

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 053**

51 Int. Cl.:

**C08F 220/18** (2006.01)  
**A61K 8/81** (2006.01)  
**A61Q 19/08** (2006.01)  
**C08L 33/08** (2006.01)  
**C08L 33/10** (2006.01)  
**C08L 43/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2015 PCT/EP2015/064429**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15197778**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2015 E 15732230 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 3161026**

54 Título: **Copolímero fosfónico y su utilización en cosmética**

30 Prioridad:

**25.06.2014 FR 1455877**

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

**21.03.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LION, BERTRAND y  
SABATIE, LAURENT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 705 053 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**

Copolímero fosfónico y su utilización en cosmética

5 La presente invención se refiere a nuevos polímeros con grupo ácido fosfónico y a su utilización en el campo de la cosmética.

10 Durante el proceso de envejecimiento, aparecen diferentes signos sobre la piel, muy característicos de este envejecimiento, que se traducen especialmente por una modificación de la estructura y de las funciones cutáneas. Los principales signos clínicos del envejecimiento cutáneo son, en particular, la aparición de pequeñas arrugas y de arrugas profundas, en aumento con la edad.

15 Se conoce tratar estos signos del envejecimiento utilizando unas composiciones cosméticas o dermatológicas que contienen unos activos capaces de luchar contra el envejecimiento, tales como los  $\alpha$ -hidroxi-ácidos, los  $\beta$ -hidroxi-ácidos, y los retinoides. Estos activos actúan sobre las arrugas eliminando las células muertas de la piel y acelerando el proceso de renovación celular. Sin embargo, estos activos presentan el inconveniente de ser eficaces para el tratamiento de las arrugas sólo después de un cierto tiempo de aplicación. Ahora bien, se busca cada vez más obtener un efecto inmediato de los activos utilizados, conduciendo rápidamente a un alisado de las arrugas y pequeñas arrugas y a la desaparición de las marcas de fatiga.

20 El documento EP1776946 describe una composición cosmética antiarrugas que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos un copolímero estadístico de cadena principal lineal de naturaleza etilénica, en la que dicho copolímero consiste en al menos un 70% en peso de unidades monoméricas procedentes de monómeros, de los cuales los homopolímeros son hidrófobos y presentan una temperatura de transición vítrea superior a 40°C y al menos una unidad monomérica procedente de un monómero hidrófilo iónico al menos parcialmente neutralizada.

25 El documento EP1621560 divulga un copolímero que comprende al menos dos ramificaciones poliméricas, que comprenden cada una al menos un punto de ramificación al menos trivalente, distinta e independiente la una de la otra, caracterizado por que una primera ramificación comprende al menos un primer monómero seleccionado del grupo formado por el acrilato de isobomilo, el metacrilato de isobomilo, el acrilato de isobutilo, el metacrilato de isobutilo, y el acrilato de etil-2-hexilo y por que al menos una segunda ramificación comprende al menos un segundo monómero seleccionado, idéntico o diferente de dicho primer monómero, y seleccionado de dicho grupo. El copolímero puede también comprender del 0 al 50% en peso de un monómero adicional.

30 Los inventores han descubierto que nuevos polímeros con grupo ácido fosfónico permiten obtener una película transparente (no blanquecina) y homogénea, que no se desmorona, contrariamente a los copolímeros similares que contienen ácido acrílico en lugar del monómero ácido fosfónico. La película presenta además la propiedad de no pegarse ni transferirse al contacto con el dedo.

35 Tales polímeros presentan también un efecto tensor sobre la piel mejorado y permite así atenuar las arrugas de la piel de manera inmediata. Además, cuando el polímero fosfónico se asocia con un compuesto aminado particular, el efecto tensor obtenido también se mejora y este efecto presenta además una buena resistencia al agua y, por lo tanto, una buena remanencia al agua.

40 Estos polímeros filmógenos son también convenientes para el maquillaje de las materias queratínicas, en particular para el maquillaje de la piel o de los labios, tales como las bases de maquillaje, las barras de labios.

45 De manera más precisa, la presente invención tiene por objeto un copolímero procedente de la polimerización del:

- 50 (i) 70 al 95% en peso, del peso total de los monómeros, de (met)acrilato de isobornilo;
- (ii) del 1 al 30% en peso de monómero ácido vinilfosfónico de fórmula (I) definida a continuación;
- 55 (iii) del 0 al 20% en peso de un monómero adicional.

Tal copolímero se denomina a continuación polímero fosfónico.

60 La invención tiene también por objeto una composición que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, un polímero fosfónico tal como se ha descrito anteriormente.

65 La invención tiene también por objeto un procedimiento, especialmente cosmético, de cuidado o de maquillaje de las materias queratínicas, en particular de la piel, que comprende la aplicación tópica sobre las materias queratínicas, en particular de la piel, de una composición, en particular cosmética, que comprende un polímero fosfónico tal como se ha descrito anteriormente.

La invención tiene en particular por objeto un procedimiento, especialmente cosmético, de cuidado o de maquillaje de la piel o de los labios, más particularmente de la piel de la cara, en particular de la piel arrugada, que comprende la aplicación tópica sobre la piel de una composición, especialmente cosmética, que comprende un polímero fosfónico al como se ha descrito anteriormente.

5 La invención tiene también por objeto un procedimiento, especialmente cosmético, de cuidado de la piel, más particularmente de la piel de la cara, en particular de la piel arrugada, que comprende la aplicación tópica sobre la piel de una composición, especialmente cosmética, que comprende un polímero fosfónico tal como se ha descrito anteriormente.

10 El procedimiento según la invención está particularmente destinado a alisar la piel humana de la cara y/o del cuerpo y/o disminuir o borrar los signos del envejecimiento cutáneo, en particular reducir o borrar las arrugas y/o las pequeñas arrugas de la piel.

15 Según un modo de realización del procedimiento según la invención, se efectúa la aplicación tópica sobre las materias queratínicas, en particular sobre la piel, de una mezcla extemporánea de una composición que comprende un polímero fosfónico tal como se ha descrito anteriormente y de un compuesto aminado, o de una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, tal como se define a continuación.

20 Según otro modo de realización del procedimiento según la invención, se efectúa la aplicación secuencial sobre las materias queratínicas, en particular sobre la piel, de una composición que comprende un polímero fosfónico tal como se ha descrito anteriormente y de un compuesto aminado, o de una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, tales como se definen a continuación.

25 La invención tiene también por objeto la utilización cosmética como agente tensor de la piel, en particular de una piel arrugada, de un polímero fosfónico tal como se describe anteriormente, eventualmente en mezcla con un compuesto aminado, o de una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, tal como se define a continuación.

30 La invención tiene también por objeto una composición, especialmente cosmética, obtenida por mezcla de una composición que comprende dicho polímero fosfónico tal como se ha descrito anteriormente y de un compuesto aminado o de una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, tal como se define a continuación.

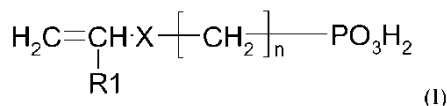
35 La invención tiene también por objeto un kit que comprende una primera composición que comprende dicho polímero fosfónico tal como se ha descrito anteriormente y una segunda composición que comprende un compuesto aminado tal como se describe a continuación y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, envasándose la primera y la segunda composiciones cada una en un conjunto de envasado distinto.

40 El conjunto de envasado de las composiciones es, de manera conocida, cualquier envase adecuado para almacenar las composiciones cosméticas (especialmente frascos, tubo, frasco pulverizador, frasco aerosol).

Tal kit permite aplicar el procedimiento de tratamiento de la piel según la invención.

45 El polímero fosfónico según la invención comprende un (met)acrilato de isobornilo, un monómero ácido vinilfosfónico de fórmula (I) y eventualmente un monómero adicional tales como se definen a continuación.

El monómero ácido vinilfosfónico responde a la fórmula (I) siguiente:



50 en la que:

R1 designa H o -CH<sub>3</sub>;

55 X designa un enlace covalente y n designa un número entero que va de 0 a 14;

o X designa un grupo -COO- y n designa un número entero que va de 2 a 6.

60 Ventajosamente, para el monómero de fórmula (I), X designa un enlace covalente y n es un número entero que va de 0 a 6 o X designa un grupo -COO- y n es un número entero que va de 2 a 4.

Preferiblemente, para el monómero de fórmula (I):

R1=H

X designa un enlace covalente y n es un número entero que va de 0 a 4.

5 Como ejemplo de monómero de fórmula (I), se puede citar:

el ácido vinilfosfónico;

10 el ácido 3-butenilfosfónico;

el ácido 4-pentenilfosfónico;

15 el ácido 10-undecenilfosfónico;

el ácido 11-dodecenilfosfónico;

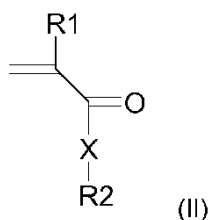
el éster 2-fosfonoetilo del ácido 2-propenoico;

20 el éster 2-fosfonoetilo del ácido 2-methyl 2-propenoico.

