

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 418**

51 Int. Cl.:

A61Q 3/02 (2006.01)

A61K 8/37 (2006.01)

A61K 8/49 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2007 E 07703761 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015 EP 1981598**

54 Título: **Plastificante de origen natural para esmalte de uñas**

30 Prioridad:

11.01.2006 FR 0600248

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

19.08.2015

73 Titular/es:

**CHROMADURLIN (100.0%)
Boulevard Charles Garraud
24100 Bergerac, FR**

72 Inventor/es:

**BANDRES, MATTHIEU;
DESWARTVAEGHER, ALAIN;
DE CARO, PASCALE;
SENET, JEAN-PIERRE y
THIEBAUD ROUX, SOPHIE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 543 418 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

Plastificante de origen natural para esmalte de uñas

5 La presente invención se refiere al uso de plastificantes de origen natural en una composición cosmética formadora de película que comprende además un polímero formador de película, siendo la composición mencionada utilizable especialmente como una composición para el maquillaje o el cuidado de material queratinoso tal como la piel, incluyendo labios, uñas, las pestañas, cejas y pelo, especialmente de seres humanos.

La invención también se refiere a un método para el maquillaje o el cuidado de material queratinoso, especialmente de las uñas, de seres humanos.

10 Entre las principales características que deben poseer los esmaltes de uñas, se pueden citar las siguientes en particular: ausencia de irritación de la piel y las uñas; facilidad de aplicación; capacidad para crear una película lustrada, homogénea; secado rápido. El esmalte también se debe adherir bien a la superficie de la uña, ser algo flexible y poseer buena resistencia al impacto y a la fricción para que se evite el agrietamiento o despegue de la película. Para conseguir las últimas propiedades, el esmalte de uñas debe formar una película que sea tanto dura como flexible.

15 En los esmaltes, los plastificantes son los componentes que mejoran la flexibilidad de la película sin que se debilite su resistencia física. Estos compuestos también influyen en otros parámetros tales como el tiempo de secado del producto o la viscosidad, pero también adhesión y brillo.

20 Los plastificantes usados comúnmente son moléculas de ftalato tales como ftalato de dibutilo, moléculas de citrato tales como citrato de acetiltributilo, moléculas de éster glicólico tales como éster neopentilglicólico o éster propilenglicólico, moléculas de benzoato de glicerol y finalmente alcanfor.

25 Los plastificantes usados comúnmente para nitrocelulosa han sido eliminados de las composiciones cosméticas poco a poco durante los pasados años. Se fijaron como objetivo inicialmente los ftalatos cuando se demostró que algunos eran perjudiciales para la reproducción, así como carcinogénicos. Además de causar alergias, el alcanfor no proporciona esmaltes con características constantes debido a su volatilidad. Por último, se tiene que evitar el uso de cualquier polímero que pueda ser una fuente de formaldehído.

Todas estas restricciones y recomendaciones estimularon a la industria de la cosmética a buscar nuevos plastificantes para nitrocelulosa que fueran menos perjudiciales para la salud humana pero que presentaran propiedades adecuadas.

30 Desde la perspectiva de sustituir el uso de los ftalatos, la Patente de EE.UU. 5.882.636 describe diversos plastificantes para nitrocelulosa tales como los adipatos, tetrabenzoato de pentaeritritilo y diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol. En la patente internacional WO 02/058644, Mui et al. seleccionan un grupo de plastificantes para nitrocelulosa constituido por: trimelitato de trioctilo, butilftalimida, isopropilftalimida, benzoato de bencilo, malato de dioctilo y sebacato de dioctilo. La compañía L'Oreal ha desarrollado numerosos plastificantes para nitrocelulosa tales como aceites epoxidados (Patente de EE.UU. 5.578.297), poliésteres reticulados, citratos fluorados (Patente Francesa FR 2.785.531) y sulfonamidas (Patente Francesa FR 2.823.108). La compañía Fiabala ha propuesto un diéster de ácido benzoico (Patente de EE.UU. 2003/0152535).

40 Diversas patentes mencionan el uso de plastificantes a base de glicerol en su formulación. Así, Castrogiovanni et al. describen en la Patente de EE.UU. 5.066.484 diversas formulaciones que contienen ésteres de glicerol como plastificantes para esmaltes de uñas. Los mismos autores describen en la Patente de EE.UU. 5.145.670 que también son plastificantes triacetatos de glicerol y trioctanoatos de glicerol para nitrocelulosa. Las Patentes de EE.UU. 5.227.155 y 5.225.185 por Castrogiovanni et al. describen formulaciones exentas de formaldehído y reivindican el uso de triacetilricinooleato de glicerol y tribenzoato de glicerol como plastificantes. La Patente japonesa JP 2004-315479 también describe diversas moléculas plastificantes que contienen glicerol, es decir diacetomonocaprilato de glicerol, diacetomonocaprato de glicerol, diacetomonolaurato de glicerol y diacetomonoleato de glicerol.

45 También se han descrito mezclas de plastificantes, por ejemplo una mezcla de citrato y tolueno sulfonamidas (patente de EE.UU. 6.280.756), una mezcla de benzoato de sacarosa y sulfonamida (patente de EE.UU. 4.820.509) y una mezcla de acetato-isobutirato de sacarosa, bencilbenzoato de butilo y tribenzoato de glicerilo (patente de EE.UU. 5.662.891).

