

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 950**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/26** (2006.01)  
**A61Q 5/06** (2006.01)  
**A61K 8/81** (2006.01)  
**A61K 8/89** (2006.01)  
**A61K 8/25** (2006.01)  
**A61K 8/19** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2013 PCT/EP2013/063388**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2014 WO14001391**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2013 E 13731783 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2866776**

54 Título: **Procedimiento de dos capas para teñir fibras queratínicas**

30 Prioridad:

**29.06.2012 FR 1256216**  
**31.08.2012 US 201261695317 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.03.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TEBOUL, KAREN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 746 950 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**

Procedimiento de dos capas para teñir fibras queratínicas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para teñir fibras queratínicas, que consiste en aplicar a las mencionadas fibras una primera y una segunda composición, comprendiendo cada composición un polímero formador de película hidrófobo, un disolvente volátil y un pigmento.

Es práctica conocida, en el campo de la tinción de fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas, teñir las fibras queratínicas mediante diferentes técnicas, en particular partiendo de un precursor colorante para la tinción permanente (tinción de oxidación), o de tintes o pigmentos directos para la tinción no permanente.

10 Por diversas razones, tales como el deseo de modificar parcial o totalmente el matiz dado así a la cabellera por la tinción de oxidación o la tinción directa, o el deseo de eliminar esta coloración, el usuario puede ser llevado a destruir parcial o totalmente los tintes así formados o introducidos en o sobre el cabello. Se lleva a cabo entonces la eliminación del color artificial.

Esta eliminación se realiza generalmente vía procedimientos que usan sistemas oxidantes o reductores.

15 También se puede desear aclarar el cabello por medio de una etapa de decoloración, a fin de que la coloración aplicada sea visible subsiguientemente.

Estas etapas pueden dar como resultado una degradación apreciable de las fibras queratínicas, que afecta perjudicialmente a sus propiedades cosméticas. El cabello tiene entonces la tendencia a hacerse áspero, más difícil de desenmarañar, y más frágil.

20 La presente invención se refiere más particularmente al campo de la tinción no permanente, llevada a cabo usando pigmentos (en otras palabras, usando sustancias colorantes que son insolubles en la composición en la que están presentes).

La tinción no permanente llevada a cabo usando pigmentos tiene la ventaja, con respecto a las técnicas mencionadas anteriormente, de no requerir el uso de una etapa previa o simultánea de decoloración o decapado de las fibras queratínicas a fin de que la coloración sea visible.

25 Por ejemplo, se conocen composiciones pigmentadas basadas en polímeros formadores de película hidrófobos, que pueden producir un revestimiento coloreado alrededor del cabello. Sin embargo, dependiendo del tipo escogido de pigmento, el color resultante puede depender del color inicial del cabello, y también es difícil tener un efecto de aclaramiento visual verdadero con ciertos pigmentos. Además, ciertos matices son muy difíciles de obtener, incluso mezclando varios pigmentos.

30 También se conocen máscaras para el cabello basadas en polímeros acrílicos formadores de película y siliconas, pero el revestimiento obtenido no siempre es totalmente satisfactorio en términos de resistencia a agentes externos tales como el lavado, la transpiración y el sebo.

35 También es posible colorear el cabello (revestimiento coloreado) usando un copolímero de silicona adhesivo sensible a la presión, en particular un copolímero basado en resina de silicona y en silicona fluida. Una vez depositados sobre el cabello, estos copolímeros tienen la ventaja de proporcionar color que es persistente. Por otro lado, el cabello tratado es más bien áspero al tacto.

40 El documento EP2070516A1 se refiere a un método para colorear el cabello, que comprende aplicar sobre el cabello una composición que comprende uno o más polímeros formadores de película hidrófobos, uno o más pigmentos, y un disolvente volátil, seguido del calentamiento del cabello, cubierto por la composición, a una temperatura de más de 40°C.

De este modo, se busca obtener un procedimiento para teñir fibras queratínicas que pueda producir un color final deseado, que sea el mismo independientemente del color original de las fibras queratínicas sobre las que se aplica la coloración, y que muestra una buena remanencia.

45 El objetivo de la presente invención es proporcionar nuevas composiciones para teñir materiales queratínicos, y en particular fibras queratínicas tales como el cabello, que puedan producir coloraciones visibles y variadas sobre cabello oscuro o claro, sin que sea necesario aclarar o decolorar de antemano las fibras, y que muestren buena resistencia a agentes externos tales como el lavado, la transpiración y el sebo.

50 Este procedimiento consiste en aplicar a las fibras queratínicas una primera composición que tiene un color definido, que puede modificar el color inicial de las fibras queratínicas para obtener el resultado del color deseado vía la aplicación de la segunda composición sobre esta primera capa, lográndose esto independientemente del color inicial de las fibras queratínicas, mientras que al mismo tiempo se conserva la integridad de las fibras queratínicas.

Este procedimiento hace posible así ampliar el intervalo de colores de las coloraciones del cabello, mientras que al mismo tiempo conserva el cabello, y hace posible obtener colores que son difíciles, si no imposible, de obtener hasta ahora, puesto que dependen del color inicial del cabello, y lográndose esto sin proceder vía una etapa preliminar de decoloración o decapado del cabello.

5 De forma más precisa, un objeto de la presente invención es un procedimiento para teñir fibras queratínicas como se define en la reivindicación 1, en particular el cabello, que consiste en aplicar a las fibras queratínicas:

- al menos una capa de al menos una primera composición (i) que comprende al menos un polímero formador de película hidrófobo, al menos un disolvente volátil y al menos un pigmento, y después, tras secar la mencionada capa,

10 - al menos una capa de al menos una segunda composición (ii) que comprende al menos un polímero formador de película hidrófobo, al menos un disolvente volátil y al menos un pigmento,

- siendo los pigmentos de las composiciones (i) y (ii) cualitativa y/o cuantitativamente diferentes.

La expresión "cualitativa y/o cuantitativamente diferentes" significa que, considerando todos los pigmentos presentes en la composición 1 y todos los pigmentos presentes en la composición 2, estos dos conjuntos difieren entre sí en la naturaleza de al menos un pigmento o en la concentración de al menos un pigmento.

15 - La primera composición produce en las fibras queratínicas una coloración de manera que la variación del color  $\Delta E_1$ , expresada en el sistema CIE  $L^*a^*b^*$ , entre las fibras teñidas con esta primera composición y las fibras sin tratar, es mayor o igual a 2, y

- la segunda composición produce en las fibras queratínicas una coloración de mane que la variación del color  $\Delta E_2$ , expresada en el sistema CIE  $L^*a^*b^*$ , entre las fibras teñidas con las composiciones segunda y primera y las fibras tratadas con la primera composición, es mayor o igual a 2.

20 La expresión fibras queratínicas "no tratadas" significa las fibras queratínicas antes de la aplicación de la primera y/o segunda composición, independientemente de su coloración antes del tratamiento, e independientemente de si esta coloración se obtiene natural o artificialmente.

25 La expresión "al menos un" se entiende que significa "uno o más".

La expresión "que comprende un" se entiende que significa "que comprende al menos un", excepto que se especifique de otro modo.

30 Los parámetros colorimétricos en el sistema de CIE  $L^* a^* b^*$  se miden usando un espectrocolorímetro Konica Minolta CM2600d (iluminante D65, ángulo  $10^\circ$ , componente especular incluido), en el que  $L^*$  representa la intensidad del color,  $a^*$  indica el eje de color verde/rojo, y  $b^*$ , el eje de color azul/amarillo.

Los valores  $\Delta E$  se calculan a partir de los valores  $L^*a^*b^*$  medidos.

$\Delta E_1$ , que es la variación de color entre las fibras queratínicas no tratadas y las fibras queratínicas teñidas con la primera composición, se obtiene de la fórmula:

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_0^*)^2 + (a_1^* - a_0^*)^2 + (b_1^* - b_0^*)^2}$$

35 en la que  $L_1^*$  representa la intensidad, y  $a_1^*$  y  $b_1^*$  representan los valores medidos en fibras queratínicas teñidas con la primera composición, y  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  y  $b_0^*$  representan los valores medidos en cabello no tratado.

$\Delta E_2$ , que es la variación de color entre las fibras queratínicas tratadas con la primera composición y las fibras queratínicas teñidas con las composiciones segunda y primera, se obtiene de la fórmula:

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

40 en la que  $L_2^*$  representa la intensidad, y  $a_2^*$  y  $b_2^*$  representan los valores medidos en fibras queratínicas teñidas tras la aplicación de las composiciones primera y segunda, y  $L_1^*$ ,  $a_1^*$  y  $b_1^*$  representa los valores medidos en fibras queratínicas teñidas con la primera composición.

Según una primera variante, las composiciones primera y segunda se aplican sobre fibras queratínicas oscuras.

45 La expresión fibras queratínicas "oscuras" significa fibras queratínicas con una profundidad de tono menor o igual a 5, y preferiblemente menor o igual a 4.

Se recuerda que la noción de "tono" se basa en la clasificación de matices naturales, separando un tono a cada matiz del matiz inmediatamente siguiente o del precedente. Esta definición, y la clasificación de los matices

naturales, son bien conocidas por profesionales estilistas del cabello, y están publicadas en el libro "Sciences des traitements capillaires [Hair treatment sciences]" de Charles Zviak, 1988, publicado por Masson, p. 215 y 278. Las profundidades de los tonos oscilan desde 1 (negro) a 10 (rubio muy claro), correspondiendo una unidad a un tono; cuanto mayor es la cifra, más claro es el matiz.

5 Según una segunda variante, las composiciones primera y segunda se aplican sobre fibras queratínicas claras.

La expresión fibras queratínicas "claras" significa fibras queratínicas con una profundidad de tono, como se define anteriormente, de más de 5, y preferiblemente mayor o igual a 6.

Según una realización preferida, la segunda composición se aplica tras el secado total de la primera capa de la primera composición.

10 El secado se puede llevar a cabo al aire, o usando un dispositivo tal como un secador de pelo.

Un objeto de la presente invención es también un kit para teñir fibras queratínicas, que comprende:

- al menos una primera composición (i) que comprende al menos un polímero formador de película hidrófobo, al menos un disolvente volátil y al menos un pigmento, y
- 15 - al menos una segunda composición (ii) que comprende al menos un polímero formador de película hidrófobo, al menos un disolvente volátil y al menos un pigmento,
- siendo los pigmentos de las composiciones (i) y (ii) cualitativa y/o cuantitativamente diferentes.

Las composiciones primera y segunda se pueden aplicar mediante el dedo, con un bolígrafo, un lápiz, una esponja, una brocha fina, una brocha gruesa, una pluma, un recipiente equipado con una punta de espuma, una pulverización, un aerógrafo, como se describe en el documento FR 2958189, o cualquier otro instrumento.

20 Composiciones primera y segunda

Las composiciones primera y segunda del procedimiento según la invención comprenden cada una al menos un polímero formador de película hidrófobo. Los polímeros hidrófobos presentes en las composiciones primera y segunda pueden ser idénticos o diferentes.

25 Para los fines de la invención, el término "polímero" significa un compuesto que corresponde a la repetición de una o más unidades (derivándose estas unidades de compuestos conocidos como monómeros). Esta o estas unidades se repiten al menos dos veces, y preferiblemente al menos 3 veces.

La expresión polímero "formador de película" significa un polímero que es capaz, por sí mismo o en presencia de un agente formador de película auxiliar, de formar una película macroscópicamente continua sobre un soporte, especialmente sobre materiales queratínicos, y preferiblemente una película cohesiva.

30 La expresión "polímero hidrófobo" se entiende que significa un polímero que tiene una solubilidad en agua a 25°C de menos de 1% en peso.