Preferiblemente, el monómero (I) es el ácido vinilfosfónico.

25 El monómero adicional eventualmente presente es diferente de los monómeros de (met)acrilato de isobornilo y de ácido vinilfosfónico.

En particular, el monómero adicional puede seleccionarse entre los monómeros de fórmula (II):



30 en la que:

R<sub>1</sub> designa un átomo de hidrógeno o un radical metilo;

35 X designa O o NH o NR<sub>3</sub>;

R<sub>2</sub> designa o radical alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> o ramificado de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> o cíclico de C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> o un radical hidrocarbonado insaturado lineal de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> o ramificado de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o cíclico de C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> o un radical -(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>-CH<sub>3</sub> con b que va de 5 a 70, entendiéndose que X = O cuando R<sub>2</sub> es un radical de fórmula -(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>-CH<sub>3</sub>;

40 R<sub>3</sub> designa un radical alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o ramificado de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>.

45 Como radical alquilo se pueden citar los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, tertibutilo, pentilo, isopentilo, hexilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, decilo, undecilo, laurilo, miristilo, palmitilo, estearilo, eicosilo, behenilo.

Según un modo de realización preferido, el copolímero no tiene monómero adicional.

Ventajosamente, se utilizan unos copolímeros de (met)acrilato de isobornilo y de ácido vinilfosfónico.

50 El polímero según la invención se selecciona preferentemente entre copolímeros procedentes de la polimerización de:

55 - del 70 al 95% en peso, del peso total de los monómeros, de (met)acrilato de isobornilo;

- del 5 al 30% en peso de monómero ácido vinilfosfónico de fórmula (I) tal como se ha descrito anteriormente.

Preferiblemente, el polímero según la invención se selecciona entre los copolímeros procedentes de la polimerización de:

- del 75 al 95% en peso, del peso total de los monómeros, de (met)acrilato de isobornilo;

- del 5 al 25% en peso de monómero ácido vinilfosfónico de fórmula (I) tal como se ha descrito anteriormente.

5 Según un modo preferido de la invención, el polímero se selecciona entre los copolímeros procedentes de la polimerización de:

- del 70 al 95% en peso, del peso total de los monómeros, de (met)acrilato de isobornilo;

10 - del 5 al 30% en peso de ácido vinilfosfónico;

Y preferiblemente, de:

15 - del 75 al 95% en peso, del peso total de los monómeros, de (met)acrilato de isobornilo;

- del 5 al 25% en peso de ácido vinilfosfónico.

20 Como ejemplos de copolímeros según la invención, se pueden citar los copolímeros acrilato de isobornilo/ácido vinilfosfónico, en particular los copolímeros acrilato de isobornilo/ácido vinilfosfónico (80/20) o 90/10 (peso/peso).

El copolímero puede ser un polímero estadístico, alternado (bloque), de gradiente. Preferentemente, el copolímero es estadístico.

25 El copolímero según la invención se puede preparar mediante una polimerización radicalar de los monómeros descritos anteriormente, especialmente en mezcla o añadidos secuencialmente durante la polimerización, especialmente utilizando un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición superior o igual a 60°C, como por ejemplo el isododecano, el etanol, el acetato de etilo, el tetrahidrofurano, el metiltetrahidrofurano, la metil etil cetona. El disolvente orgánico permite solubilizar los monómeros realizados y el polímero formado.

30 La polimerización se efectúa especialmente en presencia de un cebador radicalar, en particular de tipo peróxido (por ejemplo peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo: Trigonox 21S; 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano: Trigonox 141; peroxipivalato de terc-butilo: Trigonox 25C75 de AkzoNobel) o azoico por ejemplo (AIBN: azobisisobutironitrilo; V50: dihidrocloruro de 2,2'-azo-bis(2-amidinopropano)).

35 La polimerización puede efectuarse a una temperatura que va de 60 a 100°C, preferentemente que va de 60 a 85°C.

La duración de la polimerización puede ser de aproximadamente 24 horas.

40 Se entiende por "agente tensor" unos compuestos susceptibles de tener un efecto tensor aparente, es decir alisar la piel y reducir, incluso hacer desaparecer, de manera inmediata las arrugas y las pequeñas arrugas.

El efecto tensor se puede caracterizar por un ensayo *in vitro* de retracción, tal como se describe en el ejemplo 5.

45 Preferentemente, el polímero fosfónico según la invención tiene un peso molecular medio en peso que va de 5000 a 1 000 000 Daltons, más preferiblemente que va de 10000 a 500 000 Daltons, y aún más preferiblemente que va de 15000 a 350 000 Daltons. El peso molecular puede determinarse en particular por cromatografía por exclusión estérica, eluyente THF + 0,2 M KCl, patrón poliestireno, detector refractómetro 2414 de WATERS.

50 El polímero fosfónico tal como se ha definido anteriormente puede estar presente en la composición según la invención en una cantidad que va del 0,1 al 10% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 0,5% al 10% en peso, y preferiblemente que va del 1% al 8% en peso, y más preferiblemente que va del 1% al 6% en peso.

55 Según un primer modo de realización del procedimiento según la invención, se realiza una mezcla extemporánea del polímero fosfónico según la invención y de un componente adicional tal como se define a continuación, y se aplica la mezcla sobre la piel.

60 Según un segundo modo de realización del procedimiento según la invención, se efectúa una aplicación secuencial por un lado del polímero fosfónico y, por otro lado, de un componente adicional tal como se define a continuación.

El componente adicional utilizado en el procedimiento según la invención es especialmente un compuesto aminado seleccionado entre los compuestos aminados que tienen varios grupos amina primaria y/o amina secundaria o también los aminosilanos. Se puede seleccionar por lo tanto entre los compuestos aminosilanos, los compuestos diaminados, los compuestos triaminados o los compuestos poliaminados.

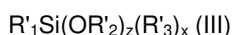
65

Según un primer modo de realización de la invención, el compuesto aminado es un compuesto que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, en particular un compuesto no polimérico.

5 Por compuesto no polimérico, se entiende un compuesto que no se obtiene directamente por una reacción de polimerización de monómeros.

10 Como compuestos aminados, se pueden citar el N-metil-1,3-diaminopropano, el N-propil 1,3-diaminopropano, el N-isopropil 1,3-diaminopropano, el N-ciclohexil 1,3-diaminopropano, el 2-(3-aminopropilamino) etanol, la 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, la bis(3-aminopropil)amina, la metil bis(3-aminopropil)amina, el N-(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano, la N,N-dimetildipropilentriamina, el 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, la N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina, la etilendiamina, la 1,3-propilendiamina, la 1,4-butilendiamina, la lisina, la cistamina, la xilendiamina, la tris(2-aminoetil)amina, la espermidina.

15 El compuesto aminado se puede seleccionar también entre aminosilanos, tales como los de fórmula (III):



en la que:

20 \* R'<sub>1</sub> es una cadena hidrocarbonada de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal o ramificada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica sustituida con un grupo seleccionado entre los grupos:

- amina NH<sub>2</sub> o NHR con R= alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

25 - un grupo arilo o ariloxi sustituido con un grupo amino o con un grupo aminoalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

pudiendo R'<sub>1</sub> estar interrumpido en su cadena por un heteroátomo (O, S, NH) o un grupo carbonilo (CO), estando R'<sub>1</sub> unido al átomo de silicio directamente a través de un átomo de carbono,

30 \* R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

\* z designa un número entero que va de 1 a 3, y

35 \* x designa un número entero que va de 0 a 2,

con z+x =3.

40 Preferentemente, R'<sub>2</sub> representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente, R'<sub>2</sub> representa un grupo alquilo lineal que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente, R'<sub>2</sub> representa el grupo etilo.

45 Preferentemente, R'<sub>3</sub> representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente, R'<sub>3</sub> representa un grupo alquilo lineal que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente, R'<sub>3</sub> representa el grupo metilo o etilo.

50 Preferentemente, R'<sub>1</sub> es una cadena acíclica.

Preferentemente, R'<sub>1</sub> es una cadena hidrocarbonada de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal o ramificada, saturada o insaturada, sustituida con un grupo amina NH<sub>2</sub> o NHR (R= alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o aromático de C<sub>6</sub>). Preferiblemente, R'<sub>1</sub> es una cadena hidrocarbonada de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal saturada sustituida con un grupo amina NH<sub>2</sub>. Más preferiblemente, R'<sub>1</sub> es una cadena hidrocarbonada de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, lineal saturada sustituida con un grupo amina NH<sub>2</sub>.

Preferentemente, R'<sub>1</sub> es una cadena hidrocarbonada de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal saturada sustituida con un grupo amina NH<sub>2</sub>,

60 R'<sub>2</sub> representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,

R'<sub>3</sub> representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono.