50 El uso de carbonato de glicerol en un eliminador de laca de uñas de tipo gel se describe en la Patente de EE.UU. 4.801.331. Se usa carbonato como un disolvente de celulosa pero no se menciona, sin embargo, su uso como plastificante.

55 La patente internacional WO 03/094870 describe esmaltes de uñas que comprenden carbonato de propileno como plastificante. La patente francesa FR 2.842.729 describe composiciones de celulosa para esmalte de uñas que están constituidas por un agente formador de película de celulosa en un medio disolvente orgánico que comprende entre 1 y 84% en peso con respecto al peso total de la composición de un carbonato orgánico y 1 a 84% en peso con

5 respecto al peso total de la composición de un acetal. El contenido en disolvente orgánico total representa preferiblemente 10% a 85% del peso total de la composición, incluso más preferiblemente 45% a 75% del peso total. Entre los carbonatos, se pueden citar en particular, carbonatos de dimetilo, dietilo, metilo y etilo y monocarbonato de glicerol, siendo carbonato de dimetilo el carbonato preferido y el único que se ejemplifica. La Patente de EE.UU. 6.254.878 describe una composición de esmalte de uñas que comprende un disolvente orgánico que puede ser carbonato de propileno.

Los carbonatos se describen como plastificantes para nitrocelulosa en esmaltes industriales que experimentan probablemente operaciones mecánicas realizadas en condiciones de alta temperatura tales como termoconformado, soldadura por calor y laminado en caliente.

10 Los autores buscaron usar plastificantes en esmaltes de uñas distintos de los usados comúnmente aunque conservando características cosméticas adecuadas.

Sorprendentemente, se encontró que los carbonatos de origen natural se podían usar como plastificantes en esmalte de uñas o composiciones para el cuidado de las uñas, sin modificar las propiedades cosméticas del esmalte, y que se podía obtener una composición estable, así como una película flexible y lustrosa.

15 La presente invención también se refiere al uso como plastificante de al menos un carbonato de origen natural seleccionado entre los carbonatos de la fórmula (1):



en la que:

- R_1 y R_2 son idénticos y cada uno representa un grupo $-CH_2-CH_2-CH-(CH_3)_2$ o un grupo $-(CH_2)_{11}-CH_3$ o

20 - R_1 y R_2 forman juntos una cadena alquílica que comprende 2 a 3 átomos de carbono, soportando los átomos de carbono mencionados uno o más grupos hidroxilo o hidroxialquilo (C_1-C_3),

en composiciones cosméticas formadoras de película que comprenden además, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos un polímero formador de película y un medio disolvente.

El término alquilo (C_1-C_3) según la presente invención comprende grupos metilo, etilo, propilo e isopropilo.

25 En una realización ventajosa de la invención, el plastificante se elige del grupo que comprende carbonato de diisamilo, carbonato de dilaurilo y carbonato de glicerol.

En una realización incluso más ventajosa, el plastificante elegido es carbonato de glicerol.

30 Las propiedades fisicoquímicas buscadas para un plastificante son radicalmente diferentes, incluso lo contrario que, las buscadas para un disolvente. Por supuesto, un disolvente de esmalte de uñas deberá evaporarse a temperatura ambiente y debe tener por lo tanto un punto de inflamación menor que 30°C. Por el contrario, un plastificante debe permanecer en la película de esmalte y así debe tener un punto de inflamación bastante mayor que 30°C para asegurar una plastificación eficaz y homogénea en el tiempo. Así, como el punto de inflamación de carbonato de glicerol está por encima de 200°C, no se puede usar como un disolvente.

35 En el contexto de la presente invención, un "carbonato de origen natural" significa un carbonato preparado por la reacción de carbonato de dimetilo (CDM) con un alcohol de origen natural. Un "alcohol de origen natural" significa un alcohol extraído o producido de materias primas vegetales renovables. Se considera una molécula de origen natural en la medida en que derive de materias primas vegetales, animales o minerales que pueden ser transformadas por procedimientos químicos y físicos autorizados. Los procedimientos autorizados se definen por la organización de certificación Ecocert S.A.S. y se basan en el decreto francés n° 95-354 con fecha 30 de marzo de 1.995. La reacción de carbonatación, usada para la preparación de plastificantes según la invención, es un procedimiento autorizado. Por consiguiente, los carbonatos preparados a partir de alcoholes que se derivan de aceites vegetales pueden ser considerados como de origen natural.

Los carbonatos usados dentro del marco de la invención pueden ser preparados por todas las técnicas de transesterificación conocidas para los expertos en la materia y se describen en la bibliografía.

45 Se pueden citar en particular transesterificación catalizada por bases, catalizada por ácidos, catalizada por metales y catalizada por lipasa y transesterificación en un medio supercrítico.

Según la invención, se realiza transesterificación de carbonato de dimetilo por catálisis alcalina. Este método por supuesto hace posible responder con eficacia a los criterios de la química ecológica.

50 Las síntesis se pueden realizar sin disolvente y se realizan en fases heterogéneas. Al final de la reacción se elimina el catalizador del medio de reacción por filtración y así se puede volver a utilizar y no se produce efluente acuoso.