La expresión polímero "formador de película" significa un polímero que es capaz, por sí mismo o en presencia de un agente formador de película auxiliar, de formar una película macroscópicamente continua sobre un soporte, especialmente sobre materiales queratínicos, y preferiblemente una película cohesiva.

35 En una realización, el polímero orgánico formador de película hidrófobo es al menos un polímero escogido del grupo que comprende:

- polímeros formadores de película que son solubles en un medio disolvente orgánico, en particular polímeros liposolubles; esto significa que el polímero es soluble o miscible en el medio orgánico y forma una sola fase homogénea cuando se incorpora en el medio.
- 40 - polímeros formadores de película que son dispersables en un medio disolvente orgánico, lo que significa que el polímero forma una fase insoluble en el medio orgánico, permaneciendo estable y/o compatible una vez incorporado a este medio. En particular, tales polímeros se pueden presentar en forma de dispersiones no acuosas de partículas de polímeros, preferiblemente dispersiones en aceites de silicona o aceites de hidrocarburos; en una realización, las dispersiones poliméricas no acuosas incluyen partículas poliméricas estabilizadas sobre su superficie con al menos un estabilizante; estas dispersiones no acuosas se denominan a
- 45 menudo como NADs;
- polímeros formadores de película en forma de dispersiones acuosas de partículas poliméricas, lo que significa que el polímero forma una fase insoluble en agua, permaneciendo estable y/o compatible una vez incorporado en el agua, estabilizándose las partículas poliméricas en su superficie con al menos un estabilizante. Estas

partículas poliméricas se denominan a menudo como látex; en este caso, la composición debe comprender una fase acuosa.

Los polímeros formadores de película hidrófobos que se usan en la composición de la presente invención incluyen polímeros acrílicos híbridos, copolímeros de silicona, y copolímeros de silicona de bloques lineales.

- 5 El polímero formador de película se puede escoger de los polímeros formadores de película descritos en la solicitud de patente WO 04/028487.

El polímero formador de película hidrófobo se puede escoger especialmente de:

- 10 a) homopolímeros y copolímeros de olefinas; cicloolefinas; butadieno; isopreno; estireno; éteres, ésteres o amidas de vinilo; ésteres o amidas de ácido (met)acrílico que contienen un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineal, ramificado o cíclico, un grupo arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> o un grupo hidroxialquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.

15 Tales homopolímeros y copolímeros se pueden obtener de monómeros escogidos del grupo constituido por (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isopentilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de estearilo; (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de bencilo o acrilato de fenilo, o mezclas de éstos. Las amidas de monómeros ácidos que se pueden mencionar incluyen (met)acrilamidas, y especialmente N-alquil(met)acrilamidas, en particular de alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, tal como N-etilacrilamida, N-t-butilacrilamida y N-octilacrilamida; N-dialquil(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(met)acrilamidas y (met)acrilatos de perfluoroalquilo. Los polímeros anteriores pueden contener igualmente como monómeros pequeñas cantidades de un ácido carboxílico o sulfónico insaturado, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico o AMPS, a condición de que se mantenga hidrófoba la naturaleza global del polímero.

20 Como otros monómeros vinílicos utilizables, también se puede hacer mención de:

- N-vinilpirrolidona, vinilcaprolactama, vinil-N-alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)pirroles, viniloxazoles, viniltiazoles, vinilpirimidinas y vinilimidazoles,
- olefinas, tales como etileno, propileno, butenos, isopreno y butadienos.

- 25 El polímero vinílico se puede reticular usando uno o más monómeros difuncionales, especialmente aquellos que comprendan al menos dos insaturaciones etilénicas, tales como di(met)acrilato de etilenglicol o ftalato de dialilo.

30 Se puede hacer mención, por ejemplo, del copolímero de acrilato de alquilo/acrilato de cicloalquilo, comercializado por Phoenix Chem., con el nombre Giovarez AC-5099 ML, y el copolímero de acrilatos/alquil C<sub>12-22</sub> metracrilato, comercializado por Röhm & Haas, con el nombre Soltex OPT, y copolímeros de vinilpirrolidona, tales como los copolímeros de un alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, tal como un alqueno C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>, y sus combinaciones. Como ejemplos de copolímeros de VP que se pueden usar en la invención, también se puede hacer mención del copolímero de VP/laurato de vinilo, el copolímero de VP/estearato de vinilo, el copolímero de polivinilpirrolidona (PVP) butilada, el copolímero de VP/hexadeceno, comercializado por ISP con el nombre Ganex V216, el copolímero de VP/eicoseno comercializado por ISP con el nombre Ganex V220, el copolímero de VP/triaconteno o el copolímero de VP/ácido acrílico/metacrilato de laurilo. También se puede hacer mención de los copolímeros cuyo nombre CTFA (4<sup>a</sup> edición, 1991) es copolímero de octilacrilamida/acrilatos/metacrilato de butilaminoetilo, tales como los productos vendidos con el nombre Amphomer® o Lovocryl® 47 por la compañía National Starch, y también los copolímeros cuyo nombre CTFA es copolímero de acrilatos/octilacrilamida, tales como los productos vendidos con el nombre Dermacryl® LT o Dermacryl® 79 por la compañía National Starch.

40 Los polímeros particulares que se pueden mencionar incluyen:

- i) polímeros que poseen grupos fluoro que pertenecen a una de las clases descritas en el texto anterior, en particular los productos Fomblin descritos en la patente US 5948393, y los copolímeros de (met)acrilato de alquilo/(met)acrilato de perfluoroalquilo descritos en las patentes EP 0815836 y US 5849318.
- 45 ii) Polímeros o copolímeros que resultan de la polimerización o copolimerización de un monómero etilénico, que comprende uno o más enlaces etilénicos, que están preferiblemente conjugados (o dienos). Como polímeros o copolímeros que resultan de la polimerización o copolimerización de un monómero etilénico, es posible usar copolímeros vinílicos, acrílicos o metacrílicos.

50 En una realización, el polímero formador de película es un copolímero de bloques que comprende al menos un bloque que consiste en unidades de estireno o derivados de estireno (por ejemplo metilestireno, cloroestireno, o clorometilestireno). El copolímero que comprende al menos un bloque de estireno puede ser un copolímero de dibloques o de tribloques, o incluso un copolímero de múltiples bloques, en forma de estrella o radial. El copolímero que comprende al menos un bloque de estireno también puede comprender, por ejemplo, un bloque de alquilestireno (AS), un bloque de etileno/butileno (EB), un bloque de etileno/propileno (EP), un bloque de butadieno (B), un bloque de isopreno (I), un bloque de acrilato (A), un bloque de metacrilato (MA), o una combinación de estos

- bloques. El copolímero que comprende al menos un bloque constituido de unidades de estireno o derivados de estireno puede ser un copolímero de dibloques o de tribloques, y en particular del tipo poliestireno/poliisopreno o poliestireno/polibutadieno, tales como los vendidos o fabricados con el nombre Luvitol HSB por BASF, y los del tipo poliestireno/copoli(etileno-propileno), o como alternativa, del tipo poliestireno/copoli(etileno/butileno), tales como los vendidos o fabricados con el nombre comercial Kraton por Shell Chemical Co. o Gelled Permethyl 99A por Penreco.
- 5 Por ejemplo, se puede hacer mención de Kraton G1650 (SEBS), Kraton G1651 (SEBS), Kraton G1652 (SEBS), Kraton G1657X (SEBS), Kraton G1701X (SEP), Kraton G1702X (SEP), Kraton G1726X (SEB), Kraton D-1101 (SBS), Kraton D-1102 (SBS), Kraton D-1107 (SIS), Gelled Permethyl 99A-750, Gelled Permethyl 99A-753-58 (mezcla de polímero de bloques en estrella y de polímero de tribloques), Gelled Permethyl 99A-753-59 (mezcla de polímero de bloques en estrella y de polímero de tribloques), Versagel MD 970 y Versagel MD 960 de Penreco (mezcla de polímero en estrella y de polímero de tribloques en isododecano).
- 10 Según una realización particular, el polímero formador de película hidrófobo es un polímero acrílico híbrido, que está preferiblemente en forma de partículas en dispersión acuosa.
- 15 La expresión "polímero acrílico híbrido" se entiende que significa, dentro del significado de la presente invención, un polímero sintetizado de al menos un compuesto (i) escogido de monómeros que tienen al menos un grupo ácido (met)acrílico y/o ésteres de estos monómeros ácidos y/o amidas de estos monómeros ácidos, y de al menos un compuesto (ii) distinto de los compuestos (i).
- 20 Los ésteres de ácido (met)acrílico (también conocidos como (met)acrilatos) se escogen ventajosamente de (met)acrilatos de alquilo, en particular (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, preferiblemente C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, y todavía mejor C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, (met)acrilatos de arilo, en particular (met)acrilatos de arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, o (met)acrilatos de hidroxialquilo, en particular (met)acrilatos de hidroxialquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>.
- Entre los (met)acrilatos de alquilo, se puede hacer mención de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de laurilo o metacrilato de ciclohexilo.
- 25 Entre los (met)acrilatos de hidroxialquilo, se puede hacer mención de acrilato de hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo o metacrilato de 2-hidroxipropilo.
- Entre los (met)acrilatos de arilo, se puede hacer mención de acrilato de bencilo y acrilato de fenilo.
- Los ésteres de ácido (met)acrílico que se prefieren particularmente son los (met)acrilatos de alquilo.
- Según la presente invención, el grupo alquilo de los ésteres puede estar fluorado o perfluorado, es decir, que algunos o todos los átomos de hidrógeno del grupo alquilo se sustituyen por átomos de flúor.
- 30 Los ejemplos de amidas de los monómeros ácidos que se pueden mencionar son (met)acrilamidas, y especialmente N-alquil(met)acrilamidas, en particular de un alquilo de C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>. Entre las N-alquil(met)acrilamidas, se puede hacer mención de N-etilacrilamida, N-(t-butil)acrilamida, N-(t-octil)acrilamida y N-undecilacrilamida.
- Como compuestos (ii) diferentes de los compuestos (i), se puede hacer mención, por ejemplo, de monómeros de estireno.
- 35 En particular, el polímero acrílico puede ser un copolímero de estireno/acrilato, y especialmente un polímero escogido de copolímeros derivados de la polimerización de al menos un monómero de estireno y al menos un monómero de acrilato de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, y preferiblemente de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>.
- Como monómeros de estireno que se pueden usar en la invención, se puede hacer mención de estireno y  $\alpha$ -metilestireno, y preferiblemente estireno.
- 40 El monómero de acrilato de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> se puede escoger de acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo o acrilato de 2-etilhexilo.
- Como polímero acrílico sintetizado con compuesto de estireno, se puede hacer mención de los copolímeros de estireno/acrilato(s) vendidos con el nombre Joncryl 77 por BASF, con el nombre Yodosol GH41F por Akzo Nobel y con el nombre Syntran 5760 CG por Interpolymer.
- 45 Como compuesto (ii), también se puede hacer mención de los compuestos que interaccionan mediante un procedimiento distinto de la polimerización radicalica de compuestos insaturados, o los compuestos que resultan de tal procedimiento. Tal procedimiento puede ser, por ejemplo, una policondensación. Como policondensación, se puede hacer mención de la formación de poliuretanos, poliésteres o poliamidas. Además del monómero o monómeros acrílicos, el polímero formador de película hidrófobo híbrido de la invención comprenderá entonces el compuesto que resulta del procedimiento de condensación, o los compuestos que interaccionan en el procedimiento de policondensación.
- 50

## ES 2 746 950 T3

Como copolímeros acrílicos híbridos de este tipo formadores de película, se puede hacer mención especialmente del producto vendido con la referencia Hybridur 875 Polymer Dispersion por la compañía Air Products & Chemicals.