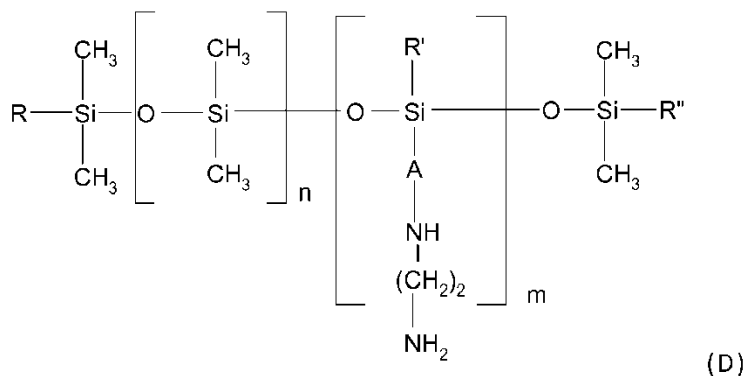
Preferentemente, z es igual a 3.

65



en la fórmula (C), el valor de n es tal que el peso molecular medio en peso de la silicona está comprendido entre 500 y 3000. Como ejemplo de silicona (C), se pueden citar aquellas vendidas bajo las denominaciones "MCR-A11", "MCR-A12" por la compañía GELEST.

5 las amodimeticonas de fórmula (D):



10 en la que R, R' y R'', idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxilo, A representa un grupo alquileo de C<sub>3</sub> y m y n son tales que la masa molecular media en peso del compuesto está comprendida entre 5 000 y 500 000 aproximadamente.

15 Las poliéteres aminas especialmente conocidas bajo la referencia JEFFAMINA de la compañía HUNSTMAN; y especialmente:

Las polietilenglicol y/o polipropilenglicol α, ω-diamina (con función amina al final de la cadena) como aquellas vendidas bajo las denominaciones JEFFAMINA D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-9000, ED-2003.

20 Las politetrahidrofurano (o politetrametilenglicol) α, ω-diamina,

Las polibutadienos α, ω-diamina;

Los dendrímeros poliamidoamina (PANAM) con funciones aminas terminales.

25 Los poli(met)acrilatos o poli(met)acrilamidas portadores de funciones aminas primarias o secundarias laterales tales como la poli(3-aminopropil)metacrilamida, el poli(2-aminoetil) metacrilato.

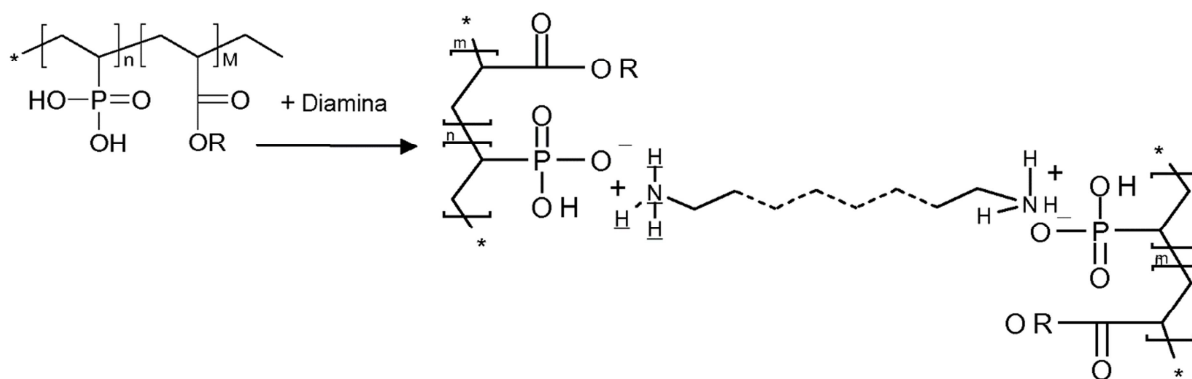
30 Como polímero aminado, se utilizan preferentemente las polietilenglicol y/o polipropilenglicol α,ω-diamina y los polidimetilsiloxanos que comprenden unos grupos terminales aminopropilo.

Preferiblemente, los compuestos aminados utilizados en el procedimiento según la invención se seleccionan entre la etilendiamina, la lisina, el 3-aminopropiltriethoxi-silano (APTES). Más preferiblemente, se utiliza el 3-aminopropiltriethoxi-silano (APTES).

35 Ventajosamente, el compuesto aminado utilizado en el procedimiento según la invención se utiliza según una relación molar compuesto aminado / ácido fosfónico que va de 0,01 a 10, preferentemente que va de 0,1 a 5, preferentemente que va de 0,1 a 2, y más preferentemente que va de 0,1 a 1.

40 El compuesto aminado en contacto con el polímero fosfónico reacciona con las funciones ácido fosfónico, por ejemplo de la manera siguiente:





Otros componentes adicionales particulares pueden utilizarse en el procedimiento según la invención para contribuir a mejorar las propiedades filmógenas del polímero según la invención. Tales componentes adicionales son, especialmente, las sales de iones de metal divalente o trivalente, las arcillas, los óxidos metálicos descritos a continuación.

La composición según la invención puede comprender unas sales de iones de metal divalente o trivalente, en particular seleccionadas entre las sales de iones procedentes de Al(III), Ca(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Mn(II), Zn(II) y sus mezclas. Se prefieren los iones procedentes de Ca(II), Mg(II).

Las sales de estos iones metálicos son bien conocidas con, por ejemplos, los aniones tales como gluconato, cloruro, sulfato, hidróxido, acetato, estearato. Por ejemplo, se pueden utilizar las sales siguientes: gluconato de calcio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de cobre, gluconato de magnesio, el sulfato de hierro, gluconato de hierro, sulfato de aluminio, estearato de sodio.

Dichas sales de metal divalente o trivalente pueden estar presentes en la composición según la invención en un contenido que va del 0,1 al 20% en peso, preferentemente del 0,1 al 15% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Alternativamente, la sal de iones de metal divalente o trivalente se puede aplicar secuencialmente en el procedimiento según la invención.

La composición según la invención puede comprender una arcilla.

Las arcillas son unos productos ya bien conocidos en sí, que son descritas, por ejemplo, en la obra "Minéralogie des argiles, S. Caillière, S. Hénin, M. Rautureau, 2ª edición 1982, Masson", cuya enseñanza está aquí incluida a título de referencia.

Entre las arcillas, se pueden citar a título de ejemplos, las arcillas de la familia de las esmectitas tales como la laponita y la montmorillonita, de la familia de las kaolinitas tales como la kaolinita, la dickita, la nacrita, las arcillas eventualmente modificadas de la familia de la halosita, de la dombasita, de la antigorita, de la bentierina, de la pirofilita, de las montmorillonitas, de la beidellita, de las vermiculitas, del talco, de la estevensita, de las hectoritas, de las bentonitas, de las saponitas, de las cloritas, de la sepiolita y de la illita.

La o las arcillas presentes en la composición de la invención pueden ser naturales o sintéticas. La arcilla natural es una roca sedimentaria compuesta por una amplia parte de minerales específicos, silicatos en general de aluminio. El kaolín es así una arcilla natural.

Las arcillas se pueden modificar también químicamente por diversos compuestos tales como los ácidos acrílicos, los polisacáridos (por ejemplo la carboximetilcelulosa) o los cationes orgánicos.

Preferentemente, se utilizan, en el ámbito de la presente invención, las arcillas que son cosméticamente compatibles con y aceptables para el cabello, la piel y/o el cuero cabelludo.

Según un modo de realización particular de la presente invención, la arcilla utilizada se selecciona entre la kaolinita, las montmorillonitas, las saponitas, las laponitas, las bentonitas, y en particular las hectoritas y las illitas. Se utilizan también más particularmente las mezclas de arcillas, y arcillas naturales.

A título de arcilla natural, se pueden citar las arcillas verdes, especialmente ricas en illita; las arcillas ricas en montmorillonita, conocidas bajo la denominación tierra de Sommière, o como las bentonitas, o también las arcillas blancas ricas en kaolinita. Como bentonitas, se pueden citar en particular aquellas comercializadas bajo las

## ES 2 705 053 T3

denominaciones "BENTONE 38 VCG", "BENTONE GEL CAO V", "BENTONE 27 V" y "BENTONE GEL MIO V" "BENTONE GEL ISD V" por la compañía ELEMENTIS.

5 Las montmorillonitas y las esmectitas son unos silicatos de aluminio y/o de magnesio hidratados. Se puede citar, a título de ejemplo, la montmorillonita comercializada bajo la denominación GEL WHITE H por la compañía ROCKWOOD ADDITIVES, la esmectita purificada comercializada bajo la denominación VEEGUM GRANULES por la compañía VANDERBILT. Se puede citar también la montmorillonita comercializada bajo la denominación Kunipia G4 por la compañía Kunimina y la sepiolita Pangel S9 comercializada por la compañía TOLSA.

10 Se pueden citar a título de ejemplos de kaolinitas las kaolines comercializadas bajo las denominaciones COSLIN C 100 por la compañía BASF PERSONAL CARE INGREDIENTS o KAOLIN SUPREME por la compañía IMERYS.