Los catalizadores más usados para este tipo de reacción son: hidróxido de sodio (NaOH), carbonato de potasio (K₂CO₃) o metóxido sódico (MeONa). En una realización ventajosa de la invención, se preferirá carbonato de potasio (K₂CO₃).

5 El concepto de "química ecológica" se desarrolló en los Estados Unidos a principios de los años 90 con el objetivo de proporcionar un marco para la prevención de la contaminación relacionada con actividades químicas.

En 1.991, la Agencia para la Protección Medioambiental de los Estados Unidos lanzó la primera iniciativa de investigación de química ecológica proponiendo la siguiente definición: "El objetivo de la química ecológica es el diseño de productos químicos y procedimientos que reduzcan o eliminen el uso y la generación de sustancias peligrosas".

10 Paul Anastas (*Green Chemistry: Theory and Practice*, 1.998, Oxford University Press) contribuyó al desarrollo de la idea de la química ecológica y popularizó "los doce principios de la química ecológica":

1. Evitar desechos
2. Diseñar productos químicos y productos seguros
3. Diseñar síntesis químicas menos peligrosas
- 15 4. El uso de materias primas renovables
5. El uso de catalizadores, reactivos no estequiométricos
6. Evitar derivados químicos
7. Maximizar la economía atómica
8. El uso de disolventes y condiciones de reacción seguros

20 9. Aumentar la eficacia energética

10. Diseñar productos químicos y productos que se degraden después de su uso

11. Analizar en tiempo real para evitar la contaminación

12. Minimizar el potencial de accidentes

25 La necesidad de evaluar y cuantificar la "realización ecológica" de las reacciones químicas hizo necesario adoptar las "unidades de medición ecológicas". Las más citadas incluyen:

- Economía atómica (EA), (Trost, *Science*, 1.991, 254, 1.471). La EA se calcula de la siguiente manera, para una reacción de tipo:

$$A + B \rightarrow C$$

$$\text{Economía atómica} = \frac{M_{\text{Producto C}}}{M_A + M_B} \times 100$$

donde M es el peso molecular del compuesto determinado.

30 J. Andraos, en *Unification of Reaction Metrics for Green Chemistry II: Evaluation of named organic reactions and application to reaction discovery*, *Organic Process Research & Development*, 2.005, 9, 149-163, propuso un criterio para determinar la limpieza de una reacción. Se refiere a la economía "de oro" de átomos, en referencia al "número de oro" conocido por los matemáticos desde hace siglos. Este número de oro, en general indicado por el símbolo ϕ es igual a $(\sqrt{5} - 1) / 2 = 0,61803...$ Por consiguiente, Andraos sugirió que una reacción se calificaría como ecológica

35 sólo si su EA era mayor que 0,618.

- Factor de impacto medioambiental (E), (Sheldon, *ChemTech*, 1.994, 24 (3), 38):

$$\text{Factor E} = \frac{\text{Desecho Total (kg)}}{\text{Producto Formado (kg)}}$$

- Eficiencia másica de la reacción o EMR (Constable et al., *Green Chemistry*, 2.002, 4, 521), que expresa el porcentaje en masa de los reactivos encontrados en el producto. Por lo tanto, para una reacción de tipo:



$$EMR = \frac{\text{Masa de producto C}}{\text{Masa de A + Masa de B}} \times 100$$

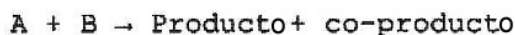
La eficiencia másica de la reacción es una unidad combinada puesto que en su cálculo se tiene en cuenta la economía de átomos, el rendimiento y la estequiometría de los reactivos. Así se puede usar para demostrar la limpieza de una reacción.

- 5 - Productividad másica:

$$\text{Productividad másica} = \frac{\text{Masa de producto}}{\text{Masa total en un procedimiento o en una etapa de un procedim.}} \times 100$$

Esta unidad es útil para demostrar la eficacia de una reacción desde un punto de vista económico puesto que hace énfasis en el uso óptimo de los recursos.

- 10 - Eficacia de carbono (EC): esta unidad se define como el porcentaje de átomos de carbono de los reactivos que se encuentran en el producto. Para una reacción de tipo:



$$\text{Eficacia carbono} = \frac{\text{Número de moles de prod. A} \times \text{número de carbonos en prod.}}{(\text{Moles de A} \times \text{carbonos en A}) + (\text{Moles de B} \times \text{carbonos en B})} \times 100$$

- 15 Se sabe que el carbonato de dimetilo es un agente de metilación, carbonilación y transesterificación que puede reemplazar de manera eficaz reactivos tóxicos comunes tales como haluros de metilo (CH_3X), sulfato de dimetilo (DMS) y fosgeno (COCl_2). También es un ejemplo de reactivo ecológico puesto que no es tóxico, no es fuente de emisiones atmosféricas y se puede fabricar de acuerdo con un procedimiento limpio, es decir la oxicarbonilación de metanol (patente de EE.UU. 4.318.682).

El carbonato de dimetilo se usa para reemplazar reactivos que son tóxicos, peligrosos, producidos por métodos no ecológicos, no selectivos, y que producen subproductos difíciles de volver a tratar.