Como copolímero acrílico hidrófobo formador de película híbrido, también se puede hacer uso del producto vendido con la referencia Primal HG 1000 por la compañía Dow.

- 5 Según una realización particular, el polímero acrílico formador de película híbrido es un copolímero de éster o ésteres de ácido (met)acrílico y de estireno.

También se pueden usar copolímeros de estireno-metacrilato, tales como los polímeros vendidos con las referencias OS 129880, OS 129881 y OS 84383 de Lubrizol (copolímero de estireno-metacrilato).

- 10 En una realización, el polímero formador de película se escoge de copolímeros de éster vinílico (estando el grupo vinilo conectado directamente al átomo de oxígeno del grupo éster, y teniendo el éster vinílico un radical a base de hidrocarburo saturado, lineal o ramificado de 1 a 19 átomos de carbono enlazado al carbonilo del grupo éster) y de al menos algún otro monómero que se escoge de ésteres vinílicos (distintos del éster vinílico ya presente),  $\alpha$ -olefinas (que contienen de 8 a 28 átomos de carbono), alquil vinil éteres (en los que el grupo alquilo contiene de 2 a 18 átomos de carbono), o ésteres alílicos o metalílicos (que contienen un radical a base de hidrocarburo saturado, lineal o ramificado, de 1 a 19 átomos de carbono, enlazado al carbonilo del grupo éster).

Estos copolímeros se pueden reticular parcialmente usando agentes de reticulación, que pueden ser del tipo vinílico o del tipo alílico o metalílico, tal como tetraaliloxietano, divinilbenceno, octanodioato de divinilo, dodecanodioato de divinilo, y octadecanodioato de divinilo.

- 20 Los ejemplos de estos copolímeros que se pueden mencionar incluyen los siguientes copolímeros: acetato de vinilo/estearato de alilo, acetato de vinilo/laurato de vinilo, acetato de vinilo/estearato de vinilo, acetato de vinilo/octadeceno, acetato de vinilo/octadecil vinil éter, propionato de vinilo/laurato de alilo, propionato de vinilo/laurato de vinilo, estearato de vinilo/1-octadeceno, acetato de vinilo/1-dodeceno, estearato de vinilo/etil vinil éter, propionato de vinilo/cetil vinil éter, estearato de vinilo/acetato de alilo, 2,2-dimetiloctanoato de vinilo/laurato de vinilo, 2,2-dimetilpentanoato de alilo/laurato de vinilo, dimetilpropionato de vinilo/estearato de vinilo, dimetilpropionato de alilo/estearato de vinilo, propionato de vinilo/estearato de vinilo, reticulado con 0,2% de divinilbenceno, dimetilpropionato de vinilo/laurato de vinilo, reticulado con 0,2% de divinilbenceno, acetato de vinilo/octadecil vinil éter, reticulado con 0,2% de tetraaliloxietano, acetato de vinilo/estearato de alilo, reticulado con 0,2% de divinilbenceno, acetato de vinilo/1-octadeceno reticulado con 0,2% de divinilbenceno, y propionato de alilo/estearato de alilo, reticulado con 0,2% de divinilbenceno.

- 30 iii) Polialquenos y copolímeros de alquenos de  $C_2$ - $C_{20}$ , en particular polibuteno.

iv) Policondensados.

- 35 Entre los policondensados que se pueden mencionar están los poliuretanos no iónicos, los poliuretano-acrílicos, poliuretano-poliivinilpirrolidonas, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos, poliureas, y poliurea-poliuretanos, y mezclas de los mismos. Los poliuretanos pueden ser, por ejemplo, un copolímero de poliuretano alifático, cicloalifático o aromático, o de poliurea-poliuretano.

Los poliuretanos como se definen en la invención también se pueden obtener a partir de poliésteres ramificados o no ramificados, o de resinas alquílicas que comprenden hidrógenos móviles que se modifican por medio de una poliadición con un diisocianato y un correactivo difuncional (por ejemplo dihidro, diamino o hidroxiamino) orgánico.

- 40 También se puede hacer mención de poliésteres, poliesteramidas, poliésteres de cadena grasa, poliamidas y resinas de epoxiéter.

- 45 Los poliésteres se pueden obtener, de manera conocida, mediante policondensación de diácidos alifáticos o aromáticos con dioles alifáticos o aromáticos o con polioles. Como diácidos alifáticos, se pueden usar ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, o ácido sebácico. Como diácidos aromáticos, se puede usar ácido tereftálico o ácido isoftálico, o como alternativa, un derivado tal como anhídrido ftálico. Como dioles alifáticos, se pueden usar etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol y 4,4-N-(1-metilpropilidén)bisfenol.

Las poliesteramidas se pueden obtener de manera similar a aquella para los poliésteres, por medio de la policondensación de diácidos con aminoalcoholes. Las poliamidas se pueden obtener de manera similar a aquella para los poliésteres, por medio de la policondensación de diácidos con diaminas.

- 50 Los poliésteres particulares que se pueden mencionar incluyen poliésteres alifáticos que contienen cadenas laterales de alquilo de  $C_{4-50}$ , o poliésteres que resultan de la condensación de dímeros de ácidos grasos, o como alternativa, poliésteres que comprenden un segmento de silicona en forma de bloque, injerto o grupo terminal, tal como se describen en la solicitud de patente FR 0 113 920.

b) Compuestos de silicona.

El polímero formador de película hidrófobo también puede ser un polímero que comprende al menos una parte de silicona.

En el texto que sigue más abajo, según lo que está generalmente aceptado, los términos "silicona" y "polisiloxano" significan cualquier polímero u oligómero de organosilicio de estructura lineal o cíclica, ramificada o reticulada, de peso molecular variable, obtenido por polimerización y/o policondensación de silanos convenientemente funcionalizados, y constituidos esencialmente por una repetición de unidades principales en las que los átomos de silicio se enlazan entre sí mediante átomos de oxígeno (enlace de siloxano  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ), estando radicales hidrocarbonados opcionalmente sustituidos directamente enlazados vía un átomo de carbono a los mencionados átomos de silicio. Los radicales hidrocarbonados más corrientes son los radicales alquilo, especialmente radicales alquilo de  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , y en particular metilo, radicales fluoroalquilo, radicales arilo, y en particular fenilo, y radicales alquénilos, y en particular vinilo; otros tipos de radicales que se pueden enlazar, directamente o vía un radical hidrocarbonado, a la cadena de siloxano son, especialmente, hidrógeno, halógenos, y en particular cloro, bromo o flúor, tioles, radicales alcoxi, radicales de polioxialqueno (o poliéter), y en particular radicales de polioxietileno y/o polioxipropileno, radicales hidroxilo o hidroxialquilo, grupos amina sustituidos o no sustituidos, grupos amida, radicales aciloxi o aciloxialquilo, radicales hidroxialquilamino o aminoalquilo, grupos amonio cuaternario, grupos anfóteros o betaínicos, grupos aniónicos, tales como carboxilatos, tioglicolatos, sulfosuccinatos, tiosulfatos, fosfatos y sulfatos; no es necesario decir que esta lista no es limitante de ningún modo.

Como polímeros formadores de película hidrófobos que comprenden al menos una porción de silicona, se puede hacer mención especialmente de:

i) resinas de silicona, que generalmente son solubles o hinchables en aceites de silicona.

- La nomenclatura de las resinas de silicona es conocida con el nombre MDTQ, describiéndose la resina como una función de las diversas unidades monoméricas de siloxano que comprende, caracterizando cada una de las letras MDTQ un tipo de unidad.
- La letra M representa la unidad monofuncional de fórmula  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ , estando enlazado el átomo de silicio a sólo un átomo de oxígeno en el polímero que comprende esta unidad.
- La letra D significa una unidad difuncional  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ , en la que el átomo de silicio está enlazado a dos átomos de oxígeno.
- La letra T representa una unidad trifuncional de fórmula  $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ .
- La letra Q significa una unidad tetrafuncional  $\text{SiO}_{4/2}$  en la que el átomo de silicio está enlazado a cuatro átomos de hidrógeno, que están ellos mismos enlazados al resto del polímero.

En las unidades M, D y T definidas previamente, al menos uno de los grupos metilo se puede substituir por un grupo R diferente del grupo metilo, tal como un radical a base de hidrocarburo (especialmente alquilo) que contenga de 2 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo, o como alternativa, un grupo hidroxilo.

Se pueden obtener diversas resinas con propiedades diferentes a partir de estas unidades diferentes, variando las propiedades de estos polímeros en función del tipo de monómeros (o unidades), o del tipo y número de los radicales sustituidos, de la longitud de la cadena polimérica, o del grado de ramificación y del tamaño de las cadenas laterales.

Los ejemplos de estas resinas de silicona que se pueden mencionar incluyen:

- siloxisilicatos, que pueden trimetilsiloxisilicatos de fórmula  $[(\text{CH}_3)_3\text{XSiXO}]_x\text{X}(\text{SiO}_{4/2})_y$  (unidades MQ), en la que x e y son números enteros que oscilan de 50 a 80,
- polisilsesquioxanos de fórmula  $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_x$  (unidades T), en la que x es mayor que 100, y cuyo al menos uno de los radicales metilo se puede substituir por un grupo R como se define anteriormente,
- polimetilsilsesquioxanos, que son polisilsesquioxanos en los que ninguno de los radicales metilo se substituye por otro grupo. Tales polimetilsilsesquioxanos se describen en el documento US 5.246.694.

Como ejemplos de resinas de polimetilsilsesquioxanos comercialmente disponibles, se puede hacer mención de las comercializadas:

- por la compañía Wacker con la referencia Resin MK, tal como Belsil PMS MK: polímero que comprende unidades que se repiten  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  (unidades T), que también puede comprender hasta 1% en peso de unidades  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  (unidades D), y que tienen un peso molecular medio de alrededor de 10000, o
- por la compañía Shin-Etsu con la referencia KR-220L, que están compuestas de unidades T de fórmula  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  y contienen grupos terminales Si-OH (silanol); con la referencia KR-242A, que comprende 98% de



unidades T y 2% de unidades D dimetílicas y contiene grupos terminales Si-OH; o con la referencia KR-251, que comprende 88% de unidades T y 12% de unidades D dimetílicas y contiene grupos terminales Si-OH.

5 Las resinas de siloxisilicato que se pueden mencionar incluyen resinas de trimetiltrioxisilicato (TMS), opcionalmente en forma de polvos. Estas resinas son comercializadas con la referencia SR1000 por la compañía General Electric, o con la referencia TMS 803 por la compañía Wacker. También se puede hacer mención de las resinas de timetilsiloxisilicato comercializadas en un disolvente tal como ciclometicona, vendidas bajo el nombre KF-7312J por la compañía Shin-Etsu, o DC 749 o DC 593 por la compañía Dow Corning.

ii) poliamidas de silicona del tipo poliorganosiloxano, tales como las descritas en los documentos US-A-5874069, US-A-5919441, US-A-6051216 y US-A-5981680.

10 iii) copolímeros de silicona de bloques lineales

La expresión "copolímero de bloques lineal" significa un copolímero no reticulado, obtenido mediante extensión de la cadena en vez de mediante reticulación.

15 La expresión "copolímero de bloques" (o "copolímero secuencial") significa un polímero que comprende al menos dos bloques diferentes (secuencias). Cada bloque del polímero resulta de un tipo de monómero, o de varios tipos de monómeros diferentes. Esto significa que cada bloque puede estar compuesto de un homopolímero o de un copolímero, siendo posible que este copolímero que constituye el bloque sea a su vez un copolímero al azar o alternante.