15 Los talcos son unos silicatos de magnesio hidratados que comprenden lo más frecuentemente silicato de aluminio. La estructura cristalina del talco consiste en capas repetidas de un sándwich de brucita entre capas de sílice. A título de ejemplos, se puede citar el silicato de magnesio micronizado de granulometría de 5 micrones comercializado bajo la denominación MICRO ACE P3 por la compañía NIPPON TALC o los talcos comercializados bajo las denominaciones ROSE TALC y TALC SG-2000 por la compañía NIPPON TALC, J 68 BC por la compañía US COSMETICS (MIYOSHI), LYZENAC 00 y LUZENAC PHARMA M por la compañía LUZENAC, y TALC JA-46R por la compañía ASADA MILLING.

20 A título de saponita, que pertenece a la familia de las montmorillonitas, se puede citar la saponita sintética, especialmente aquella vendida por la compañía Kunimina bajo la denominación SUMECTON®.

25 A título de ejemplo de laponita sintética, se puede citar la laponita XLG XLG comercializada por la compañía Rockwood.

30 La arcilla puede estar presente en la composición según la invención en una cantidad que va del 0,1 al 50% en peso, especialmente del 1 al 30% en peso y en particular del 1 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

Los óxidos metálicos se pueden seleccionar entre el dióxido de titanio, los óxidos de hierro, los óxidos de circonio, los óxidos de zinc, los óxidos de cerio, los óxidos de cromo. Se utilizan preferentemente los óxidos de hierro o el dióxido de titanio.

35 El óxido metálico puede estar en la composición según la invención en una cantidad que va del 0,1 al 50% en peso, especialmente del 1 al 30% en peso y en particular del 1 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

40 La composición según la invención es generalmente adecuada para una aplicación tópica sobre las materias queratínicas, en particular sobre la piel, y comprende por lo tanto generalmente un medio fisiológicamente aceptable, es decir un medio compatible con la piel y/o sus faneras. Se trata preferentemente de un medio cosméticamente aceptable, es decir que presenta un color, un olor y un tacto agradables y que no genera molestias inaceptables (picores, tirantezas, rojeces), susceptibles de disuadir a la consumidora de utilizar esta composición.

45 La composición según la invención puede presentarse en todas las formas galénicas clásicamente utilizadas para una aplicación tópica y especialmente en forma de dispersiones de tipo loción o gel acuoso u oleoso, de emulsiones de consistencia líquida o semi-líquida de tipo leche, obtenidas por dispersión de una fase grasa en una fase acuosa (H/E) o inversamente (E/H), o de suspensiones o emulsiones de consistencia blanda, semi-sólida o sólida de tipo crema o gel, o también de emulsiones múltiples (E/H/E o H/E/H), de microemulsiones, de dispersiones vesiculares de tipo iónico y/o no iónico, o de dispersiones cera/fase acuosa. Estas composiciones se preparan según los métodos habituales.

50 Según un modo preferido de realización de la invención, la composición se presenta en forma de una emulsión H/E o de un gel oleoso.

55 Ventajosamente, la composición según la invención comprende un aceite, especialmente en una cantidad que puede ir del 50 al 99% en peso.

60 La composición según la invención puede comprender un aceite volátil.

65 Por "aceite volátil" se entiende, en el sentido de la invención, cualquier aceite susceptible de evaporarse al contacto de la piel, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Los aceites volátiles de la invención son unos aceites cosméticos volátiles, líquidos a temperatura ambiente, que tienen una presión de vapor diferente de cero, a temperatura ambiente y presión atmosférica, que va en particular de 0,13 Pa a 40.000 Pa (0,001 a 300 mm de Hg) y preferentemente que va de 1,3 a 1300 Pa (0,01 a 10 mm de Hg).

Estos aceites volátiles pueden ser unos aceites hidrocarbonados, especialmente de origen animal o vegetal, unos aceites siliconados, o sus mezclas. Se entiende por "aceite hidrocarbonado" un aceite que contiene principalmente unos átomos de hidrógeno y de carbono, y eventualmente unos átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o de fósforo.

Los aceites hidrocarbonados volátiles se pueden seleccionar entre los aceites hidrocarbonados que tienen de 8 a 16 átomos de carbono, y en particular los alcanos ramificados de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> como los isoalcanos de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> de origen petrolífero (también denominados isoparaffinas) como el isododecano (también denominado 2,2,4,4,6-pentametilheptano), el isodecano, el isohexadecano, y por ejemplo los aceites vendidos bajo los nombres comerciales de Isopars® o de PermethyIs®.

Como aceites volátiles, se pueden utilizar también las siliconas volátiles, como por ejemplo los aceites de siliconas lineales o cíclicas volátiles, especialmente aquellos que tienen una viscosidad  $\leq 5$  centistokes ( $5 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s), y que tienen en particular de 2 a 10 átomos de silicio, preferentemente de 2 a 7 átomos de silicio, comprendiendo estas siliconas eventualmente unos grupos alquilo o alcoxi que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. Como aceite de silicona volátil utilizable en la invención, se puede citar especialmente el octametilciclotetrasiloxano, el decametilciclopentasiloxano, el dodecametilciclohexasiloxano, el heptametilhexiltrisiloxano, el heptametiloctiltrisiloxano, el exametildisiloxano, el octametiltrisiloxano, el decametiltetraqsiloxano, el dodecametilpentasiloxano, y sus mezclas.

La composición según la invención puede comprender un aceite no volátil.

Por "aceite no volátil" se entiende un aceite que se queda sobre la piel a temperatura ambiente y presión atmosférica al menos durante varias horas y que tiene en particular una presión de vapor inferior a 1,33 Pa (0,01 mm de Hg).

Estos aceites no volátiles pueden ser unos aceites hidrocarbonados, especialmente de origen animal o vegetal, unos aceites siliconados, o sus mezclas. Se entiende por "aceite hidrocarbonado" un aceite que contiene principalmente unos átomos de hidrógeno y de carbono y eventualmente unos átomos de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y/o de fósforo.

Los aceites no volátiles se pueden seleccionar entre los aceites hidrocarbonados, llegado el caso, fluorados y/o los aceites siliconados no volátiles.

Como aceite hidrocarbonado no volátil, se pueden citar en particular:

- los aceites hidrocarbonados de origen animal,

- los aceites hidrocarbonados de origen vegetal tales como los, triglicéridos constituidos de ésteres de ácidos grasos y de glicerol cuyos ácidos grasos pueden tener longitudes de cadenas variadas de C<sub>4</sub> a C<sub>24</sub>, pudiendo estas últimas ser lineales o ramificadas, saturadas o insaturadas; estos aceites son especialmente los triglicéridos heptanoicos u octanoicos, los aceites de germen de trigo, de girasol, de pepitas de uva, de sésamo, de maíz, de albaricoco, de ricino, de karité, de aguacate, de oliva, de soja, de almendra dulce, de palma, de colza, de algodón, de avellana, de macadamia, de jojoba, de alfalfa, de amapola, de calabaza potimarrón, de sésamo, de calabaza, de grosella, de onagro, de mijo, de cebada, de quinoa, de centeno, de cártamo, de bancoulier, de pasiflora, de rosa mosqueta; la manteca de karité; o también los triglicéridos de los ácidos caprílico/cáprico como los vendidos por la compañía Stéarineries Dubois o aquellos vendidos bajo las denominaciones MIGLYOL 810<sup>®</sup>, 812<sup>®</sup> y 818<sup>®</sup> por la compañía Dynamit Nobel,

- los éteres de síntesis que tienen de 10 a 40 átomos de carbono;

- los hidrocarburos lineales o ramificados de origen mineral o sintético tales como la vaselina, los polidecenos, el polliisobuteno hidrogenado tal como el parleam<sup>®</sup>, el escualeno, los aceites de parafina, y sus mezclas,

- los ésteres de síntesis como los aceites de la fórmula R<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub> en la que R<sub>1</sub> representa un resto de un ácido graso lineal o ramificado que comprende de 1 a 40 átomos de carbono y R<sub>2</sub> representa una cadena hidrocarbonada especialmente ramificada que contiene de 1 a 40 átomos de carbono con la condición de que R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> sea  $\geq 10$ , como por ejemplo el aceite de purcellina (octanoato de cetoestearilo), el miristato de isopropilo, el palmitato de isopropilo, los benzoatos de alcoholes de C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub>, el laurato de hexilo, el adipato de diisopropilo, el isononanoato de isononilo, el palmitato de 2-etil-hexilo, el isoestearato de isoestearilo, el laurato de 2-hexil-decilo, el palmitato de 2-octil-decilo, el miristato de 2-octil-dodecilo, unos heptanoatos, octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alcoholes o de polialcoholes como el dioctanoato de propilenglicol; los ésteres hidroxilados como el lactato de ioestearilo, el malato de diisoestearilo, el lactato de 2-octil-dodecilo; los ésteres de polioles y los ésteres de pentaeritritol,

- los alcoholes grasos líquidos a temperatura ambiente de cadena carbonada ramificada y/o insaturada de 12 a 26 átomos de carbono como el octildodecanol, el alcohol isosteárico, el alcohol oleico, el 2-hexildecanol, el 2-butiloctanol, y el 2-undecilpentadecanol,

- los ácidos grasos superiores tales como el ácido oleico, el ácido linoleico el ácido linoléico y sus mezclas,

5 Los aceites de silicona no volátiles utilizables en la composición según la invención pueden ser los polidimetilsiloxanos (PDMS) no volátiles, los polidimetilsiloxanos que comprenden grupos de alquilo o alcoxi colgantes y/o en extremos de cadena siliconada, grupos que tienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono, las siliconas feniladas como las fenilo trimeticonas, las fenil dimeticonas, los fenilo trimetilsiloxi difenilsiloxanos, las difenilo dimeticonas, los difenilo metildifenilo trisiloxanos, y sus mezclas.