- 20 La síntesis de carbonatos de diisoamilo, dilaurilo y glicerol se realiza por la reacción de CDM con tres alcoholes, respectivamente, que proceden de materias primas vegetales, por lo tanto renovables:

- alcohol isoamílico: componente principal de aceite de fusel, un residuo de la destilación del etanol;
- dodecanol, o alcohol laurílico: fabricado a partir del ácido laurílico, presente en numerosos aceites vegetales;
- glicerol: procede de la hidrólisis de aceites vegetales, un subproducto de la producción de biodiesel.

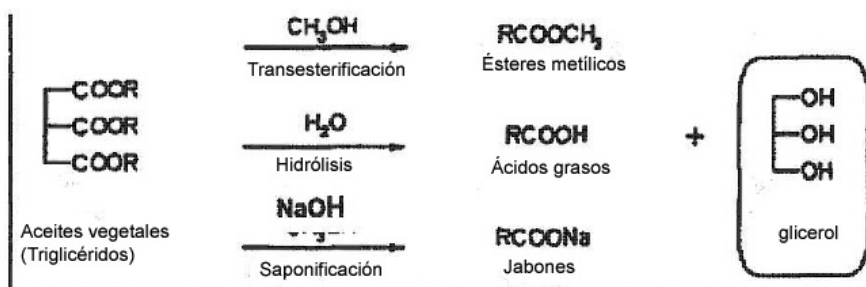
- 25 El alcohol isoamílico es el constituyente principal (65-75%) de aceite de fusel, que es un subproducto de la industria alcohólica. Por supuesto, durante la producción de etanol por fermentación de trigo o maíz, el residuo recuperado en el destilador durante la destilación es una mezcla constituida principalmente por alcoholes C_2 a C_5 .

- 30 El dodecanol, o alcohol laurílico, es una materia prima que procede de aceites de origen vegetal, mineral o animal y se usa principalmente en la industria de los detergentes. En las plantas, el aceite está contenido en la sustancia leñosa, dura, de las semillas o granos y está encerrado en las células productoras de aceite en la forma de pequeñas gotitas. Los aceites vegetales contienen aproximadamente 98% de triglicéridos, que proporcionan glicerol y ácidos grasos cuando se hidrolizan. Un aceite se caracteriza por su composición; por supuesto, está constituido por diversos ácidos grasos que están presentes en diversas proporciones. Los aceites de copra (coco) y de palma son muy ventajosos debido a que contienen una gran proporción de ácido laurílico. Realizar una reacción de reducción con el ácido laurílico contenido en estos aceites hace posible obtener dodecanol.

- 35 El glicerol natural se obtiene a partir de triglicéridos de acuerdo con tres métodos:

- transesterificación (en procedimientos de producción de biocombustible o biodiesel, por ejemplo);
- hidrólisis;

- saponificación, un método de fabricación de jabón.



5 En una realización altamente ventajosa de la invención, está presente al menos un compuesto de la fórmula (1) usado como plastificante en un contenido que oscila de 0,1% a 30% en peso con respecto al peso total de la composición, ventajosamente de 0,1 a 20%, de manera aún más ventajosa de 1 a 10%.

Entre los polímeros formadores de película que es probable usar, se pueden citar en particular poliuretanos, polímeros acrílicos, polímeros vinílicos, poliésteres, poliamidas y polímeros de celulosa.

De manera ventajosa, el polímero formador de película es nitrocelulosa.

El medio disolvente de la composición orgánica puede ser un medio disolvente orgánico o un medio acuoso.

10 Como disolventes orgánicos que se pueden usar en la invención, se pueden citar los siguientes:

- cetonas que son líquidas a temperatura ambiente, tales como metil etil cetona, metil isobutil cetona, diisobutil cetona, isoforona, ciclohexanona o acetona;

- alcoholes que son líquidos a temperatura ambiente, tales como etanol, isopropanol, dicetona-alcohol, 2-butoxietanol o ciclohexanol;

15 - glicoles que son líquidos a temperatura ambiente, tales como etilenglicol, propilenglicol, pentilenglicol o glicerol;

- propilenglicol éteres que son líquidos a temperatura ambiente, tales como propilenglicol monometil éter, acetato de propilenglicol monometil éter o dipropilenglicol mono-n-butil éter;

- ésteres de cadena corta (con 3 a 8 átomos de carbono en total) tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de propilo, acetato de n-butilo o acetato de isopentilo;

20 - éteres que son líquidos a temperatura ambiente, tales como dietil éter o dimetil éter;

- alcanos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como decano, heptano, dodecano o ciclohexano;

- y mezclas de los mismos.

25 En una realización ventajosa de la invención, los disolventes orgánicos usados son de origen vegetal. Por ejemplo, se pueden citar disolventes que contienen aceite de fusel esterificado, ventajosamente aceites de fusel constituidos por una mezcla de alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_5$ que contienen:

- 0% a 95%, ventajosamente 30% a 90%, incluso más ventajosamente 50% a 80%, de una mezcla de 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol y 1-pentanol;

- 0,5% a 20%, ventajosamente 5% a 15%, de una mezcla de 1-propanol y 2-propanol y

- 2% a 63%, ventajosamente 10% a 20%, de una mezcla de 1-butanol y 2-metil-1-butanol.