También se debería señalar que el copolímero es "lineal"; en otras palabras, la estructura del polímero no es ni ramificada ni con forma de estrellas ni injertada.

20 El copolímero de silicona de bloques lineal se proporciona ventajosamente en forma de partículas en dispersión en un medio acuoso.

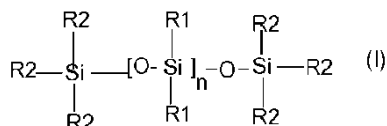
La dispersión acuosa de partículas de copolímero de bloques es una emulsión de silicona en agua (Sil/W), cuyos glóbulos oleosos están compuestos de una silicona de alta viscosidad, de manera que estos glóbulos parecen formar "partículas blandas".

25 El tamaño de las partículas del copolímero de silicona de bloques lineal puede variar ampliamente. De forma preferible, en la presente solicitud de patente, las partículas del copolímero de silicona de bloques lineal tienen generalmente un tamaño medio numérico menor o igual a 2 micrómetros, y preferiblemente menor o igual a 1 micrómetro.

30 Las dispersiones acuosas de partículas de copolímero de silicona de bloques lineal usadas en la composición según la invención se pueden escoger, en particular, de las descritas en el documento EP-A-874017, cuya enseñanza se incorpora aquí como referencia. Según este documento, es posible obtener, en particular, los copolímeros de silicona que constituyen estas partículas mediante una reacción de extensión de la cadena, en presencia de un catalizador, a partir de al menos:

- 35 - (a) un polisiloxano (i) que tiene al menos un grupo reactivo, y preferiblemente uno o dos grupos reactivos por molécula; y
- (b) un compuesto de organosilicona (ii), que reacciona con el polisiloxano (i) mediante una reacción de extensión de la cadena.

En particular, el polisiloxano (i) se escoge de los compuestos de fórmula (I):



40 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan, independientemente entre sí, un grupo a base de hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o butilo, o un grupo arilo, tal como fenilo, o un grupo reactivo, y n es un número entero mayor que 1, con la condición de que hay, de media, uno o dos grupos reactivos por polímero.

45 La expresión "grupo reactivo" significa cualquier grupo que sea capaz de reaccionar con el compuesto de organosilicona (ii) para formar un copolímero de bloques. Como grupos reactivos, se puede hacer mención de hidrógeno; grupos alifáticamente insaturados, en particular grupos vinilo, alilo o hexenilo; el grupo hidroxilo; grupos alcoxi, tales como grupos metoxi, etoxi o propoxi; grupos alcoxialcoxi; el grupo acetoxi; grupos amino, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, más de 90%, y mejor aún, más de 98% de los grupos reactivos están en el extremo de la cadena, es decir, los radicales R<sub>2</sub> constituyen generalmente más de 90%, e incluso 98% de los grupos reactivos.

n puede ser en particular un número entero que oscila de 5 a 30, preferiblemente de 10 a 30, y todavía mejor, de 15 a 25.

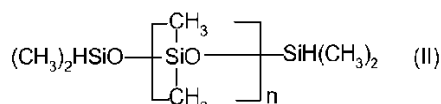
Los polisiloxanos de fórmula (I) son polímeros lineales, es decir, que comprenden poca ramificación, y generalmente menos de 2% en moles de unidades de siloxano. Además, los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden estar opcionalmente sustituidos con grupos amino, grupos epoxi, o grupos que poseen azufre, que poseen silicio o que poseen oxígeno.

Preferiblemente, al menos 80% de los grupos R<sub>1</sub> son grupos alquilo, y mejor aún, grupos metilo.

Preferiblemente, el grupo reactivo R<sub>2</sub> en el extremo de la cadena es un grupo alifáticamente insaturado, y en particular un grupo vinilo.

Como polisiloxanos (i), se puede hacer mención en particular de dimetilvinilsiloxi-polidimetilsiloxano, un compuesto de fórmula (I) en la que los radicales R<sub>1</sub> son radicales metilo y los radicales R<sub>2</sub> en el extremo de la cadena son radicales vinilo, mientras que los otros dos radicales R<sub>2</sub> son radicales metilo.

El compuesto de organosilicona (ii) se puede escoger de polisiloxanos de fórmula (I), o de compuestos que actúan como agente prolongador de la cadena. Si es un compuesto de fórmula (I), el polisiloxano (i) comprenderá un primer grupo reactivo, y el compuesto de organosilicona (ii) comprenderá un segundo grupo reactivo que reaccionará con el primero. Si es un agente prolongador de la cadena, puede ser un silano, un siloxano (disiloxano o trisiloxano) o un silazano. Preferiblemente, el compuesto de organosilicona (ii) es un organohidrogenopolisiloxano líquido de fórmula (II):



en la que n es un número entero mayor que 1, y preferiblemente mayor que 10, por ejemplo que oscila de 2 a 100, preferiblemente de 10 a 30, y mejor aún, de 15 a 25. Según una realización específica de la invención, n es igual a 20.

Los copolímeros de bloques de silicona usados según la invención están desprovistos ventajosamente de grupo o grupos oxialquilenos, en particular están desprovistos de grupo o grupos oxietileno y/u oxipropileno.

El catalizador de la reacción entre el polisiloxano y el compuesto de organosilicona se puede escoger de metales, y en particular de platino, rodio, estaño, titanio, cobre y plomo. Preferiblemente, es platino o rodio.

La dispersión de partículas de copolímero de silicona usada en la composición según la invención se puede obtener en particular, por ejemplo, mezclando (a) agua, (b) al menos un emulsionante, (c) el polisiloxano (i), (d) el compuesto de organosilicona (ii), y (e) un catalizador. Preferiblemente, uno de los constituyentes (c), (d) o (e) se añade el último a la mezcla, a fin de que la reacción de extensión de la cadena comience solamente en la dispersión.

Como emulsionantes que se pueden usar en el procedimiento de preparación descrito anteriormente a fin de obtener la dispersión acuosa de partículas, se puede hacer mención de emulsionantes no iónicos o iónicos (aniónicos, catiónicos o anfóteros). Preferiblemente son emulsionantes no iónicos que se pueden escoger de éteres polialquilenglicólicos de alcoholes grasos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 10 a 22 átomos de carbono; ésteres alquílicos de sorbitán polioxialquilenados, y en particular polioxietilenados, en los que el radical alquilo comprende de 8 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 10 a 22 átomos de carbono; ésteres alquílicos polioxialquilenados, y en particular polioxietilenados, en los que el radical alquilo comprende de 8 a 30 átomos de carbono, y preferiblemente de 10 a 22 átomos de carbono; polietilenglicoles; polipropilenglicoles; dietilenglicoles; y mezclas de los mismos. La cantidad de emulsionante o emulsionantes es generalmente de 1% a 30% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de reacción.

El emulsionante usado para obtener la dispersión acuosa de partículas se escoge preferiblemente de éteres polietilenglicólicos de alcoholes grasos y mezclas de los mismos, y en particular éteres polietilenglicólicos de alcoholes que comprenden 12 o 13 átomos de carbono y de 2 a 100 unidades de oxietileno, y preferiblemente de 3 a 50 unidades de oxietileno, y mezclas de los mismos. Por ejemplo, se puede hacer mención de Pareth-3 de C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> y Pareth-23 de C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>, y mezclas de los mismos.

Según una realización particular de la invención, la dispersión de partículas de copolímero de silicona se obtiene a partir de dimetilvinilsiloxipolidimetilsiloxano (o divinildimeticona), como compuesto (i), y del compuesto de fórmula (II) con, preferiblemente, n = 20, como compuesto (ii), preferiblemente en presencia de un catalizador de tipo platino, y la dispersión de partículas se obtiene preferiblemente en presencia de Pareth-3 de C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> y Pareth-23 de C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>, como emulsionantes.

Especialmente, se puede hacer uso, como dispersión de partículas de copolímero de silicona, del producto vendido con el nombre HMW 2220 por Dow Corning (nombre CTFA: copolímero de divinildimeticona/dimeticona/Pareth-3 de C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>/Pareth-23 de C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>), que es una dispersión acuosa al 60% de copolímero de divinildimeticona/dimeticona

que comprende Pareth-3 de C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub> y Pareth-23 de C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>, comprendiendo dicha dispersión aproximadamente 60% en peso de copolímero, 2,8% en peso de Pareth-23 de C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>, 2% en peso de Pareth-3 de C<sub>12</sub>-C<sub>13</sub>, y 0,31% en peso de agentes conservantes, siendo el resto hasta 100% agua.

iv) Compuestos de silicona injertados

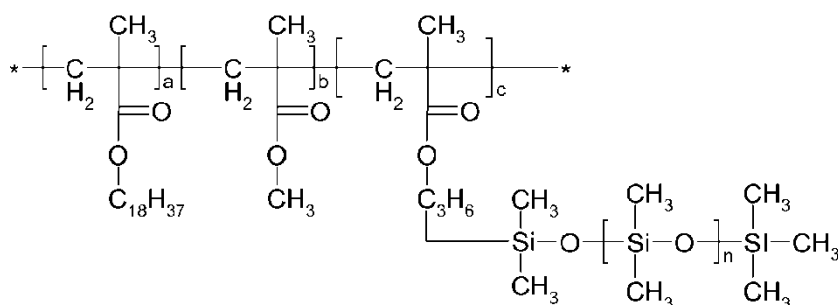
5 La composición de la invención también puede contener un polímero de silicona injertado. En el contexto de la invención, la expresión "polímero de silicona injertado" significa un polímero que comprende una porción polisiloxánica y una porción constituida por una cadena orgánica no de silicona, constituyendo una de las dos porciones la cadena principal del polímero, injertándose la otra en la mencionada cadena principal.

10 Los polímeros de silicona injertados usados en la composición cosmética según la invención se escogen preferentemente del grupo constituido por polímeros con una cadena principal orgánica no de silicona injertada con monómeros que contienen un polisiloxano, y polímeros con una cadena principal polisiloxánica injertada con monómeros orgánicos no de silicona, y mezclas de los mismos.

15 Los monómeros orgánicos no de silicona que constituyen la cadena principal del polímero de silicona injertado se pueden escoger de monómeros etilénicamente insaturados polimerizables de forma radicalica, monómeros polimerizables mediante policondensación, tales como los que forman poliamidas, poliésteres o poliuretanos, y monómeros de apertura del anillo, tales como los del tipo oxazolina o caprolactona.

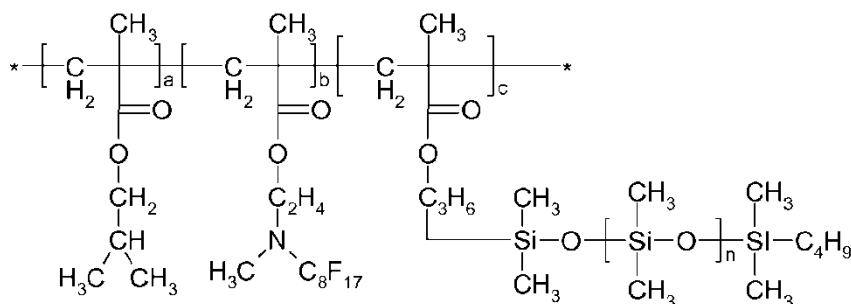
20 Los polímeros con una cadena principal orgánica no de silicona injertada con monómeros que contienen un polisiloxano, según la invención, se pueden escoger de los descritos en las patentes US 4693935, US 4728571 y US 4972037, y solicitudes de patente EP-A-0412704, EP-A-0412707, EP-A-0640105 y WO 95/00578. Éstos son copolímeros obtenidos mediante polimerización por radicales de monómeros etilénicamente insaturados y de macrómeros de silicona que contienen un grupo terminal vinílico, o como alternativa, copolímeros obtenidos mediante reacción de una poliolefina que comprende grupos funcionalizados y de un macrómero polisiloxánico que contienen una función terminal que es reactiva con los mencionados grupos funcionalizados.