10 La composición puede ser anhidra. Se entiende por composición anhidra una composición que contiene menos del 2% en peso de agua, incluso menos del 0,5% de agua, y especialmente sin agua. Llegado el caso, tan bajas cantidades de agua pueden llevarse especialmente por ingredientes de la composición que pueden contener unas cantidades residuales.

15 La composición según la invención puede contener además uno o varios adyuvantes habitualmente utilizados en el campo cosmético, tales como emulsionantes, conservantes, secuestrantes, perfumes, espesantes, aceites, ceras, polímeros filmógenos, materias colorantes.

20 La composición según la invención puede también comprender una materia colorante como las materias colorantes pulverulentas, los colorantes liposolubles, los colorantes hidrosolubles. Esta materia colorante puede estar presente en un contenido que va del 0,01% al 30% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Las materias colorantes pulverulentas pueden seleccionarse entre los pigmentos y los nácares.

25 Los pigmentos pueden ser blancos o coloreados, minerales y/u orgánicos, recubiertos o no. Se pueden citar, entre los pigmentos minerales, el dióxido de titanio, eventualmente tratado en superficie, los óxidos de circonio, de zinc o de cerio, así como los óxidos de hierro o de cromo, el violeta de manganeso, el azul ultramar, el hidrato de cromo y el azul férrico. Entre los pigmentos orgánicos, se puede citar el negro de carbono, los pigmentos de tipo D&C, y las lacas a base de carmín de cochinilla, de bario, estroncio, calcio, aluminio.

30 Los nácares pueden seleccionarse entre los pigmentos nacarados blancos tales como la mica recubierta de titanio o de oxiclورو de bismuto, los pigmentos nacarados coloreados tales como la mica titanio con óxidos de hierro, la mica titanio con, especialmente, azul férrico u óxido de cromo, la mica titanio con un pigmento orgánico del tipo antes citado así como los pigmentos nacarados a base de oxiclورو de bismuto.

35 Los colorantes liposolubles son, por ejemplo, el rojo Soudan, el D&C Red 17, el D&C Green 6, el  $\beta$ -caroteno, el aceite de soja, el marrón Soudan, el D&C Yellow 11, el D&C Violet 2, el D&C orange 5, el amarillo quinoleína, la bija. Los colorantes hidrosolubles son, por ejemplo, el zumo de remolacha, el azul de metileno.

40 Por supuesto el experto en la técnica se encargará de seleccionar el o los eventuales compuestos adyuvantes añadidos y/o su cantidad de tal manera que las propiedades anti-arrugas de la composición según la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por la adición considerada.

45 Según un primer modo de realización del procedimiento según la invención, se aplica sobre la piel una mezcla extemporánea de una composición que comprende el polímero fosfónico y de un compuesto aminado tal como se ha descrito anteriormente o de una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable. La mezcla extemporánea se efectúa ventajosamente en menos de 5 minutos antes de su aplicación sobre la piel y preferentemente en menos de 3 minutos.

50 Según un segundo modo de realización según la invención, se aplica sobre la piel en primer lugar la composición que comprende el polímero fosfónico, después se aplica un compuesto aminado tal como se ha descrito anteriormente o una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable. La aplicación de compuesto aminado se puede efectuar después de un tiempo comprendido entre 5 minutos y una hora después de aplicar el polímero fosfónico.

55 Según un tercer modo de realización del procedimiento según la invención, se aplica en primer lugar sobre la piel el compuesto aminado, o una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, después se aplica la composición cosmética que comprende el polímero fosfónico. La aplicación del polímero fosfónico se puede efectuar después de un tiempo comprendido entre 5 minutos y una hora después de aplicar el compuesto aminado.

60 La aplicación de la composición según la invención se lleva a cabo según las técnicas habituales, por ejemplo por aplicación (especialmente de cremas, de geles, de sueros, de lociones) sobre la piel destinada a tratarse, en particular la piel de la cara y/o del cuello, en particular la piel del contorno de ojo. En el ámbito de este procedimiento, la composición puede ser, por ejemplo, una composición de cuidado.

65

La invención se describirá ahora en referencia a los ejemplos siguientes dados a título ilustrativo y no limitativo.

**Ejemplo 1: Copolímero acrilato de isobornilo / ácido vinilfosfónico (90/10 en peso)**

5 En un reactor, se introducen 180 g de acrilato de isobornilo, 20 g de ácido vinilfosfónico y 200 g de una mezcla isododecano / etanol (70/30 peso/peso). El medio de reacción se desgasificó bajo argón durante 20 minutos. Después, se añaden 2 g de cebador 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano (Trigonox® T141 de Akzo Nobel). El medio de reacción se calentó a reflujo durante 24 horas bajo agitación. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente (25°C) el medio de reacción se diluyó con 300 g de isododecano.

10

El producto obtenido se precipitó en etanol, se recuperó y secó en horno a 60°C bajo vacío.

Se han obtenido después del secado 180 g (rendimiento del 90%) de un polvo blanco.

15

Peso molecular  $M_w = 55700$ .

El índice de ácido es de 21 mg/g.

**Ejemplo 2: Copolímero acrilato de isobornilo / ácido vinilfosfónico (80/20 en peso)**

20

El copolímero se ha preparado según el modo de realización del ejemplo 1 utilizando 160 g de acrilato de isobornilo y 40 g de ácido vinilfosfónico.

Se han obtenido 175 g (rendimiento del 87,5%) de un polvo blanco.

25

Peso molecular  $MW = 67500$ .

El índice de ácido es de 31 mg/g.

**Ejemplo 3 (fuera de la invención): Copolímero acrilato de isobornilo / ácido acrílico (90/10 en peso)**

30

El copolímero se ha preparado según el modo de realización del ejemplo 1 utilizando 180 g de acrilato de isobornilo y 20 g de ácido acrílico.

35

Se han obtenido 140 g (rendimiento del 70%) de un polvo blanco.

El índice de ácido es de 18 mg/g.

**Ejemplo 4 (fuera de la invención): Copolímero acrilato de isobornilo / ácido acrílico (80/20 en peso)**

40

El copolímero se ha preparado según el modo de realización del ejemplo 1 utilizando 160 g de acrilato de isobornilo y 40 g de ácido acrílico.

Se han obtenido 150 g (rendimiento del 75%) de un polvo blanco.

45

El índice de ácido es de 110 mg/g.

**Ejemplo 5:**

50

**Puesta en evidencia del efecto tensor de los polímeros utilizados según la invención**

Este ensayo consiste en comparar *in vitro* el poder tensor del polímero a evaluar con respecto a un polímero tensor de referencia: Hybridur® 875 polimer dispersion de Air Products (dispersión acuosa al 40% en peso de partículas de una red interpenetrada de polímeros poliuretano y acrílico). El polímero a evaluar se deposita sobre una tira de caucho nitrilo recortada en un guante vendido bajo la referencia "Safeskin Nitrile Critical" n° 038846 por la compañía Dominique Dutscher SA, de una superficie de 3,5 cm<sup>2</sup> previamente tendida sobre un soporte. Una solución que contiene el polímero a evaluar se deposita por lo tanto sobre la tira de elastómero, depositando 1,8 mg (en materias secas) de polímero.

55

Se deposita así sobre una tira de caucho nitrilo 26 µl de una solución acuosa que contiene un 7% MA de polímero Hybridur® 875 para obtener así una tira de referencia tensor, y sobre otra tira se depositan 26 µl de una solución que contiene un 7% MA de polímero fosfónico a evaluar en una mezcla isododecano/etanol (70/30 peso/peso).

60

Después del secado durante 24 horas a la temperatura ambiente (25°C), se observa el recubrimiento (retracción) de la tira tratada con el polímero fosfónico en comparación con el obtenido con el control (Hybridur® 875).

65

## ES 2 705 053 T3

Se ha evaluado también el efecto tensor del polímero injertado en presencia de 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) o de *O,O'*-Bis(2-aminopropil)propilenglicol-*block*-polietilenglicol-*block*-polipropilenglicol (Jeffamina® ED-600 de Huntsman) o de PDMS diamina (DMS-A15 de Gelest).