30 La esterificación de este aceite de fusel conduce a una mezcla de acetato $\text{C}_3\text{-C}_7$ que contiene:

- 0% a 95%, ventajosamente 30% a 90%, incluso más ventajosamente 50% a 80%, de una mezcla de acetato de amilo secundario, acetato de isoamilo y acetato de n-amilo.

- 0,5% a 20%, ventajosamente 5% a 15%, de una mezcla de acetato de n-propilo y acetato de isopropilo y

- 2% a 63%, ventajosamente 10% a 20%, de una mezcla de acetato de n-butilo y acetato de isobutilo.

35 El medio disolvente acuoso puede estar constituido principalmente por agua o por una mezcla hidroalcohólica

incluyendo especialmente monoalcoholes C₁-C₅ o glicoles C₂-C₈. El contenido en agua en la composición de medio acuoso puede oscilar desde 25 a 94,9% en peso con respecto al peso total de la composición y preferiblemente de 60 a 90% en peso.

5 El polímero formador de película puede estar presente, en materia seca, en un contenido que oscila de 1 a 60% en peso con respecto al peso total de la composición, mejor aún desde 10 a 40% en peso.

Además, se puede incluir en la composición al menos un aditivo elegido del grupo constituido por: agentes espesantes, agentes extendedores, agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, conservantes, filtros de ultravioleta, colorantes, pigmentos, ingredientes activos, tensioactivos, agentes hidratantes, fragancias, neutralizantes, estabilizantes y antioxidantes.

10 La invención también se refiere a un esmalte de uñas como se define en la reivindicación 13.

La invención también se refiere a un método para el maquillaje o el cuidado cosmético de material queratinoso, especialmente de las uñas, como se define en la reivindicación 15.

Los carbonatos usados en el marco de la invención se pueden preparar por todas las técnicas de transesterificación conocidas por los expertos en la materia y descritas en la bibliografía.

15 Se pueden citar en particular transesterificación catalizada por bases, catalizada por ácidos, catalizada por metales y catalizada por lipasa y transesterificación en un medio supercrítico.

Según la invención, se realiza transesterificación de carbonato de dimetilo por catálisis alcalina. Este método hace posible por supuesto responder con eficacia a los criterios de la química ecológica.

20 Las síntesis se pueden realizar sin disolvente y se realizan en fases heterogéneas. Al final de la reacción el catalizador se elimina del medio de reacción por filtración y así se puede volver a utilizar y no se produce efluente acuoso.

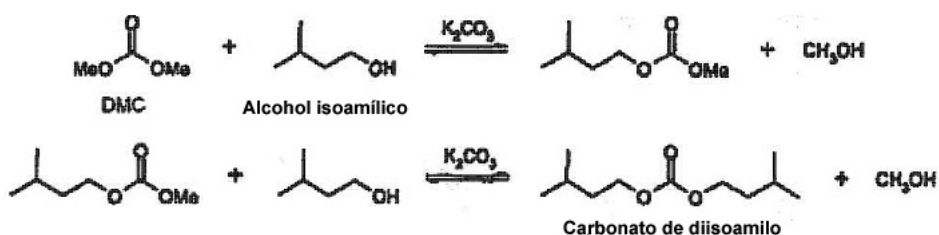
Los catalizadores más usados para este tipo de reacción son: hidróxido de sodio (NaOH), carbonato de potasio (K₂CO₃) o metóxido sódico (MeONa). En una realización ventajosa de la invención, se preferirá carbonato de potasio (K₂CO₃).

25 La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un agente azeotrópico tal como heptano, por ejemplo.

Los Ejemplos 1 a 5 y las figuras 1 y 2, que siguen, ilustran la preparación de los carbonatos usados según la invención, la limpieza de las síntesis y las propiedades plastificantes de los carbonatos mencionados.

Ejemplo 1: Síntesis de carbonato de diisoamilo.

El esquema de reacción es como sigue:



30 Se usa aceite de fusel ligeramente hidratado (H₂O<1%) como la fuente de alcohol isoamílico. La estequiometría de alcohol isoamílico/CDM se fija a 5:1. El carbonato de potasio se introduce en una cantidad catalítica igual a 1 % (en peso con respecto al CDM).

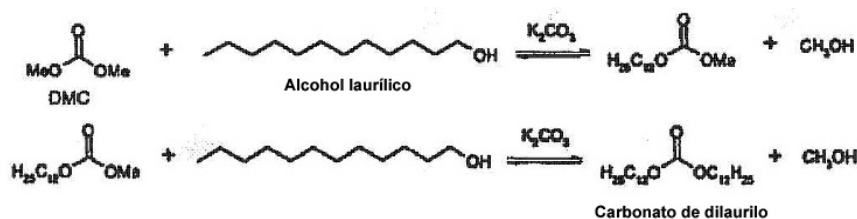
35 Calentar a 130 °C durante 1 h con eliminación continua del metanol formado hace posible conseguir un rendimiento de carbonato de diisoamilo de 75%.

Se obtiene fácilmente carbonato de diisoamilo altamente puro por filtración simple del catalizador sólido seguido por destilación a presión reducida.

Ejemplo 2: Síntesis de carbonato de dilaurilo.