25 El copolímero que contiene una cadena principal orgánica no de silicona injertada con monómeros que contienen un polisiloxano puede tener, por ejemplo, la siguiente estructura:



Tal polímero se vende con el nombre KP 561 por Shin-Etsu.

El copolímero que contiene una cadena principal orgánica no de silicona injertada con monómeros que contienen un polisiloxano también puede tener la siguiente estructura:



30

Tal polímero, Polisilicona 7, se vende con el nombre SA70 por 3M.

Otros copolímeros que contienen una cadena principal orgánica no de silicona injertada con monómeros que contienen un polisiloxano también pueden ser KP545, KP574 y KP575, vendidos por Shin-Etsu.

35 Un compuesto de silicona injertado que también se puede mencionar es el copolímero de metacrilato de isobutilo/acrilato de bishidroxipropildimeticona, vendido por Grant Industries con el nombre Granacrysil BMAS.

Según la presente invención, el polímero o polímeros de silicona injertados, que contienen un esqueleto de polisiloxano injertado con monómeros orgánicos no de silicona, comprenden una cadena principal de silicona (o polisiloxano  $(\equiv\text{Si-O})_n$ ) en la que se injerta, en la mencionada cadena, y también opcionalmente en al menos uno de sus extremos, al menos un grupo orgánico que no comprende silicona.

5 Los ejemplos de polímeros de silicona que corresponden a la definición son especialmente polidimetilsiloxanos (PDMS) en los que se injertan, vía una unidad de cadena conectora de tipo tiopropileno, unidades poliméricas mixtas del tipo poliácido (met)acrílico y del tipo poli(met)acrilato de alquilo. Un compuesto que corresponde a esta definición que se puede mencionar es el polidimetil/metilsiloxano, que contiene grupos 3-tiopropilacrilato de metilo/metacrilato de metilo/ácido metacrílico, o Polisilicona-8, vendido con el nombre VS80 por la compañía 3M.

10 Otros ejemplos de polímeros de silicona son especialmente polidimetilsiloxanos (PDMS) en los que se injertan, vía una unidad de cadena conectora de tipo tiopropileno, unidades poliméricas del tipo poli(met)acrilato de isobutilo.

Preferiblemente, la masa molecular media numérica de los polímeros de silicona que contienen un esqueleto de polisiloxano injertado con monómeros orgánicos no de silicona de la invención oscila desde 10000 hasta 1000000 aproximadamente, e incluso más preferentemente de 10000 a 100000 aproximadamente.

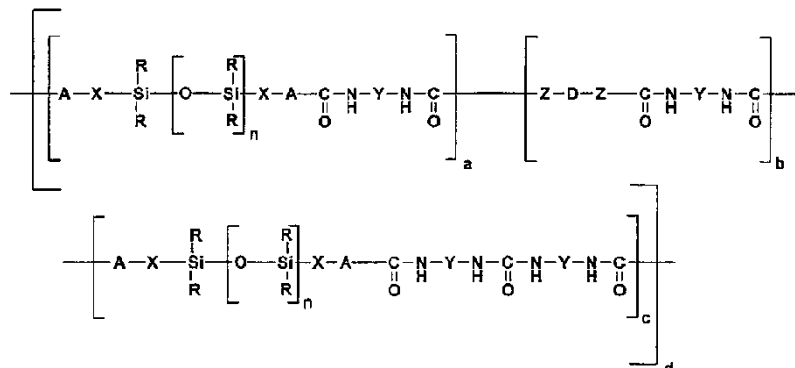
15 Preferiblemente, los polímeros de silicona injertados se escogen del grupo constituido por el copolímero de metacrilato de alquilo injertado con polidimetilsiloxano, copolímeros de metacrilato de isobutilo, de ácido acrílico y de macrómero de silicona, y el polidimetil/metilsiloxano que contiene grupos 3-tiopropilacrilato de metilo/metacrilato de metilo/ácido metacrílico.

v) Poliurea/uretano siliconas

20 El copolímero de la invención puede comprender, además del polisiloxano/poliurea, otros bloques de unidades diferentes. Se hará mención en particular de terpolímeros de bloques de polisiloxano/poliurea/poliuretano.

Según una variante, el copolímero contiene únicamente uno o más bloques de siloxano y uno o más bloques de poliurea.

Según la invención, el copolímero puede corresponder a la fórmula general (I):



25 en la que:

R representa un radical a base de hidrocarburo monovalente, sustituido, cuando sea apropiado, con flúor o cloro, que contiene 1 a 20 átomos de carbono,

30 X representa un radical alquilo que contiene 1 a 20 átomos de carbono, en el que las unidades metilénicas no vecinas se pueden sustituir por radicales -O-,

A representa un átomo de oxígeno o un radical amino -NR'-,

Z representa un átomo de oxígeno o un radical amino -NR'-,

R' representa hidrógeno o un radical alquilo que contiene 1 a 10 átomos de carbono,

35 Y representa un radical a base de hidrocarburo divalente, sustituido, cuando sea apropiado, con flúor o cloro, que contiene 1 a 20 átomos de carbono,

D representa un radical alquilo, sustituido, cuando sea apropiado, con flúor, cloro, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o éster de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, que contiene de 1 a 700 átomos de carbono, en el que las unidades metilénicas no vecinas se pueden sustituir por los radicales -O-, -COO-, -OCO- o -OCOO-,

n es un número que oscila de 1 a 4000,

a es un número al menos igual a 1,

b es un número que oscila de 0 a 40,

c es un número que oscila de 0 a 30, y

d es un número mayor que 0,

5 con la condición de que A represente, en al menos una de las unidades (a), un radical NH.

Preferiblemente, R representa un radical a base de hidrocarburo monovalente de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo metilo, etilo, vinilo y fenilo. Según una realización particular, R es un radical alquilo no sustituido.

Preferiblemente, X representa un radical alquileno que contiene 2 a 10 átomos de carbono. Preferiblemente, el radical alquileno X no está interrumpido.

10 Según una realización particular, el grupo A en todas las unidades (b) y (c), cuando están presentes, representa NH.

Según una realización particularmente preferida, todos los grupos A representan un radical NH.

Preferiblemente, Z representa un átomo de oxígeno o un radical NH.

Preferiblemente, Y representa un radical a base de hidrocarburo que comprende de 3 a 13 átomos de carbono, que está preferiblemente no sustituido. Preferiblemente, Y representa un radical aralquileno o alquileno lineal o cíclico.

15 Preferiblemente, D representa un radical alquileno que contiene al menos 2, y en particular al menos 4 átomos de carbono, y no más de 12 átomos de carbono.

También preferiblemente, D representa un radical polioxialquileno, en particular un radical polioxietileno o polioxipropileno que contiene al menos 20, y en particular al menos 100 átomos de carbono, y no más de 800, y en particular no más de 200 átomos de carbono.

20 Preferiblemente, el radical D no está sustituido.

Preferiblemente, n representa un número igual a al menos 3, y en particular al menos 25, y preferiblemente no más de 800, en particular no más de 400, y de forma particularmente preferible, no más de 250.

Preferiblemente, a representa un número mayor que 50.

25 Cuando b es distinto de 0, b representa preferiblemente un número no mayor que 50, y en particular no mayor que 25.

Preferiblemente, c representa un número no mayor que 10, y en particular no mayor que 5.

Los copolímeros de la invención se pueden obtener según los procedimientos de polimerización descritos en la solicitud de patente US 2004/0254325 o en la solicitud de patente WO 03/014194.

30 Según otra realización, el copolímero es un copolímero no iónico de polisiloxano/poliurea, es decir, no contiene grupos ionizados o ionizables.

Los ejemplos de copolímeros que se pueden mencionar incluyen el copolímero de dimetilpolisiloxano/urea, de nombre INCI poliurea dimeticona.

35 Tal polímero se puede obtener especialmente mediante copolimerización de un  $\alpha,\omega$ -aminosilicona con un diisocianato. Los polímeros que corresponden a estas características son, por ejemplo, los productos vendidos con las referencias Wacker-Belsil® UD 60, Wacker-Belsil® UD 80, Wacker-Belsil® UD 140 y Wacker-Belsil® UD 200 por la compañía Wacker.

vi) Copolímeros con base en resina de silicona y en silicona fluida

40 Estos copolímeros de silicona se obtienen por reacción de una resina de silicona y una silicona fluida. Tales copolímeros se describen, por ejemplo, en "Silicone Pressure Sensitive Adhesive", Sobieski y Tangney, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology (D. Satas Ed.), Von Nostrand Reinhold, Nueva York.

45 En el copolímero, la resina de silicona está presente en un contenido de entre 45 y 75% (con respecto a la masa total de silicona), y la silicona fluida está presente en un contenido de entre 25% y 55%, siendo la suma de los porcentajes de resina de silicona y silicona fluida igual a 100. Preferiblemente, la resina de silicona está presente en un contenido de entre 55% y 65% (con respecto a la masa total de silicona), y la silicona fluida está presente en un contenido de entre 35% y 45%, siendo la suma de los porcentajes de resina de silicona y silicona fluida igual a 100.

Preferiblemente, la resina de silicona según la invención es el producto de condensación de grupos  $\text{SiO}_2$  y de grupos  $\text{R}_3(\text{SiO})_{1/2}$  (triorganosililo) para los cuales cada grupo R se selecciona independientemente de radicales metilo, etilo, propilo o vinilo, y para el cual la relación entre las funciones  $\text{SiO}_2$  y las funciones  $\text{R}_3(\text{SiO})_{1/2}$  de la resina de silicona oscila de 0,6 a 0,9. Los grupos triorganosililo que se pueden utilizar para formar la resina de silicona pueden ser unidades trimetilsililo, trietilsililo, metilmetilpropilsililo, dimetilvinilsililo, y sus mezclas. El grupo trimetilsililo es el preferido en el contexto de la invención.

Preferiblemente, la silicona fluida según la invención es un diorganopolisiloxano que contiene funciones OH terminales, que tiene una viscosidad comprendida entre 100 y 100000 cSt a 25°C, para la cual los sustituyentes del diorganopolisiloxano se escogen independientemente de radicales metilo, etilo, propilo o vinilo. Los diorganosiloxanos son preferiblemente polímeros lineales. Los ejemplos de diorganopolisiloxano pueden ser, de manera no limitativa, un polidimetilsiloxano, un etilmetilpolisiloxano, un copolímero de dimetilsiloxano y de metilvinilsiloxano, y mezclas de tales polímeros o copolímeros que tienen extremos OH. El diorganopolisiloxano preferido es un polidimetilsiloxano.

Los ejemplos de síntesis de tal copolímero se describen, por ejemplo, en la patente US 5.162.410 o en la patente CA 711 756.

Los copolímeros preferidos según la invención están comercializados por Dow Corning bajo la referencia BIO-PSA®, pudiendo estos copolímeros BIO-PSA® estar en dos formas, estándar o compatible con amina, y siendo proporcionados en diferentes disolventes con varias relaciones de resina de silicona/silicona fluida. Se pueden mencionar especialmente los grados 7-4400, 7-4500, 7-4600. El BIO-PSA® particularmente preferido según la invención es el grado 7-4400.