- 5 Para el 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES), se han preparado las mezclas siguientes antes de la aplicación sobre la tira de nitrilo (estando el polímero fosfónico en solución en la mezcla isododecano/etanol):

Ej.	Porcentaje de neutralización	Cantidad de polímero del ejemplo 1 (en g)	Número de moles de ácido fosfónico	Cantidad de APTES (en mg)	Número de moles de aminas
1a	25%	0,7	$2,625 \cdot 10^{-4}$	7,26	$3,2813 \cdot 10^{-5}$
1b	50%	0,7	$2,625 \cdot 10^{-4}$	14,52	$6,5625 \cdot 10^{-5}$
1c	100%	0,7	$2,625 \cdot 10^{-4}$	29,05	$13,125 \cdot 10^{-5}$

Ej.	Porcentaje de neutralización	Cantidad de polímero del ejemplo 2 (en g)	Número de moles de ácido fosfónico	Cantidad de APTES (en mg)	Número de moles de aminas
2a	25%	0,7	$4,125 \cdot 10^{-4}$	11,41	$5,1563 \cdot 10^{-5}$
2b	50%	0,7	$4,125 \cdot 10^{-4}$	22,82	$10,3125 \cdot 10^{-5}$
2c	100%	0,7	$4,125 \cdot 10^{-4}$	45,64	$20,625 \cdot 10^{-5}$
2d	200%	0,7	$4,125 \cdot 10^{-4}$	91,28	$41,25 \cdot 10^{-5}$

- 10 Para el *O,O'*-Bis(2-aminopropil) polipropilenglicol-*block*-polietilenglicol-*block*-polipropilenglicol (Jeffamina® ED-600 de Huntsman), se han preparado las mezclas siguientes antes de la aplicación sobre la tira de nitrilo (estando el polímero fosfónico en solución en la mezcla isododecano/etanol):

ej.	Porcentaje de neutralización	Cantidad de polímero del ejemplo 1 (en g)	Número de moles de ácido fosfónico	Cantidad de Jeffamina® ED-600 (en mg)	Número de moles de aminas
1e	25%	0,7	$2,625 \cdot 10^{-4}$	10	$3,2813 \cdot 10^{-5}$
1f	100%	0,7	$2,625 \cdot 10^{-4}$	40	$13,125 \cdot 10^{-5}$

- 15 Para la PDMS diamina (DMS-A15 de Gelest), se han preparado las mezclas siguientes antes de la aplicación sobre la tira de nitrilo (estando el polímero fosfónico en solución en la mezcla isododecano/etanol):

ej.	Porcentaje de neutralización	Cantidad de polímero del ejemplo 1 (en g)	Número de moles de ácido fosfónico	Cantidad PDMS diamina (en mg)	Número de moles de aminas
1g	25%	0,7	$2,625 \cdot 10^{-4}$	41	$3,2813 \cdot 10^{-5}$
1h	50%	0,7	$2,625 \cdot 10^{-4}$	82	$6,5625 \cdot 10^{-5}$
1i	100%	0,7	$2,625 \cdot 10^{-4}$	164	$13,125 \cdot 10^{-5}$

Las mezclas preparadas se depositaron (26 µl) sobre las tiras de caucho nitrilo.

- 20 Se ha medido el efecto tensor obtenido según el protocolo descrito anteriormente.

Después se ha evaluado la resistencia al agua del efecto tensor sumergiendo las tiras de caucho tratadas con el polímero a evaluar en agua a la temperatura ambiente (25°C) durante 10 minutos.

- 25 Se han obtenido los resultados siguientes:

Polímero ensayado	Efecto tensor	Efecto tensor después de la inmersión en agua
Referencia Hybridure 875	correcto	correcto
Ejemplo 1	ídem a la referencia	ídem a la referencia
Ejemplo 1a	superior a la referencia	superior a la referencia
Ejemplo 1b	ídem a la referencia	ídem a la referencia
Ejemplo 1c	ídem a la referencia	ídem a la referencia
Ejemplo 2	ídem a la referencia	ídem a la referencia
Ejemplo 2a	ídem a la referencia	superior a la referencia
Ejemplo 2b	ídem a la referencia	superior a la referencia
Ejemplo 2c	superior a la referencia	superior a la referencia
Ejemplo 2d	superior a la referencia	superior a la referencia
Ejemplo 1e	inferior a la referencia pero efecto tensor observado	inferior a la referencia pero efecto tensor observado
Ejemplo 1f	inferior a la referencia pero efecto	inferior a la referencia pero efecto tensor

	tensor observado	observado
Ejemplo 1g	inferior a la referencia pero efecto tensor observado	ídem a la referencia
Ejemplo 1h	ídem a la referencia	ídem a la referencia
Ejemplo 1i	Ídem a la referencia	ídem a la referencia

Los resultados obtenidos muestran que los polímeros fosfónicos de los ejemplos 1 y 2 solos o mezclados con los compuestos aminados tienen un buen efecto tensor, incluso después de la inmersión en agua: el efecto tensor es remanente al agua.

5

**Ejemplo 6 (comparativo):**

Se ha evaluado la calidad de las películas obtenidas con los polímeros de los ejemplos 1 y 2 según la invención y también con los polímeros de los ejemplos 3 y 4 fuera de la invención.

10

Los polímeros se pusieron en solución al 7% MA en una mezcla isododecano/etanol (70/30). Se ha aplicado 26 µL de la solución de polímero sobre una tira de caucho nitrilo (tal como se describe en el ejemplo anterior) y se ha observado el aspecto de la película obtenida después del secado al aire durante 24 horas a la temperatura ambiente.

15

Los polímeros 1 y 2 según la invención forman unas películas transparentes y homogéneas, mientras que los polímeros 3 y 4 fuera de la invención forman unas películas blancas (no transparentes) y no homogéneas (película desmoronada).

**Ejemplo 7:**

Se prepara un gel anti-arrugas que tiene la composición siguiente:

- polímero del ejemplo 1	7 g
- disteardimonio hectorita/propileno carbonato en isododecano (bentone gel® ISDV de Elementis)	3 g
- Conservantes cs	
- Isododecano/etanol (80/20 p/p) cps	100 g

25 Se ha preparado también una composición similar utilizando el polímero del ejemplo 2.

La composición obtenida aplicada sobre la cara permite alisar eficazmente las arrugas.

**Ejemplo 8:**

30

Se prepara un gel anti-arrugas que tiene la composición siguiente:

- polímero del ejemplo 1	7 g
- disteardimonio hectorita/propileno carbonato en isododecano (bentone gel® ISDV de Elementis)	3 g
- Conservantes cs	
- Isododecano/etanol (80/20 p/p) cps	100 g

35 Justo antes de la aplicación sobre la piel, se añade en el gel 145,2 mg de 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES).

La composición obtenida, en mezcla con el APTES, aplicada sobre la cara permite alisar eficazmente las arrugas.

**Ejemplo 9:**

40 Se prepara un gel anti-arrugas que tiene la composición siguiente:

- polímero del ejemplo 2	7 g
- disteardimonio hectorita/propileno carbonato en isododecano (bentone gel® ISDV de Elementis)	3 g
- Conservantes cs	
- Isododecano/etanol (80/20 p/p) cps	100 g

Justo antes de la aplicación sobre la piel, se añade en el gel 228,2 mg de 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES).

45 La composición obtenida, en mezcla con el APTES, aplicada sobre la cara permite alisar eficazmente las arrugas.

**Ejemplo 10:**

Se prepara un gel anti-arrugas que tiene la composición siguiente:

- polímero del ejemplo 1	7 g
- disteardimonio hectorita/propileno carbonato en isodocano (bentone gel® ISDV de Elementis)	3 g
- Conservantes qs	
- Isododecano/etanol (80/20 p/p) cps	100 g

Justo antes de la aplicación sobre la piel, se añade en el gel 820 mg de PDMS diamina (DMS-A15 de Gelest).

5 La composición obtenida, en mezcla con PDMS diamina, aplicada sobre la cara permite alisar eficazmente las arrugas.

**Ejemplo 11:**

Se prepara un gel anti-arrugas que tiene la composición siguiente:

- polímero del ejemplo 2	7 g
- disteardimonio hectorita/propileno carbonato en isodocano (bentone gel® ISDV de Elementis)	3 g
- Conservantes cs	
- Isododecano/etanol (80/20 p/p) cps	100 g

Se aplica la composición sobre la piel arrugada de la cara. Se deja secar durante 1 hora.

15 Después, se aplica sobre la zona de la piel tratada la solución siguiente:

- 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES)	145,2 mg
- Isododecano/etanol (80/20 p/p) cps	100 g

Y se deja secar durante 1 hora.

20 La aplicación secuencia de las 2 composiciones sobre la cara permite alisar eficazmente las arrugas.

**Ejemplos 12 a 14:**

25 Se han preparado las 3 composiciones descritas a continuación.

Se ha aplicado cada composición sobre un soporte equivalente de piel en elastómero realizando un depósito de un grosor de 100 µm húmeda y se ha dejado secar a temperatura ambiente (25°C) durante 24 horas.

30 Se ha observado después el estado de la película obtenida.

Se ha evaluado la resistencia de la película obtenida aplicando separadamente 0,5 ml de aceite de oliva y 0,5 ml de sebo, después de 5 minutos de contacto, se ha frotado la superficie de la película con un algodón y sea observado el estado de la película.

35 Se ha evaluado también el aspecto pegajoso de la película y su aptitud para transferirse o no tocando la película con el dedo.