El esquema de reacción es como sigue:

40

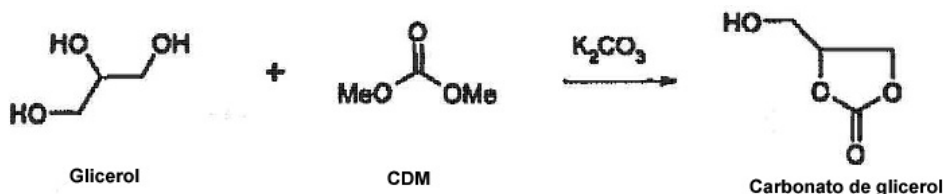


Se hace reaccionar el CDM con 5 equivalentes de dodecanol, en presencia de 1% (en peso con respecto al CDM) de carbonato de potasio. Calentar a 150 °C durante 5 h permite la formación de carbonato de dilaurilo.

5 Se retira el catalizador del medio de reacción por filtración y se elimina el dodecanol no reaccionado por destilación a presión reducida para obtener un rendimiento en carbonato de dilaurilo de 48%.

Ejemplo 3: Síntesis de carbonato de glicerol.

El esquema de reacción es como sigue:



10 Se hace reaccionar el CDM con 3 equivalentes de glicerol, en presencia de 1% (en peso con respecto al CDM) de carbonato de potasio. Se calienta el medio de reacción a 75 °C durante 3 h, hasta que desaparece totalmente el glicerol.

15 Como el carbonato de potasio es soluble cuando se calienta en el medio de reacción, la catálisis es homogénea en este caso. La filtración sobre una resina de intercambio catiónico (Amberlit IR-120) hace posible retirar el catalizador del medio de reacción y obtener un rendimiento en carbonato de glicerol de 98%. Este procedimiento presenta la ventaja de evitar cualquier operación delicada para separar glicerol de carbonato de glicerol.

Ejemplo 4: Evaluación de la limpieza de las síntesis de carbonato.

20 Los factores característicos de la química ecológica fueron evaluados para los ejemplos 1 a 3. Se comparan con los de un método de carbonilación usado tradicionalmente en la industria, es decir fosgenación. A partir de 2.003, el fosgeno seguía siendo la fuente más usada de carbonilo, justificando el 80% de la preparación industrial de carbonato. Los resultados se proporcionan en la tabla 3 a continuación.

Tabla 3: Limpieza de las síntesis

Ejemplo	EA (%)	Factor E	PM (%)	EC (%)	EMR (%)	Ecotoxicidad
1	75,9	0,32	75	29	28,6	Ninguna
2	86,1	0,11	90	19	18,7	Ninguna
3	64,8	0,77	56	31	29,7	Ninguna
Fosgenación (Catalizador: piridina)	73,5	6,1	14	100	66,0	Formación de HCl; reactivos altamente tóxicos

EA=economía de átomos
 Factor E = factor medioambiental
 PM = productividad másica
 EC = eficacia de carbono
 EMR=eficiencia másica de la reacción

La conveniencia del método de carbonatación alcohólica desarrollado en los ejemplos 1 a 3 reside en la producción muy baja de desecho (caracterizado por el Factor E) y el impacto significativo sobre la reducción total de la ecotoxicidad de la reacción.

5 El desecho generado por los métodos de los ejemplos 1 a 3 está constituido por el metanol formado durante la reacción y el carbonato de dimetilo que se destila en forma de azeótropo con metanol durante la purificación del medio de reacción. Esta mezcla azeotrópica 70:30 (en peso) metanol:CDM no se recicla fácilmente. Por otra parte, la mayoría del CDM introducido inicialmente en exceso se destila con alta pureza y se puede volver a utilizar en el siguiente lote. Así no se tiene en cuenta en el cálculo del factor medioambiental.

Ejemplo 5: Caracterización de capacidad plastificante.

10 La capacidad plastificante se mide por dos técnicas:

- Mediciones de AMD (análisis mecánico dinámico): observación de una reducción en T_g ;
- Péndulo Persoz: amortiguamiento por la película.

15 Todos los parámetros se estudian comparando las propiedades de una base que contiene un plastificante de referencia, citrato de acetiltributilo, con aquellas bases que contienen carbonato de diisoamilo, carbonato de dilaurilo o carbonato de glicerol.

5.1. Análisis de AMD

5.1.1. Procedimiento

La temperatura de transición vítrea (T_g) de la película se mide por AMD (análisis mecánico dinámico).

20 La temperatura de transición vítrea caracteriza la movilidad de las cadenas poliméricas. Las cadenas que se mueven fácilmente producen polímeros con una temperatura de transición vítrea baja, mientras las cadenas con movilidad reducida producen polímeros con una alta T_g .

Así, quizá sea sensato añadir un plastificante a un polímero si dicho polímero presenta una T_g que es demasiado alta. La molécula de plastificante se pone entre las cadenas poliméricas y las desplaza separadas entre sí, aumentando así el volumen libre.

25 Las propiedades plastificantes de una molécula se pueden caracterizar por lo tanto por la disminución de la temperatura de transición vítrea del polímero estudiado.