#### vii) Siliconas reactivas

El polímero formador de película hidrófobo se puede escoger de polímeros obtenidos a partir de compuestos de silicona X e Y susceptibles de reaccionar entre sí en el momento de la aplicación para formar el polímero formador de película hidrófobo. La expresión "compuesto de silicona" significa un compuesto que comprende al menos dos unidades organosiloxánicas. Según una realización particular, los compuestos X y los compuestos Y son compuestos de silicona. Los compuestos X e Y pueden ser compuestos aminados o no aminados. Pueden comprender grupos polares, que se pueden escoger de los siguientes grupos:  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{NR}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NO}_2$ , I, Cl, Br,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{PO}_4^{3-}$ ,  $-\text{CONH}$ ,  $-\text{CONR}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CSNH}$ ,  $-\text{SO}_2$ ,  $-\text{SO}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}$ ,  $-\text{NHCO}$ ,  $-\text{NHSO}_2$ ,  $-\text{NHCOO}$ ,  $-\text{OCONH}$ ,  $-\text{NHCSO}$  y  $-\text{OCSNH}$ , representando R un grupo alquilo.

Según otro modo de realización, al menos uno de los compuestos X e Y es un polímero cuya cadena principal está formada mayoritariamente por unidades organosiloxánicas.

Entre los compuestos de silicona citados aquí más abajo, algunos pueden presentar propiedades tanto formadoras de película como adhesivas, dependiendo, por ejemplo, de su proporción de silicona, de si se usan en mezcla con un aditivo particular. Por consiguiente, es posible modular las propiedades formadoras de película o las propiedades adhesivas de dichos compuestos según el uso pretendido, y este es en particular el caso para las siliconas elastómeras reactivas "vulvanizables a temperatura ambiente".

Los compuestos X e Y pueden reaccionar juntos a una temperatura que oscila entre la temperatura ambiente y 180°C. Ventajosamente, los compuestos X e Y son susceptibles de reaccionar juntos a temperatura ambiente ( $20 \pm 5^\circ\text{C}$ ) y presión atmosférica, ventajosamente en presencia de un catalizador, vía una reacción de hidrosililación, o una reacción de condensación, o una reacción de reticulación en presencia de un peróxido.

Los compuestos X e Y son capaces de reaccionar vía condensación, en presencia de agua (hidrólisis) por reacción de 2 compuestos portadores de grupos alcóxisilano, o bien por condensación "directa" mediante reacción de un compuesto portador de grupo o grupos alcóxisilano y un compuesto portador de grupo o grupos silanol, o por reacción de 2 compuestos portadores de grupo o grupos silanol.

Cuando la condensación se lleva a cabo en presencia de agua, esta agua puede ser en particular agua aportada por una fuente externa, por ejemplo humedeciendo previamente los cabellos (por ejemplo mediante un vaporizador de agua).

En este modo de reacción vía condensación, los compuestos X e Y, que pueden ser idénticos o diferentes, se pueden escoger de este modo de compuestos de silicona cuya cadena principal comprende al menos dos grupos alcóxisilano y/o al menos dos grupos silanol (Si-OH), laterales y/o al final de cadena.

Según una realización ventajosa, los compuestos X y/o Y se escogen de poliorganosiloxanos que comprenden al menos dos grupos alcóxisilano. Por "grupo alcóxisilano" se entiende un grupo que comprende al menos una porción  $-\text{Si}-\text{OR}$ , siendo R un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

Los compuestos X e Y se escogen especialmente de poliorganosiloxanos que comprenden grupos terminales alcoxisilano, más específicamente los que comprenden al menos 2 grupos terminales alcoxisilano, preferiblemente grupos terminales trialcoxisilano.

5 Tales polímeros se describen especialmente en los documentos US 3.175.993, US 4.772.675, US 4.871.827, US 4.888.380, US 4.898.910, US 4.906.719 y US 4.962.174, y WO 01/96450.

10 Cuando el polímero formador de película según la invención se dispersa en el disolvente orgánico, la composición según la invención comprende ventajosamente al menos una dispersión estable de partículas de polímero esencialmente esféricas de uno o varios polímeros. Antes de su incorporación en la composición de la invención, las partículas se dispersan generalmente en una fase grasa líquida fisiológicamente aceptable, tales como aceites hidrocarbonados o aceites de silicona. Según una realización, estas dispersiones se conocen generalmente como "NAD" (dispersiones no acuosas) de polímero, por oposición a las redes, que son dispersiones acuosas de polímero.

15 Estas dispersiones se pueden presentar especialmente en forma de nanopartículas poliméricas en dispersión estable en dicha fase orgánica líquida. Las nanopartículas tienen preferiblemente un tamaño medio de entre 5 y 800 nm, y mejor aún entre 50 y 500 nm. Sin embargo, es posible obtener tamaños de partículas poliméricas que oscilan hasta 1  $\mu\text{m}$ .

Los polímeros en dispersión que se pueden usar en la composición de la invención tienen preferiblemente un peso molecular que oscila de alrededor de 2000 a 10000000, y una Tg que oscila de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $300^{\circ}\text{C}$ , y preferiblemente de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ .

20 Entre los polímeros formadores de película en dispersión, se pueden mencionar homopolímeros o copolímeros radicálicos, acrílicos o vinílicos, preferiblemente con una Tg menor o igual a  $40^{\circ}\text{C}$ , y especialmente que oscila de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}$ , utilizados solos o en mezcla.

25 Según una realización, las partículas poliméricas son estabilizadas con un estabilizante que es sólido a temperatura ambiente, que puede ser un polímero de bloques, un polímero injertado y/o un polímero estadístico, solo o como una mezcla. La estabilización se puede efectuar mediante cualquier medio conocido, y en particular por adición directa del polímero estabilizante durante la polimerización.

Cuando se utiliza una dispersión acuosa de partículas poliméricas, el contenido de sólidos de dicha dispersión acuosa puede ser de alrededor de 3 a 60% en peso, y preferiblemente de 10% a 50%.

30 El tamaño de las partículas poliméricas en dispersión acuosa puede estar comprendido entre 10 y 500 nm, y está comprendido preferiblemente entre 20 y 150 nm, lo cual permite la obtención de una película que tiene un brillo notable. Sin embargo, se pueden utilizar tamaños de partículas que oscilan hasta 1 micrómetro.

35 De manera no limitativa, los polímeros formadores de película preferidos se escogen de los siguientes polímeros o copolímeros: poliuretanos, poliuretanos-acrílicos, poliureas, poliurea-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos, poliésteres, amidas de poliésteres; polímeros o copolímeros acrílicos y/o vinílicos; copolímeros acrílicos-silicona; poliacrilamidas; polímeros de silicona, tales como poliuretanos o polímeros acrílicos de silicona, polímeros fluorados; celulosas; y sus mezclas.

40 Los polímeros formadores de película hidrófobos según la invención se pueden seleccionar en base a sus propiedades mecánicas. Dichas propiedades pueden ser la flexibilidad, la dureza, la adhesión, la remanencia, la resistencia al agua o a otros compuestos químicos, y la resistencia a la abrasión. Es posible asimismo aprovechar las propiedades más versátiles de los polímeros de bloques (polímeros constituidos por dos o más segmentos de polímeros distintos), de los polímeros injertados (polímeros que tienen una cadena lateral polimérica injertada sobre el esqueleto del homopolímero o del copolímero), de los heteropolímeros (polímeros que comprenden dos o más monómeros diferentes). En los copolímeros por ejemplo, la cantidad de bloques duros y blandos tienen un impacto significativo sobre las propiedades del polímero.

45 Además, es posible mezclar dos o más polímeros para conseguir la propiedad deseada. Ejemplos de combinaciones pueden ser poliuretanos y poliacrilatos, poliuretano y poliésteres, dos polímeros que tienen una porción de silicona, o poliuretano y un polímero que tiene una porción de silicona.

Según una realización particular, el polímero formador de película hidrófobo es un polímero no iónico. Según otra realización, el polímero formador de película es sólido a  $25^{\circ}\text{C}$ , y en el sentido de que no se observa su flujo a simple vista tras una hora.

50 El polímero formador de película hidrófobo se escoge de polímeros acrílicos híbridos, preferiblemente en forma de partículas en dispersión acuosa, preferiblemente escogidos de copolímeros de éster o ésteres de ácido (met)acrílico y de estireno, como se describe anteriormente, copolímeros de silicona de bloques lineales, copolímeros de silicona obtenidos mediante reacción de una resina de silicona y de una silicona fluida, como se describe anteriormente, y mezclas de los mismos.

El polímero o polímeros formadores de película hidrófobos pueden estar presentes en un contenido de sólidos (o contener material activo) que oscila de 0,1% a 40% en peso, preferiblemente que oscila de 0,1% a 30% en peso, preferiblemente que oscila de 0,5% a 20% en peso, y preferentemente que oscila de 1% a 20% en peso, con respecto al peso total de cada composición primera y segunda.

- 5 Según una realización, las composiciones primera y segunda del procedimiento según la invención comprenden cada una, como polímeros formadores de película hidrófobos, al menos un polímero acrílico híbrido, preferiblemente en forma de partículas en dispersión acuosa, como se describe anteriormente, escogidos preferiblemente de copolímeros de éster o ésteres de ácido (met)acrílico y de estireno, y al menos un copolímero de silicona de bloques lineales como se describe anteriormente.
- 10 También preferiblemente en esta realización, el polímero o polímeros acrílicos formadores de película hidrófobos híbridos, y el copolímero o copolímeros de silicona de bloques lineales, están presentes en cada composición en una relación en peso (como materiales activos poliméricos) de polímero o polímeros acrílicos formadores de película hidrófobos híbridos a copolímero o copolímeros de silicona de bloques lineales que oscila de 0,2 a 10, todavía mejor de 0,5 a 5, e incluso todavía mejor de 1 a 3.
- 15 Cuando el polímero acrílico formador de película hidrófobo híbrido tiene una temperatura de transición vítrea demasiado elevada para el uso deseado, por ejemplo una Tg por encima de 40°C, se puede combinar con un plastificante, a fin de reducir esta temperatura de la mezcla usada. El plastificante se puede escoger de los plastificantes usados habitualmente en el campo de aplicación, y en particular de compuestos que pueden ser unos disolventes para el polímero.
- 20 Preferiblemente, el plastificante tiene un peso molecular menor o igual a 5000 g/mol, preferiblemente menor o igual a 2000 g/mol, preferiblemente menor o igual a 1000 g/mol, más preferiblemente menor o igual a 900 g/mol. El plastificante tiene ventajosamente un peso molecular mayor o igual a 100 g/mol.

Así, la composición puede comprender también al menos un plastificante. Especialmente, se pueden mencionar, solos o en mezcla, los plastificantes habituales, tales como:

- 25 - glicoles y sus derivados, tales como dietilenglicol etil éter, dietilenglicol metil éter, dietilenglicol butil éter o dietilenglicol hexil éter, etilenglicol etil éter, etilenglicol butil éter, o etilenglicol hexil éter;
- polietilenglicoles, polipropilenglicoles, copolímeros de polietilenglicol-polipropilenglicol, y sus mezclas, especialmente polipropilenglicoles de alto peso molecular, por ejemplo que tienen una masa molecular que oscila de 500 a 15000, por ejemplo
- 30 - ésteres de glicol;
- derivados de propilenglicol, y en particular propilenglicol fenil éter, diacetato de propilenglicol, dipropilenglicol etil éter, tripropilenglicol metil éter, dietilenglicol metil éter, o dipropilenglicol butil éter. Dichos compuestos están comercializados por Dow Chemical con los nombres Dowanol PPH y Dowanol DPnB.
- ésteres de ácidos, en particular ésteres de ácidos carboxílicos, tales como citratos, ftalatos, adipatos, carbonatos, tartratos, fosfatos, o sebacatos;
- 35 - ésteres procedentes de la reacción de un ácido monocarboxílico de fórmula  $R_{11}COOH$  con un diol de fórmula  $HOR_{12}OH$ , representando  $R_{11}$  y  $R_{12}$ , que son idénticos o diferentes, una cadena hidrocarbonada saturada o insaturada, y lineal, ramificada o cíclica, que comprende preferiblemente de 3 a 15 átomos de carbono, y que comprende opcionalmente uno o varios heteroátomos, tales como N, O, S, en particular el monoéster que resulta de la reacción del ácido isobutírico y octanodiol, tal como 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, tal como el comercializado bajo la referencia Texanol Ester Alcohol por Eastman Chemical,
- 40 - derivados oxietilenados, tales como aceites oxietilenados, especialmente aceites vegetales, tales como aceite de ricino;
- sus mezclas.
- 45 Más particularmente, el plastificante se puede escoger de ésteres de al menos un ácido carboxílico que contiene 1 a 7 átomos de carbono y de un polioliol que comprende al menos 4 grupos hidroxilo.