Se han obtenido los resultados siguientes:

	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Polímero del ejemplo 1	25 g	25 g	25 g
PDMS diamina (DMS-A15 de Gelest)	0	3,75 g	7,5 g
Isododecano:etanol (70/30 p/p)	cps 100 g	cps 100 g	cps 100 g
Aspecto de la película	Película homogénea	Película homogénea	Película homogénea
Resistencia al aceite de oliva	+	+++	+++
Resistencia al sebo	+	+++	+++
No pegajosa	+++	+++	+++
Sin transferencia	+++	+++	+++

Los resultados obtenidos muestran que el polímero 1 solo o en presencia de PDMS diamina forma una película homogénea no pegajosa y que no transfiere al dedo. Se mejora claramente la resistencia de la película al contacto con el aceite de oliva y con el sebo en presencia de la PDMS diamina.



**Ejemplos 15 a 18:**

Se han preparado las 4 composiciones descritas a continuación.

- 5 Se ha efectuado después la evaluación de las propiedades filmógenas según los protocolos descritos en los ejemplos 12 a 14.

Se han obtenido los resultados siguientes:

	Ej.15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18
Polímero del ejemplo 1	25 g	25 g	25 g	25 g
PDMS diamina (DMS-A15 de Gelest)	0	3,75		3,75 g
Pasta pigmentaria al 40% en peso de óxido de hierro en isododecano	-	-	5 g	5 g
Octil-2 dodecanol	20 g	20	20	20 g
Isododecano	cps 100 g	cps 100 g	cps 100 g	cps 100 g
Aspecto de la película	Película homogénea	Película homogénea	Película homogénea	Película homogénea
Resistencia al aceite de oliva	+	+++	+++	+++
Resistencia al sebo	+	+++	+++	+++
No pegajosa	+	+++	+	+++
Sin transferencia	+++	+++	+++	+++

- 10 Los resultados obtenidos muestran que el polímero 1 solo (ej. 15) o en presencia de la PDMS diamina (ej. 16) y formulada con el octil-2 dodecanol (aceite no volátil) forma una película homogénea no pegajosa y que no transfiere al dedo. Se mejora claramente la resistencia de la película al contacto con el aceite de oliva y con el sebo en presencia de PDMS diamina.

- 15 Cuando se añade óxido de hierro, se constata una mejora de la resistencia al aceite de oliva y al sebo (ejemplos 17 y 18 en comparación con el ejemplo 15).

**Ejemplos 19:**

- 20 Se ha preparado la composición de base de maquillaje descrita a continuación.

- 25 Se ha efectuado después la evaluación de las propiedades filmógenas según los protocolos descritos en los ejemplos 12 a 14.

Se han obtenido los resultados siguientes:

	Ejemplo 19
Polímero del ejemplo 1	25 g
Pasta pigmentaria al 40% en peso de óxido de hierro en isododecano	5 g
Disteardimonio Hectorita (BENTONE GEL ISD V de Elementis)	10 g
Octil-2 dodecanol	20 g
Isododecano:	cps 100 g
Aspecto de la película	Película homogénea
Resistencia al aceite de oliva	+++
Resistencia al sebo	+++
No pegajosa	+++
Sin transferencia	+++

- 30 Los resultados obtenidos muestran que la composición de base de maquillaje forma una película homogénea no pegajosa y que no transfiere al dedo. La película obtenida presenta también una buena resistencia al contacto del aceite de oliva y del sebo, claramente mejorada en presencia de la bentona con respecto al polímero solo (ejemplo 15).

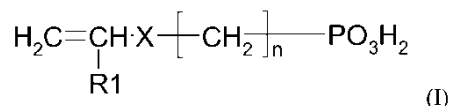
- 35 La base de maquillaje aplicada sobre la piel de la cara permite así obtener un maquillaje no pegajoso, sin transferencia y que resiste al sebo, por lo tanto que presenta una buena persistencia.

**REIVINDICACIONES**

1. Copolímero procedente de la polimerización del:

5 (i) 70 al 95% en peso, del peso total de los monómeros, de (met)acrilato de isobornilo;

(ii) del 1 al 30% en peso de monómero ácido vinilfosfónico de fórmula (I):



10 en la que:

R1 designa H o -CH<sub>3</sub>;

15 X designa un enlace covalente y n designa un número entero que va de 0 a 14;

o X designa un grupo -COO- y n designa un número entero que va de 2 a 6;

20 (iii) del 0 al 20% en peso de un monómero adicional, que es diferente de los monómeros de (met)acrilato de isobornilo y de ácido vinilfosfónico.

2. Copolímero según la reivindicación 1, caracterizado por que para el monómero (I):

25 X designa un enlace covalente y n es un número entero que va de 0 a 6 o X designa un grupo -COO- y n es un número entero que va de 2 a 4.

3. Copolímero según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que para el monómero (I), R1 = H y X designa un enlace covalente y n es un número entero que va de 0 a 4.

30 4. Copolímero según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el monómero (I) se selecciona entre:

el ácido vinilfosfónico;

35 el ácido 3-butenilfosfónico;

el ácido 4-pentenilfosfónico;

40 el ácido 10-undecenilfosfónico;

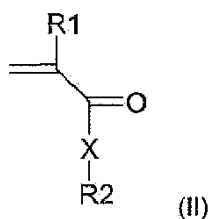
el ácido 11-dodecenilfosfónico;

el éster 2-fosfonoetilo del ácido 2-metil 2- propenoico;

45 el éster 2-fosfonoetilo del ácido 2-propenoico;

y preferentemente el ácido vinilfosfónico.

50 5. Copolímero según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el monómero adicional es un monómero de fórmula (II):



en la que:

55 R<sub>1</sub> designa un átomo de hidrógeno o un radical metilo;

X designa O o NH o NR<sub>3</sub>;

5 R<sub>2</sub> designa o radical alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> o ramificado de C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> o cíclico de C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> o un radical hidrocarbonado insaturado lineal de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> o ramificado de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> o cíclico de C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> o un radical -(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>-CH<sub>3</sub> con b que va de 5 a 70, entendiéndose que X = O cuando R<sub>2</sub> es un radical de fórmula -(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>-CH<sub>3</sub>;

R<sub>3</sub> designa un radical alquilo lineal de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o ramificado de C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>.

10 6. Copolímero según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que procede de la polimerización del:

- 70 al 95% en peso, del peso total de los monómeros, de (met)acrilato de isobornilo;

15 - del 5 al 30% en peso de ácido vinilfosfónico;

y preferentemente del:

- 75 al 95% en peso, del peso total de los monómeros, de (met)acrilato de isobornilo;

20 - del 5 al 25% en peso de ácido vinilfosfónico.

7. Copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se selecciona entre los copolímeros acrilato de isobornilo / ácido vinilfosfónico (80/20) o 90/10 (peso/peso).

25 8. Composición que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, un copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

30 9. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada por que el copolímero está presente en una cantidad que va del 0,1 al 10% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 0,5% al 10% en peso de materia activa, y preferiblemente que va del 1% al 8% en peso, y más preferiblemente que va del 1% al 6% en peso.

10. Composición según una de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizada por que comprende una materia colorante.

35 11. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada por que la materia colorante se selecciona entre los pigmentos.

40 12. Procedimiento de cuidado o de maquillaje de las materias queratínicas que comprende la aplicación tópica sobre las materias queratínicas de una composición según una de las reivindicaciones 8 a 11.

13. Procedimiento de maquillaje de las materias queratínicas que comprende la aplicación tópica sobre las materias queratínicas de una composición según una de las reivindicaciones 10 o 11.

45 14. Procedimiento según la reivindicación 12 o 13, caracterizado por que se efectúa la aplicación tópica sobre las materias queratínicas de una mezcla extemporánea de la composición según una de las reivindicaciones 8 a 11 y de un componente adicional seleccionado entre:

50 (i) un compuesto aminado seleccionado entre los compuestos aminados que tienen varios grupos amina primaria y/o amina secundaria y los aminosilanos,

(ii) las sales de iones de metal divalente o trivalente,

(iii) las arcillas,

55 (iv) los óxidos metálicos,

o de una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable.

60 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado por que se efectúa la aplicación secuencial sobre las materias queratínicas de la composición según una de las reivindicaciones 8 a 11 y de un componente adicional seleccionado entre:

65 (i) un compuesto aminado seleccionado entre los compuestos aminados que comprenden varios grupos amina primaria y/o amina secundaria y los aminosilanos,

(ii) las sales de iones de metal divalente o trivalente,

(iii) las arcillas

(iv) los óxidos metálicos

5

o de una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, caracterizado por que el compuesto aminado comprende de 2 a 20 átomos de carbono.