Las mediciones se llevan a cabo sobre películas cuya formulación contiene carbonato de diisoamilo, carbonato de dilaurilo o carbonato de glicerol y se comparan con aquellas obtenidas con una película formulada con un plastificante de referencia, citrato de acetiltributilo.

30 5.1.2. Resultados

Los resultados se proporcionan en la tabla a continuación.

Tabla

Formulación	T_g (°C)
Base clara sin plastificante	38,7
Base clara + 5,57% de citrato de acetiltributilo	22,3
Base clara + 5,57% de carbonato de diisoamilo	33,5
Base clara + 5,57% de carbonato de dilaurilo	34,2
Base clara + 5,57% de carbonato de glicerol	17,4

35 Estos resultados muestran claramente el efecto plastificante de los carbonatos y del citrato de acetiltributilo. La disminución en la temperatura de transición vítrea de la base clara es significativa cuando se añaden estas moléculas en la misma. También se observa que a concentraciones iguales, el efecto plastificante de carbonato de glicerol es mayor que el del plastificante de referencia.

La medición de la temperatura de transición vítrea de la nitrocelulosa por AMD hace posible demostrar la mejor capacidad plastificante del carbonato de glicerol con respecto al plastificante de referencia, citrato de acetiltributilo.

5.2. Dureza Persoz

5.2.1. Procedimiento

5 La dureza Persoz se mire con un péndulo Persoz de acuerdo con el protocolo establecido por el solicitante que satisface los estándares ASTM D 4366 y EN ISO 1522.

Las oscilaciones de un péndulo estandarizado, descansando sobre una bola sobre la superficie que se tiene que ensayar, presentan un tiempo de amortiguamiento directamente proporcional a la dureza de dicha superficie.

10 La eficacia de un plastificante da como resultado un pequeño número de oscilaciones, es decir, una película suave que amortigua rápidamente las oscilaciones del péndulo.

La comparación entre los plastificantes se llevó a cabo en una composición estándar, usando disolventes de origen natural.

La composición estándar se proporciona en la tabla 4.

Tabla 4: Composición estándar clara.

Composición (Grado 25)	Cantidad (%)
Acetato de isoamilo	29,45
Etanol	29,45
Nitrocelulosa E27	17,9
Nitrocelulosa E24	
Plastificante	9,9
Resina de poliéster	13,3
Total	100

15

5.2.2 Resultados

Los resultados se proporcionan en la tabla 5 a continuación.

Tabla 5: Evolución de la dureza Persoz con el tiempo para 4 plastificantes.

Tiempo de secado (min)	30	60	120	240
Plastificante	Dureza Persoz			
Sin plastificante	85	161	225	295
Citrato de acetiltributilo	44	75	116	138
Carbonato de diisoamilo	74	109	160	232
Carbonato de dilaurilo	78	106	151	196
Carbonato de glicerol	15	26	35	46

20 Los resultados muestran la evolución de la dureza de una película con el tiempo. Los carbonatos de diisoamilo y dilaurilo son plastificantes para nitrocelulosa, incluso si su capacidad plastificante es menor que la del plastificante de referencia. A concentraciones iguales, la capacidad plastificante del carbonato de glicerol parece mucho mayor que la de citrato de acetiltributilo, un plastificante sintético usado en muchas composiciones de esmalte de uñas. Estos resultados también corroboran los resultados precedentes obtenidos por análisis mecánico dinámico.

25

ES 2 543 418 T3

Ejemplo 6: Formulación de un esmalte de uñas a partir de ingredientes de origen natural.

Se ha formulado un esmalte de uñas exclusivamente a partir de ingredientes de origen vegetal o mineral, de acuerdo con los estándares establecidos por Ecocert®. Las propiedades buscadas para un esmalte de uñas tales como tiempo de secado, brillo y adherencia a la uña son similares, e incluso mejores que, las de una formulación convencional que contiene productos de origen petroquímico.

5

Componentes	Fuente	Composición
Acetato de isoamilo	Fermentación de remolacha + esterificación	50,7%
Etanol	Fermentación de remolacha o caña	12,47%
Nitrocelulosa*	Algodón + nitración	16,2%
Carbonato de glicerol	Glicerol + carbonatación	2,5%
Resina alquídica	Aceite vegetal + esterificación	12,8%
Hectorita de estearalconio	Arcilla + aceite vegetal	1,6%
Ácido cítrico	Fermentación de azúcar	0,03%
Pigmentos orgánicos naturales	Extractos vegetales+ injerto en un soporte mineral	1,5%
Pigmentos minerales	óxidos minerales	0,2%
Nácar	Mica y óxidos minerales	2%

* humedecida al 70% en etanol.

Ejemplo 7: Formulación de una composición para el cuidado cosmético a partir de productos de origen natural.

También se puede obtener la formulación de una composición clara para aplicación de cuidado cosmético a partir de ingredientes de origen vegetal. Se eligió laurato de glicerilo como el ingrediente activo por sus propiedades antibacterianas, antimicrobianas y antifúngicas.