El polioliol según la invención puede ser un monosacárido - polihidroxialdehído (aldosa) o polihidroxicetona (cetosa) - ciclado o no. El polioliol es preferiblemente un monosacárido ciclado, en forma de hemiacetal.

- 50 El polioliol puede ser un mono- o polisacárido que comprende de 1 a 10 unidades de monosacárido, preferiblemente de 1 a 4 unidades de monosacárido, y más preferiblemente una o dos unidades de monosacárido. El polioliol se puede escoger de eritritol, xilitol, sorbitol, glucosa, sacarosa, lactosa, o maltosa.



El poliol es preferiblemente un disacárido. Entre los disacáridos, se pueden mencionar la sacarosa (también conocida como  $\alpha$ -D-glucopiranosil-(1-2)- $\beta$ -D-fructofuranosa), la lactosa (también conocida como  $\alpha$ -D-galactopiranosil-(1-4)- $\beta$ -D-glucopiranososa) y la maltosa (también conocida como  $\alpha$ -D-glucopiranosil-(1-4)- $\beta$ -D-glucopiranososa), y preferiblemente la sacarosa.

- 5 El éster puede estar compuesto de un poliol esterificado por al menos dos ácidos monocarboxílicos diferentes, o por al menos tres ácidos monocarboxílicos diferentes.

El éster puede ser un copolímero de dos ésteres, en particular un copolímero i) de una sacarosa sustituida con grupos benzoilo, y ii) de una sacarosa sustituida con grupos acetilo y/o isobutirilo.

- 10 El ácido carboxílico es preferiblemente un ácido monocarboxílico que contiene de 1 a 7 átomos de carbono, y preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, escogido, por ejemplo, de ácidos acético, n-propanoico, isopropanoico, n-butanoico, isobutanoico, terc-butanoico, n-pentanoico y benzoico.

El éster se puede obtener a partir de al menos dos ácidos monocarboxílicos diferentes. Según una realización, el ácido es un ácido lineal o ramificado no sustituido.

- 15 El ácido se escoge preferiblemente de ácido acético, ácido isobutírico, ácido benzoico, y sus mezclas, y más preferentemente.

Según una realización preferida, el éster es diacetato hexaquis(2-metilpropanoato) de sacarosa, tal como el producto vendido con el nombre Sustane SAIB Food Grade Kosher por la compañía Eastman Chemical.

Según otra realización, el plastificante se puede escoger de ésteres de un ácido policarboxílico alifático o aromático y de un alcohol alifático o aromático que contiene de 1 a 10 átomos de carbono.

- 20 El alcohol alifático o aromático comprende de 1 a 10, y preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono. Se puede escoger de los alcoholes R1OH, tales que R1 representa metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hexilo, etilhexilo, decilo, isodecilo, bencilo, o bencilo sustituido con un alquilo que comprende 1 a 3 átomos de carbono, y sus mezclas.

- 25 El ácido policarboxílico alifático o aromático contiene preferiblemente de 3 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono, por ejemplo 6 u 8 átomos de carbono.

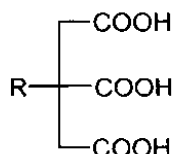
El ácido policarboxílico alifático o aromático se escoge ventajosamente de ácidos dicarboxílicos y ácidos tricarboxílicos.

Entre los ácidos dicarboxílicos alifáticos, se pueden mencionar los de fórmula  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , en la que n es un número entero que oscila de 1 a 10, y preferiblemente que oscila de 2 a 8, por ejemplo igual a 2, 4, 6 u 8.

- 30 Se prefieren los ácidos dicarboxílicos esogidos de ácido succínico, ácido adípico y ácido sebácico.

Entre los ácidos dicarboxílicos aromáticos, se puede mencionar el ácido ftálico.

Entre los ácidos tricarboxílicos, se pueden mencionar los triácidos que corresponden a la fórmula



- 35 en la que R representa un grupo -H, -OH o  $-\text{OCOR}'$ , en el que R' representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Preferiblemente, R representa un grupo  $-\text{OCOCH}_3$ .

El ácido tricarboxílico se escoge especialmente de ácido acetilcitríco, ácido butiroilcitríco, y ácido cítrico.

- 40 Entre los ésteres de ácidos tricarboxílicos, se pueden usar los ésteres derivados de ácido cítrico (o citratos), tales como acetilcitrato de tributilo, acetilcitrato de tietilo, acetilcitrato de trietilhexilo, acetilcitrato de trihexilo, butiroilcitrato de trihexilo, citrato de triisodecilo, citrato de triisopropilo, citrato de tributilo y citrato de tri(2-etilhexilo). Como referencias comerciales de plastificantes mencionados anteriormente, se pueden mencionar la gama Citroflex comercializada por Vertellus, en particular Citroflex A4 y Citroflex C2.

Entre los ésteres del ácido adípico, se pueden mencionar el adipato de dibutilo y el adipato de di(2-etilhexilo).

Entre los ésteres del ácido sebácico, se pueden mencionar el sebacato de dibutilo, el sebacato de di(2-etilhexilo), el sebacato de dietilo y el sebacato de diisopropilo.

Entre los ésteres del ácido succínico, se pueden mencionar el succinato de di(2-etilhexilo) y el succinato de dietilo.

Entre los ésteres del ácido ftálico, se pueden mencionar el ftalato de butilo y de bencilo, el ftalato de dibutilo, el ftalato de dietilhexilo, el ftalato de dietilo y el ftalato de dimetilo.

5 Ventajosamente, el plastificante puede estar presente en la composición en una cantidad tal que la relación másica entre el polímero formador de película hidrófobo y el plastificante está entre 0,5 y 100, preferiblemente entre 1 y 50, y preferiblemente entre 1 y 10.

Disolvente volátil

Según la invención, las composiciones primera y segunda aplicadas al cabello contienen al menos un disolvente volátil, que puede ser idéntico o diferente entre cada composición.

10 En el contexto de la invención, la expresión "disolvente volátil" significa un compuesto que es líquido a temperatura ambiente (20°C) y a presión atmosférica, que presenta una presión de vapor a 20°C mayor que 0,1 mmHg, preferiblemente entre 0,1 y 300 mmHg, y aún más preferiblemente entre 0,5 y 200 mmHg.

Este disolvente puede ser agua, un disolvente orgánico no de silicona, un disolvente orgánico de silicona, o sus mezclas. A título de disolvente orgánico no de silicona volátil, se pueden mencionar:

- 15
- alcanos volátiles de C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, tales como n-pentano, hexano, ciclopentano, 2,3-dimetilbutano, 2,2-dimetilbutano, 2-metilpentano, o 3-metilpentano;
  - ésteres de ácidos de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> líquidos con alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> volátiles, tales como acetato de metilo, acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de isopentilo, o 3-etoxipropionato de etilo;

20

  - cetonas, que son líquidas a temperatura ambiente y volátiles, tales como metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, isoforona, ciclohexanona, o acetona;
  - polioles volátiles, tales como propilenglicol;
  - éteres volátiles, tales como dimetoximetano, dietoxietano, o éter dietílico;

25

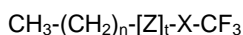
  - éteres de glicol volátiles, tales como 2-butoxietanol, butildiglicol, monometiléter de dietilenglicol, n-butiléter de propilenglicol, acetato de monometiléter de propilenglicol;

30

  - aceites hidrocarbonados volátiles, tales como aceites hidrocarbonados volátiles que contienen de 8 a 16 átomos de carbono, y sus mezclas, y especialmente alcanos ramificados de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, por ejemplo isoalcanos (también denominados isoparafinas) de C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, isododecano, isodecano, y, por ejemplo, los aceites vendidos bajo los nombres comerciales Isopar o Permethyl, y sus mezclas. Se pueden mencionar también neopentanoato de isohexilo o de isodecilo;

35

  - perfluoroalcanos volátiles de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, tales como dodecafluoropentano, tetradecafluorohexano, o decafluoropentano;
  - perfluorocicloalquilos volátiles, tales como perfluorometilciclopentano, 1,3-perfluorodimetilciclohexano y perfluorodecalina, vendidos, respectivamente, con los nombres Flutec PC1<sup>®</sup>, Flutec PC3<sup>®</sup> y Flutec PC6<sup>®</sup> por la compañía F2 Chemicals, y también perfluorodimetilciclobutano y perfluoromorfolina;
  - los compuestos de fluoroalquilo o heterofluoroalquilo volátiles, que corresponden a la fórmula siguiente:



40 en la que t es 0 o 1; n es 0, 1, 2 o 3; X es un radical perfluoroalquilo divalente, lineal o ramificado, que contiene de 2 a 5 átomos de carbono, y Z representa O, S o NR, siendo R hidrógeno, o un radical  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$  o  $-(\text{CF}_2)_m-\text{CF}_3$ , siendo m 2, 3, 4 o 5.

Entre los compuestos de fluoroalquilo o heterofluoroalquilo volátiles, se pueden mencionar el metoxinafluorobutano, vendido bajo el nombre MSX 4518<sup>®</sup> y HFE-7100<sup>®</sup> por la compañía 3M, y el etoxinafluorobutano, vendido bajo el nombre HFE-7200<sup>®</sup> por la compañía 3M.

45 Preferiblemente, el disolvente se escoge de tal manera que su punto de ebullición sea menor que 200°C. Según una realización particular, el disolvente orgánico no de silicona se escoge de etanol, isopropanol, acetona, e isododecano.

Los disolventes de silicona volátiles que se pueden mencionar incluyen compuestos de siliconad de baja viscosidad, escogidos de siliconas lineales o cíclicas que contienen de 2 a 7 átomos de silicio, comprendiendo opcionalmente

estas siliconas grupos alquilo o alcoxi que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, por ejemplo octametiltetrasiloxano, decametiltetrasiloxano, dodecamiciclohexasiloxano, heptametilhexiltrisiloxano, heptametiltrisiloxano, heptametiltrisiloxano, octametiltetrasiloxano, y sus mezclas. Según una realización particular, el compuesto de silicona se escoge de ciclopentadimetilsiloxano y dodecamiciclohexasiloxano.

5

Según una realización particular, el disolvente de silicona volátil tiene una viscosidad menor que 50 centistokes.

Preferiblemente, la silicona volátil es cíclica, y se escoge de decametiltetrasiloxano, octametiltetrasiloxano y decametiltetrasiloxano.