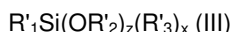
10

17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado por que el compuesto aminado se selecciona entre el N-metil-1,3-diaminopropano, el N-propil 1,3-diaminopropano, el N-isopropil 1,3-diaminopropano, el N-ciclohexil 1,3-diaminopropano, el 2-(3-aminopropilamino)etanol, la 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, la bis(3-aminopropil)amina, la metil bis(3-aminopropil)amina, el N-(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano, la N,N-dimetildipropilentriamina, el 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, la N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina, la etilendiamina, la 1,3-propilendiamina, la 1,4-butilendiamina, la lisina, la cistamina, la xilendiamina, la tris(2-aminoetil)amina, la espermidina;

15

los aminosilanos de fórmula (III):

20



en la que:

25

• R'<sub>1</sub> es una cadena hidrocarbonada de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineal o ramificada, saturada o insaturada, cíclica o acíclica sustituida con un grupo seleccionado entre los grupos:

- amina NH<sub>2</sub> o NHR con R= alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

30

- un grupo arilo o ariloxi sustituido con un grupo amino o con un grupo aminoalquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

pudiendo R'<sub>1</sub> estar interrumpido en su cadena por un heteroátomo (O, S, NH) o un grupo carbonilo (CO), estando R'<sub>1</sub> unido al átomo de silicio directamente a través de un átomo de carbono,

35

• R'<sub>2</sub> y R'<sub>3</sub> idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,

• z designa un número entero que va de 1 a 3, y

40

• x designa un número entero que va de 0 a 2,

con z+x=3;

y preferentemente seleccionado entre la etilendiamina, la lisina, el 3-aminopropiltriethoxi-silano, y preferentemente es el 3-aminopropiltriethoxisilano.

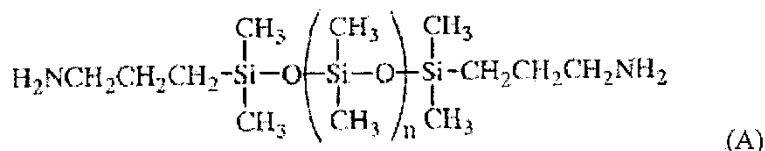
45

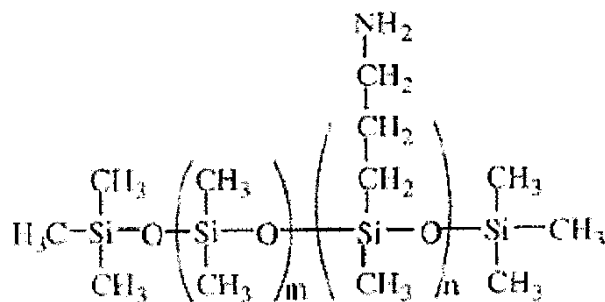
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 o 15, caracterizado por que el compuesto aminado se selecciona entre los polímeros aminados, que tienen especialmente un peso molecular medio en peso, determinado por cromatografía por exclusión estérica, que va de 500 a 1 000 000, preferentemente que va de 500 a 500 000, y preferiblemente que va de 500 a 100 000.

50

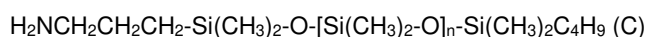
19. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que el compuesto aminado es un polímero aminado seleccionado entre las poli(alquilenos (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) iminas), y en particular las polietileniminas y las polipropileniminas, especialmente las poli(etilenimina); la poli(alilamina); las polivinilaminas y sus copolímeros, especialmente con unas vinilamidas; los copolímeros vinilamina/vinilformamida; los poliácidos aminados que presentan unos grupos NH<sub>2</sub> como la polilisina; el amino dextrano; el amino alcohol polivinílico, los copolímeros a base de acrilamidopropilamina; los quitosanos; los polidimetilsiloxanos que comprenden unos grupos aminas primarios al final de la cadena o sobre unas cadenas laterales, por ejemplo unos grupos terminales o laterales aminopropilo, como por ejemplo los de fórmula (A) o (B) o (C):

60





(B)



5

con:

en la fórmula (A): el valor de n es tal que el peso molecular medio en peso de la silicona está comprendido entre 500 y 55 000;

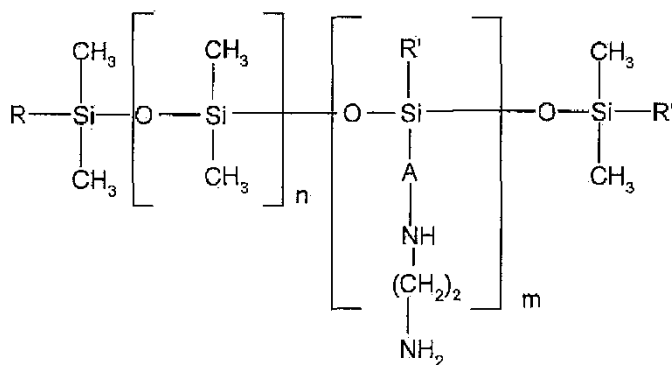
10

en la fórmula (B), los valores de n y m son tales que el peso molecular medio en peso de la silicona está comprendido entre 1000 y 55 000;

15

en la fórmula (C), el valor de n es tal que el peso molecular medio en peso de la silicona está comprendido entre 500 y 3000;

las amodimeticonas de fórmula (D):



(D)

20

en la que R, R' y R'', idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxilo, A representa un grupo alqueno de C<sub>3</sub> y m y n son tales que la masa molecular media en peso del compuesto está comprendida entre 5 000 y 500 000 aproximadamente.

25

Las poliéteres diaminas y en particular los polietilenglicol y/o polipropilenglicol α,ω-diamina; los politetrahidrofurano (o politetrametilenglicol) α,ω-diamina, las polibutadiénes α,ω-diamina,

Los dendrímeros poliamidoamina con funciones aminas terminales,

30

Los poli(met)acrilatos o poli(met)acrilamidas portadores de funciones aminas primarias o secundarias laterales tales como la poli(3-aminopropil)metacrilamida, el poli(2-aminoetil)metacrilato;

y preferentemente los polietilenglicol y/o polipropilenglicol α,ω-diamina y los poldimetilsiloxanos que comprenden unos grupos terminales aminopropilo.

35

20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, caracterizado por que el compuesto aminado se utiliza según una relación molar compuesto aminado / ácido fosfónico que va de 0,01 a 10, preferentemente que va de 0,1 a 5, preferiblemente que va de 0,1 a 2, y más preferiblemente que va de 0,1 a 1.

40

21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15, caracterizado por que el componente adicional es una arcilla, seleccionada entre las arcillas de la familia de las esmectitas tales como la laponita y la

- 5 montmorillonita, de la familia de las kaolinitas tales como la kaolinita, la dickita, la nacrita, las arcillas eventualmente modificadas de la familia de la halosita, de la dombasita, de la antigorita, de la bentierina, de la pirofilita, de las montmorillonitas, de la beidellita, de las vermiculitas, del talco, de la estevensita, de las hectoritas, de las bentonitas, de las saponitas, de las cloritas, de la sepiolita y de la illita; y preferentemente seleccionada entre la kaolinita, las esmectitas tales como la laponita y la montmorillonita, la bentonita y la saponita.
- 10 22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15, caracterizado por que el componente adicional es una sal de iones de metal divalente o trivalente seleccionada entre las sales procedentes de Al(III), Ca(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Mn(II), Zn(II) y sus mezclas.
- 15 23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15, caracterizado por que el componente adicional es un óxido metálico seleccionado entre el dióxido de titanio, los óxidos de hierro, los óxidos de circonio, los óxidos de zinc, los óxidos de cerio, los óxidos de cromo.
- 20 24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14, 17 a 23, caracterizado por que se aplica sobre las materias queratínicas, especialmente sobre la piel, una mezcla extemporánea efectuada menos de 5 minutos antes de la aplicación sobre las materias queratínicas, especialmente sobre la piel, una composición según una de las reivindicaciones 8 a 11 y dicho componente adicional, o una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable.
- 25 25. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 24, caracterizado por que se aplica sobre las materias queratínicas, especialmente sobre la piel, en primer lugar la composición según una de las reivindicaciones 8 a 11, después se aplica dicho componente adicional o una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable.
- 30 26. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 24, caracterizado por que se aplica sobre las materias queratínicas, especialmente sobre la piel, en primer lugar dicho componente adicional, o una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, y después se aplica la composición según la reivindicación 8 o 9.
- 35 27. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 26, caracterizado por que la composición comprende un aceite.
- 40 28. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 27, destinado al cuidado de la piel, más particularmente de la piel de la cara, en particular de la piel arrugada.
- 45 29. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 27, caracterizado por que está destinado a atenuar las arrugas.
- 50 30. Utilización cosmética como agente tensor de la piel, en particular de una piel arrugada, de un polímero fosfónico tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y eventualmente en mezcla con un compuesto adicional tal como se define en una de las reivindicaciones 14 a 19 y 21 a 23.
31. Composición obtenida por mezcla de una composición según una de las reivindicaciones 8 a 11 y de un componente adicional tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 14 a 19 y 21 a 23, o de una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable.
32. Kit que comprende una primera composición según una de las reivindicaciones 8 a 11 y una segunda composición que comprende un compuesto adicional tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 14 a 19 y 21 a 23 y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, envasándose la primera y segunda composiciones cada una en un conjunto de envasado distinto.