10

Componentes	Fuente	Composición
Acetato de isoamilo	Fermentación de remolacha + esterificación	54,8%
Etanol	Fermentación de remolacha o caña	12%
Nitrocelulosa*	Algodón + nitración	17%
Carbonato de glicerol	Glicerol + carbonatación	3%
Resina alquídica	Aceite vegetal + esterificación	11,2%
Laurato de glicerilo	Aceite de nuez de coco + esterificación	2%

*humedecida al 70% en etanol

REIVINDICACIONES

1. El uso como plastificante de al menos un carbonato de origen natural seleccionado entre los carbonatos de la fórmula (1):



5 en la que:

- R₁ y R₂ son idénticos y cada uno representa un grupo -CH₂-CH₂-CH-(CH₃)₂ o un grupo -(CH₂)₁₁-CH₃ o

- R₁ y R₂ forman juntos una cadena alquílica que comprende 2 a 3 átomos de carbono, soportando los átomos de carbono mencionados uno o más grupos hidroxilo o hidroxialquilo (C₁-C₃),

10 en composiciones cosméticas formadoras de película que comprenden además, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos un polímero formador de película y un medio disolvente.

2. El uso según la reivindicación 1, en el que el carbonato de origen natural es producido a partir de materiales vegetales renovables, brutos.

3. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el carbonato de origen natural se elige del grupo que comprende: carbonato de diisoamilo, carbonato de dilaurilo y carbonato de glicerol.

15 4. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el carbonato de origen natural es carbonato de glicerol.

5. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto de la fórmula (1) usado como plastificante está presente en un contenido que oscila de 0,1% a 30% en peso con respecto al peso total de la composición, ventajosamente de 0,1% a 20%, incluso más ventajosamente de 1% a 10%.

20 6. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero formador de película se elige del grupo constituido por: poliuretanos, polímeros acrílicos, polímeros vinílicos, poliésteres, poliamidas y polímeros de celulosa.

7. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polímero formador de película es nitrocelulosa.

25 8. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición incluye un medio disolvente orgánico.

9. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición incluye un medio disolvente acuoso.

30 10. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el polímero formador de película está presente, en materia seca, en un contenido que oscila de 1% a 60% en peso con respecto al peso total de la composición, mejor aún de 10% a 40% en peso.

11. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición incluye al menos un aditivo elegido del grupo constituido por: agentes espesantes, agentes extendedores, agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, conservantes, filtros de ultravioleta, colorantes, pigmentos, ingredientes activos, tensioactivos, agentes hidratantes, fragancias, neutralizantes, estabilizantes y antioxidantes.

35 12. El uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el carbonato de origen natural se elige entre carbonatos de diisoamilo, dilaurilo y glicerol, que se prepara por la reacción de carbonato de dimetilo con, respectivamente, alcohol isoamílico, alcohol laurílico y glicerol que proceden de una planta.

13. Un esmalte de uñas que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable:

40 - al menos un carbonato de origen natural seleccionado entre los carbonatos de la fórmula (1) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

- al menos un polímero formador de película, especialmente como se define en cualquiera de las reivindicaciones 6, 7 y 10 y

- un medio disolvente que comprende un aceite de fusel esterificado que comprende una mezcla de acetato C₃-C₇ que contiene:

45 • 30% a 95%, ventajosamente 30% a 90%, incluso más ventajosamente 50% a 80%, de una mezcla de acetato de amilo secundario, acetato de isoamilo y acetato de n-amilo;

• 0,5% a 20%, ventajosamente 5% a 15%, de una mezcla de acetato de n-propilo y acetato de isopropilo y

- 2% a 63%, ventajosamente 10% a 20%, de una mezcla de acetato de n-butilo y acetato de isobutilo.

5 14. El esmalte de uñas según la reivindicación 13, en el que el esmalte de uñas incluye al menos un aditivo elegido del grupo que consiste en: agentes espesantes, agentes extendedores, agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, conservantes, filtros de ultravioleta, colorantes, pigmentos, ingredientes activos, tensioactivos, agentes hidratantes, fragancias, neutralizantes, estabilizantes y antioxidantes.

15. Un método para el maquillaje o cuidado cosmético de material queratinoso, especialmente de las uñas, en el que se aplica una composición cosmética formadora de película o un esmalte de uñas que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable:

10 - al menos un carbonato de origen natural seleccionado entre los carbonatos de la fórmula (1) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

- al menos un polímero formador de película, especialmente como se define en cualquiera de las reivindicaciones 6, 7 y 10 y

- un medio disolvente que comprende un aceite de fusel esterificado que comprende una mezcla de acetato C₃-C₇ que contiene:

15 • 30% a 95%, ventajosamente 30% a 90%, incluso más ventajosamente 50% a 80%, de una mezcla de acetato de amilo secundario, acetato de isoamilo y acetato de n-amilo;

• 0,5% a 20%, ventajosamente 5% a 15%, de una mezcla de acetato de n-propilo y acetato de isopropilo y

• 2% a 63%, ventajosamente 10% a 20%, de una mezcla de acetato de n-butilo y acetato de isobutilo,

al material queratinoso.

20 16. El método según la reivindicación 15, en el que la composición cosmética formadora de película o el esmalte de uñas incluye al menos un aditivo elegido del grupo constituido por: agentes espesantes, agentes extendedores, agentes humectantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, conservantes, filtros de ultravioleta, colorantes, pigmentos, ingredientes activos, tensioactivos, agentes hidratantes, fragancias, neutralizantes, estabilizantes y antioxidantes.