorgánico, tal como un anión metosulfato o un haluro tal como cloruro o bromuro;

2) al menos un monómero de la fórmula (XXI):



en la que, R_6 y R_7 , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo; y

5 3) al menos un monómero de la fórmula (XXII):



10 en la que R_6 y R_7 , que son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un radical metilo, X significa un átomo de oxígeno o de nitrógeno, y R_8 representa un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono; al menos un monómero de la fórmula (XIX), (XX) o (XXII) con al menos una cadena grasa.

Los monómeros de fórmula (XIX) y (XX) de la presente invención se seleccionan preferentemente del grupo
15 constituido por:

- metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo,
- metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo,
- metacrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dimetilaminopropilo,
- 20 - metacrilato de dimetilaminopropilo, dimetilaminopropilacrilamida,

estos monómeros opcionalmente están cuaternizados, por ejemplo por un haluro de alquilo $C_1\text{-}C_4$ o un sulfato de dialquilo $C_1\text{-}C_4$.

25 Más en particular, el monómero de la fórmula (XIX) se selecciona entre cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio y cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio.

Los monómeros de fórmula (XXI) de la presente invención se seleccionan preferentemente del grupo constituido por ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido 2-metilcrotonico. Más en particular, el monómero de la
30 fórmula (XXI) es el ácido acrílico.

Los monómeros de fórmula (XXII) de la presente invención se seleccionan preferentemente del grupo constituido por acrilatos o metacrilatos de alquilo $C_{12}\text{-}C_{22}$ y más en particular $C_{16}\text{-}C_{18}$.

35 Los monómeros que constituyen los polímeros anfóteros de cadena grasa de la invención preferentemente ya están neutralizados y/o cuaternizados.

La relación del número de cargas catiónicas/cargas aniónicas preferentemente es igual a 1 aproximadamente.

40 Los polímeros de asociación anfóteros de acuerdo con la invención preferentemente comprenden del 1 al 10 % molar del monómero que comprende una cadena grasa (monómero de la fórmula (XIX), (XX) o (XXII)), y preferentemente del 1,5 al 6 % molar, con respecto al número total de moles de monómeros.

Los pesos moleculares promedio en peso de los polímeros de asociación anfóteros de acuerdo con la invención
45 pueden oscilar entre 500 y 50.000.000 y preferentemente están comprendidos entre 10.000 y 5.000.000.

Los polímeros de asociación anfóteros de acuerdo con la invención también pueden contener otros monómeros tales como monómeros no iónicos y en particular tales como acrilatos o metacrilatos de alquilo $C_1\text{-}C_4$.

50 Los polímeros de asociación anfóteros de acuerdo con la invención se describen y se preparan por ejemplo en la solicitud de patente WO 98/44012.

Entre los polímeros de asociación anfóteros de acuerdo con la invención, se prefieren los terpolímeros del ácido acrílico/cloruro de (met)acrilamidopropil trimetilamonio/metacrilato de estearilo.

55 Los polímeros de asociación de tipo no iónico que se pueden utilizar de acuerdo con la invención se seleccionan preferentemente entre:

(1) celulosas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa;

a modo de ejemplo se pueden mencionar:

- hidroxietilcelulosas modificadas por grupos que comprenden al menos una cadena grasa tales como grupos alquilo, arilalquilo, alquilarilo, o sus mezclas, y en las que los grupos alquilo preferentemente son C₈-C₂₂, tal como el producto NATROSOL PLUS GRADE 330 CS[®] (alquilos C₁₆) comercializado por AQUALON, o el producto BERMOCOLL EHM 100[®] comercializado por BEROL NOBEL,
 - las modificadas por grupos polialquilenglicol éter de alquilfenol, tales como el producto AMERCELL POLYMER HM-1500[®] (polietilenglicol (15) éter de nonilfenol) comercializado por AMERCHOL.
- 5 2) hidroxipropilguares modificados por grupos que comprenden al menos una cadena grasa tales como el producto ESAFLOR HM 22[®] (cadena alquílica C₂₂) comercializado por LAMBERTI, y los productos RE210-18[®] (cadena alquílica C₁₄) y RE205-1[®] (cadena alquílica C₂₀) comercializados por Rhône-Poulenc.
- 15 3) copolímeros de vinilpirrolidona y monómeros hidrófobos de cadena grasa que se pueden citar como ejemplo:
- los productos ANTARON V216[®] o GANEX V216[®] (copolímero de vinilpirrolidona/hexadeceno) comercializados por I.S.P.
 - los productos ANTARON V220[®] o GANEX V220[®] (copolímero de vinilpirrolidona/eicoseno) comercializados por I.S.P.
- 20 4) copolímeros de metacrilatos o acrilatos de alquilos C₁₋₆ y monómeros anfílicos que comprenden al menos una cadena grasa tales como por ejemplo el copolímero de acrilato de metilo/acrilato de estearilo oxietilenado comercializado por GOLDSCHMIDT con el nombre ANTIL 208[®].
- 25 5) copolímeros de metacrilatos o acrilatos hidrófilos y monómeros hidrófobos que comprenden al menos una cadena grasa tales como por ejemplo el copolímero de metacrilato de polietilenglicol/metacrilato de laurilo.
- 6) poliéteres de poliuretano que comprenden en su cadena a un tiempo secuencias hidrófilas, con mucha frecuencia de naturaleza polioxietilenada, y secuencias hidrófobas que pueden ser cadenas alifáticas solas y/o cadenas cicloalifáticas y/o aromáticas.
- 30 7) polímeros con estructura de éter aminoplástico que contienen al menos una cadena grasa, tales como los compuestos PURE THIX[®] comercializados por SUD-CHEMIE.
- 35 Preferentemente, los poliéteres de poliuretano comprenden al menos dos cadenas hidrocarbonadas lipófilas, que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, separadas por una secuencia hidrófila, las cadenas hidrocarbonadas que pueden ser cadenas colgantes o cadenas en los extremos de una secuencia hidrófila. En particular, es posible que se proporcione una o más cadenas colgantes. Además, el polímero puede comprender una cadena hidrocarbonada en un extremo o en ambos extremos de la secuencia hidrófila.
- 40 Los poliéteres de poliuretano pueden ser multisequencias, en particular, en forma de tribloque. Las secuencias hidrófobas pueden estar en cada extremo de la cadena (por ejemplo: copolímero tribloque con secuencia central hidrófila) o repartidas al mismo tiempo en los extremos y en la cadena (por ejemplo, copolímero multisequencia). Asimismo estos polímeros también pueden ser de injerto o en estrella.
- 45 Los poliéteres de poliuretano no iónicos con cadena grasa pueden ser copolímeros tribloque en los que la secuencia hidrófila es una cadena polioxietilenada que comprende de 50 a 1000 grupos de oxietileno. Los poliéteres de poliuretano no iónicos comprenden un enlace uretano entre las secuencias hidrófilas, de ahí el origen de su nombre.
- 50 Por extensión también figuran entre los poliéteres de poliuretano no iónicos con cadena grasa aquellos cuyas secuencias hidrófilas están unidas a secuencias lipófilas por otros enlaces químicos.
- Como ejemplo de poliéteres de poliuretano no iónicos con cadena grasa que se pueden utilizar en la invención también se pueden usar el Rheolate 205[®] con función urea, comercializado por RHEOX o incluso los Rheolate[®] 208, 55 204 o 212, así como Acrysol RM 184[®].

También se puede mencionar el producto ELFACOS T210[®] con cadena alquílica C₁₂₋₁₄ y el producto ELFACOS T212[®] con cadena alquílica C₁₈ de AKZO.

También se puede utilizar el producto DW 1206B[®] de ROHM & HAAS con cadena alquílica C₂₀ y con enlace uretano, con el 20 % de materia seca en agua.

5 También se pueden utilizar soluciones o dispersiones de estos polímeros, en particular, en agua o en medio hidroalcohólico. Como ejemplo de dichos polímeros se pueden mencionar el Rheolate[®] 255, Rheolate[®] 278 y Rheolate[®] 244 comercializados por RHEOX. También se pueden utilizar los productos DW 1206F y DW 1206J comercializados por ROHM & HAAS.

10 Los poliéteres de poliuretano que se pueden utilizar de acuerdo con la invención son en particular aquellos descritos en el artículo de G. Formum, J. Bakke y Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci 271, 380-389 (1993).

Aún más en particular, se prefiere utilizar un poliéster de poliuretano que se puede obtener por policondensación de al menos tres compuestos que comprenden (i) al menos un polietilenglicol que comprende de 150 a 180 moles de óxido de etileno, (ii) alcohol estearílico o alcohol decílico y (iii) al menos un diisocianato.

15 Dichos poliéteres de poliuretano son comercializados, en particular, por ROHM & HAAS con los nombres Aculyn 46[®] y Aculyn 44[®] [ACULYN 46[®] es un policondensado de polietilenglicol con 150 o 180 moles de óxido de etileno, alcohol estearílico y metilen-bis-(4-ciclohexil-isocianato) (SMDI), al 15 % en peso en una matriz de maltodextrina (4 %) y agua (81 %); ACULYN 44[®] es un policondensado de polietilenglicol con 150 o 180 moles de óxido de etileno, alcohol decílico y metilen-bis-(4-ciclohexil-isocianato) (SMDI), al 35 % en peso en una mezcla de propilenglicol (39 %) y agua (26 %)].

20 De acuerdo con una variante preferida en particular, la composición según la presente solicitud comprende dicho polímero de asociación de tipo aniónico, de forma ventajosa a una concentración que oscila entre el 0,1 y el 5 %, preferentemente entre el 0,3 y el 3 % en peso con respecto al peso total de la composición.

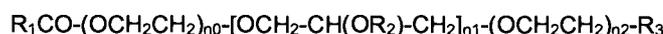
30 La composición además puede contener al menos un aditivo seleccionado entre los principios activos y adyuvantes cosméticos utilizados habitualmente para el cuidado del cabello. Estos aditivos se seleccionan, por ejemplo, entre vitaminas, aminoácidos, oligopéptidos, péptidos, proteínas hidrolizadas o no hidrolizadas, modificadas o no modificadas, enzimas, ácidos y alcoholes grasos ramificados o no ramificados, ceras de origen animal, vegetal o mineral, ceramidas y pseudo-ceramidas, ácidos orgánicos hidroxilados, filtros UV, antioxidantes y eliminadores de radicales libres, agentes quelantes, agentes anticaspa, agentes para regular la seborrea, agentes calmantes, agentes tensioactivos iónicos o no iónicos, siliconas, aceites minerales, vegetales o animales, poliisobutenos y poli(α-olefinas), ésteres grasos adicionales distintos de los ésteres de polietilenglicol y de ácidos grasos mencionados anteriormente, agentes de coloración del cabello tales como colorantes directos, precursores de colorantes por oxidación y pigmentos, ácidos, bases, plastificantes, perfumes, conservantes, cargas minerales, perlas, brillantina.

40 Estos aditivos están presentes en la composición de acuerdo con la invención en una cantidad que oscila entre el 0 y el 20 % en peso con respecto al peso total de la composición.

45 Naturalmente, el experto en la materia puede seleccionar el o los principios activos y adyuvantes cosméticos complementarios de manera tal que las propiedades ventajosas asociadas intrínsecamente al dispositivo y proceso de acuerdo con la invención no se vean, o no esencialmente, alteradas por la o las modificaciones consideradas.

REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética no detergente para el peinado del cabello que comprende, en un medio alcohólico o hidroalcohólico cosméticamente aceptable, al menos un polímero de fijación iónico, al menos un éster de polietilenglicol y un ácido graso y al menos un agente espesante, el polímero de fijación iónico que se selecciona entre los polímeros de fijación aniónicos, anfóteros o sus mezclas, el polímero de fijación aniónico que se selecciona entre los polímeros con grupos sulfoisofalato.
 Los polímeros anfóteros que son los polímeros que comprenden motivos derivados de:
- 5 a) al menos un monómero seleccionado entre acrilamidas o metacrilamidas sustituidas sobre el nitrógeno por un grupo alquilo,
 b) al menos un comonómero ácido que contiene uno o varios grupos carboxílico reactivos, y
 c) al menos un comonómero básico,
- 10 el éster de polietilenglicol y el ácido graso que corresponden a la fórmula:



- en la que:
- 20 R_2 corresponde a hidrógeno o un grupo $(CH_2CH_2O)_{n_3}COR_4$
 n_1 es un número entero igual a 0;
 n_2 representa un número entero de 2 a 300;
 n_3 representa un número entero de 1 a 300;
- 25 n_0 es un número entero de 0 a 300,
 R_3 corresponde a un grupo hidroxilo o un grupo R_5COO ,
 R_1, R_4, R_5 , independientemente entre sí, representan un grupo alquilo $C_{10}-C_{30}$ o alquilenos $C_{10}-C_{30}$.
2. Composición cosmética de acuerdo con la reivindicación anterior tal que la concentración de polímero de fijación iónico oscila entre el 0,1 y el 20 %, preferentemente entre el 1 y el 15 % en peso del peso total de la composición.
3. Composición cosmética de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores tal que la concentración de éster del polietilenglicol y el ácido graso oscila entre el 0,01 % y el 20 % en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 15 % y de manera más particular entre el 1 y el 10 % en peso con respecto al peso total de la composición.
- 35 4. Composición de acuerdo con una de las indicaciones anteriores tal que el agente espesante es un polímero espesante.
- 40 5. Composición cosmética de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores **caracterizada porque** comprende un polímero espesante de asociación de tipo aniónico que contiene al menos un motivo hidrófilo de tipo ácido carboxílico con insaturaciones olefinicas, y al menos un motivo hidrófobo de tipo éster de alquilo ($C_{10}-C_{30}$) de ácido carboxílico insaturado.
- 45 6. Composición cosmética de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores tal que la concentración de polímero espesante oscila entre el 0,01 y el 10 %, preferentemente entre el 0,1 y el 5 %, y de manera aún más preferentemente entre el 0,3 y el 3 % en peso con respecto al peso total de la composición.
7. Composición cosmética de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores tal que comprende al menos un aditivo seleccionado entre vitaminas, aminoácidos, oligopéptidos, péptidos, proteínas hidrolizadas o no hidrolizadas, modificadas o no modificadas, enzimas, ácidos y alcoholes grasos ramificados o no ramificados, ceras de origen animal, vegetal o mineral, ceramidas y pseudo-ceramidas, ácidos orgánicos hidroxilados, filtros UV, antioxidantes y eliminadores de radicales libres, agentes quelantes, agentes anticaspa, agentes para regular la seborrea, agentes calmantes, agentes tensioactivos iónicos o no iónicos, siliconas, aceites minerales, vegetales o animales, poliisobutenos y poli(α -olefinas), ésteres grasos adicionales, agentes de coloración del cabello tales como colorantes directos, precursores de colorantes por oxidación y pigmentos, ácidos, bases, plastificantes, perfumes, conservantes, cargas minerales, perlas, brillantina.
- 55 8. Composición cosmética de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores tal que se presenta en

forma de pulverizador.

9. Composición cosmética de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 tal que se presenta en forma de gel.
- 5 10. Composición cosmética de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 tal que se presenta en forma de espuma.
11. Proceso de formación o mantenimiento del peinado en el que se aplica la composición cosmética de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 10 12. Uso de la composición cosmética de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 como composición de peinado para la fijación y el mantenimiento de los cabellos.
- 15 13. Uso de la composición cosmética de acuerdo con la reivindicación anterior para conferir al peinado un buen aguante con el tiempo.