10

Los ejemplos incluyen el decametiltetrasiloxano, comercializado bajo el nombre DC-245 por la compañía Dow Corning, el octametiltetrasiloxano, comercializado bajo el nombre DC-200 Fluid 1 cst por la compañía Dow Corning, y el decametiltetrasiloxano, comercializado bajo el nombre DC-200 Fluid 1.5 cst por la compañía Dow Corning.

Esta silicona volátil cíclica tiene generalmente una viscosidad baja, por ejemplo una viscosidad menor que 5 cSt a 25°C.

15

Preferiblemente, la silicona volátil es cíclica, y es el decametiltetrasiloxano, comercializado bajo el nombre de DC-245 por la compañía Dow Corning.

Preferiblemente, el disolvente volátil se escoge de agua, disolventes orgánicos no de silicona, preferiblemente isododecano, y sus mezclas.

20

El disolvente o disolventes volátiles pueden estar presentes en un contenido que oscila de 0,1% a 95% en peso, preferiblemente que oscila de 1% a 70% en peso, y preferiblemente que oscila de 5% a 90% en peso, con respecto al peso total de cada composición primera y/o segunda.

#### Pigmentos

Cada una de las composiciones primera y segunda comprende uno o más pigmentos, que difieren entre las dos composiciones por la naturaleza de al menos un pigmento y/o por la concentración de al menos un pigmento.

25

El término "pigmentos" significa partículas blancas o coloreadas de cualquier forma, que son insolubles en la composición en la que están presentes.

Los pigmentos que se pueden usar se escogen especialmente de pigmentos orgánicos y/o minerales conocidos en la técnica, en particular los descritos en la Enciclopedia de Tecnología Química de Kirk-Othmer, y en la Enciclopedia de Química Industrial de Ullmann.

Pueden ser naturales, de origen natural, o no naturales.

30

Estos pigmentos se pueden proporcionar en forma de polvo o de pasta pigmentaria. Pueden estar recubiertos o no recubiertos.

Los pigmentos se pueden escoger, por ejemplo, de pigmentos minerales, pigmentos orgánicos, lacas, pigmentos con efectos especiales, tales como nácares o las purpurinas, y sus mezclas.

35

El pigmento puede ser un pigmento mineral. La expresión "pigmento mineral" significa cualquier pigmento que responde a la definición en la enciclopedia de Ullmann en el capítulo de pigmentos inorgánicos. Se pueden mencionar, entre los pigmentos minerales útiles en la presente invención, los ocre, tal como ocre rojo (arcilla (en particular, caolinita) e hidróxido de hierro (por ejemplo, hematita)), ocre marrón (arcilla (en particular, caolinita) y limonita), ocre amarillo (arcilla (en particular, caolinita) y goetita); dióxido de titanio, opcionalmente tratado en su superficie; óxido de circonio u óxido de cerio; óxido de cinc, óxido de hierro (negro, amarillo o rojo) u óxido de cromo; violeta de manganeso, azul ultramar, hidrato de cromo y azul férrico; polvos metálicos, tales como polvo de aluminio o polvo de cobre.

40

También se puede hacer mención de carbonatos de metales alcalino-térreos (tales como carbonato de calcio o carbonato de magnesio), dióxido de silicio, cuarzo, y cualquier otro compuesto usado como carga inerte en composiciones cosméticas, con la condición de que estos compuestos contribuyan con color o blancura a la composición en las condiciones en las que se emplean.

45

El pigmento puede ser un pigmento orgánico. La expresión "pigmento orgánico" significa cualquier pigmento que responde a la definición en la enciclopedia de Ullmann en el capítulo de pigmentos orgánicos.

50

El pigmento orgánico se puede escoger especialmente de compuestos nitroso, nitro, azo, de xanteno, de pireno, de quinoleína, de antraquinona, de trifenilmetano, de fluorano, de ftalocianina, de complejo metálico, de isoindolinona, de isoindolina, de quinacridona, de perinona, de perileno, de dicetopirrolpirrol, de tioíndigo, de dioxazina, de trifenilmetano, y de quinoftalona.

También se puede hacer uso de cualquier compuesto mineral u orgánico que sea insoluble en la composición y que sea estándar en cosmética, con la condición de que estos compuestos den color o blancura a la composición en las condiciones en las que se usan, por ejemplo guanina, que, según el índice de refracción de la composición, es un pigmento.

5 En particular, los pigmentos orgánicos blancos o coloreados se pueden seleccionar de laca de carmín, negro de humo, negro de anilina, amarillo azo, quinacridona, azul de ftalocianina, los pigmentos azules codificados en el Índice de Color bajo las referencias CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, y 74160, los pigmentos amarillos codificados en el Índice de Color bajo las referencias CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, y 47005, los pigmentos verdes codificados en el Índice de Color bajo las referencias CI 61565, 61570, y 74260, los  
10 pigmentos naranjas codificados en el Índice de Color bajo las referencias CI 11725, 15510, 45370, y 71105, los pigmentos rojos codificados en el Índice de Color bajo las referencias CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, y 75470, y los pigmentos obtenidos por polimerización oxidativa de derivados indólicos o fenólicos, como se describen en la patente FR 2679771. Los ejemplos que también se pueden mencionar incluyen las pastas pigmentarias de pigmentos orgánicos, tales como los productos vendidos por la compañía Hoechst bajo los  
15 nombres:

- Cosmenyl Yellow IOG: Pigmento Amarillo 3 (CI 11710);
- Cosmenyl Yellow G: Pigmento Amarillo 1 (CI 11680);
- Cosmenyl Orange GR: Pigmento Naranja 43 (CI 71105);
- 20 - Cosmenyl Red R: Pigmento Rojo 4 (CI 12085);
- Cosmenyl Carmine FB: Pigmento Rojo 5 (CI 12490);
- Cosmenyl Violet RL: Pigmento Violeta 23 (CI 51319);
- Cosmenyl Blue A2R: Pigmento Azul 15.1 (CI 74160);
- Cosmenyl Green GG: Pigmento Verde 7 (CI 74260);
- 25 - Cosmenyl Black R: Pigmento Negro 7 (CI 77266).

Los pigmentos de acuerdo con la invención también pueden estar en forma de pigmentos compuestos, como se describe en la patente EP 1184426. Estos pigmentos compuestos pueden estar compuestos en particular de partículas que comprenden un núcleo inorgánico, al menos un aglutinante, que proporciona fijación de los pigmentos orgánicos al núcleo, y al menos un pigmento orgánico que cubre al menos parcialmente el núcleo.

30 El pigmento orgánico también puede ser una laca. Por "laca", se entienden los colorantes adsorbidos sobre partículas insolubles, permaneciendo el conjunto así obtenido insoluble durante el uso.

Los sustratos inorgánicos sobre los cuales se adsorben los colorantes son, por ejemplo, alúmina, sílice, borosilicato de calcio y sodio, borosilicato de calcio y aluminio, y el aluminio.

35 Entre los colorantes, se puede mencionar el ácido carmínico. También se pueden mencionar los colorantes conocidos bajo las siguientes denominaciones: D&C Red 21 (CI 45380), D&C Orange 5 (CI 45370), D&C Red 27 (CI 45410), D&C Orange 10 (CI 45425), D&C Red 3 (CI 45430), D&C Red 4 (CI 15510), D&C Red 33 (CI 17200), D&C Yellow 5 (CI 19140), D&C Yellow 6 (CI 15985), D&C Green (CI 61570), D&C Yellow 1 O (CI 77002), D&C Green 3 (CI 42053), o D&C Blue 1 (CI 42090).

40 Un ejemplo de una laca que se puede mencionar es el producto conocido con el siguiente nombre: D&C Red 7 (CI 15 850:1).

45 El pigmento también puede ser un pigmento con efectos especiales. La expresión "pigmentos con efectos especiales" significa pigmentos que crean de una manera general un aspecto coloreado (caracterizado por cierto matiz, una cierta vivacidad y una cierta claridad) que es no uniforme y que cambia en función de las condiciones de observación (luz, temperatura, ángulos de observación, etc.). Se oponen de ese modo a los pigmentos coloreados, que dan un matiz uniforme opaco, semitransparente o transparente clásico.

Existen varios tipos de pigmentos con efectos especiales: los de bajo índice de refracción, tales como pigmentos fluorescentes, fotocromos o termocromos, y los de índice de refracción mayor, tales como nácares, pigmentos de interferencia, o las purpurinas.

50 Los ejemplos de pigmentos con efectos especiales que se pueden mencionar incluyen los pigmentos nacarados, tales como mica recubierta de titanio, o con oxiclورو de bismuto, los pigmentos nacarados coloreados, tales como mica recubierta de titanio con óxidos de hierro, mica recubierta de titanio especialmente con azul férrico o con óxido

de cromo, mica recubierta de titanio con un pigmento orgánico del tipo mencionado anteriormente, y también los pigmentos nacarados a base de oxocloruro de bismuto. Como pigmentos nacarados, se pueden mencionar los nácares Cellini, comercializados por Engelhard (Mica-TiO<sub>2</sub>-Iaca), Prestige comercializado por Eckart (Mica-TiO<sub>2</sub>), Prestige Bronze comercializado por Eckart (Mica-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Colorona comercializado por Merck (Mica-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

- 5 También se puede hacer mención de los nácares de color dorado, vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Brilliant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) y Monarch gold 233X (Cloisonne); los nácares bronceados, vendidos especialmente por la compañía Merck con el nombre Bronze fine (17384) (Colorona) y Bronze (17353) (Colorona), y por la compañía Engelhard con el nombre Super bronze (Cloisonne); los nácares naranjas, vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Orange 363C (Cloisonne) y Orange MCR 101 (Cosmica), y por la compañía Merck con el nombre Passion orange (Colorona) y Matte orange (17449) (Microna); los nácares marrones, vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) y Brown CL4509 (Chromalite); los nácares con un tono cuproso, vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Copper 340A (Timica); los nácares con un tono rojo, vendidos especialmente por la compañía Merck con el nombre Sienna fine (17386) (Colorona); los nácares con un tono amarillo, vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Yellow (4502) (Chromalite); los nácares rojos con un tono dorado, vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Sunstone G012 (Gemtone); los nácares rosados, vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Tan opale G005 (Gemtone); los nácares negros con un tono dorado, vendidos especialmente por la compañía Engelhard con el nombre Nu antique bronze 240 AB (Timica), los nácares azules, vendidos especialmente por la compañía Merck con el nombre Matte blue (17433) (Microna), los nácares blancos con un tono plateado, vendidos especialmente por la compañía Merck con el nombre Xirona Silver, y los nácares verdes dorados rosa anaranjados, vendidos especialmente por la compañía Merck con el nombre Indian summer (Xirona), y sus mezclas.

25 También se puede hacer mención, todavía como ejemplos de nácares, de partículas que comprenden un sustrato de borosilicato revestido con óxido de titanio.

Las partículas que comprenden un sustrato de vidrio revestido con óxido de titanio se venden especialmente con el nombre Metashine MC1080RY por la compañía Toyal.

30 Finalmente, los ejemplos de nácares que también se pueden mencionar incluyen escamas de politereftalato de etileno, especialmente las vendidas por la compañía Meadowbrook Inventions con el nombre Silver 1P 0.004X0.004 (escamas de plata).

También es posible concebir pigmentos de múltiples capas basados en sustratos sintéticos, tales como alúmina, sílice, borosilicato de calcio y sodio, borosilicato de calcio y aluminio, y aluminio.

35 Las partículas con efectos especiales también se pueden escoger de partículas reflectantes, es decir, especialmente de partículas cuyo tamaño, estructura, especialmente el grosor de la capa o capas de las que están hechas, y su naturaleza física y química, y el estado de la superficie, les permite reflejar la luz incidente. Esta reflexión puede tener, cuando sea apropiado, una intensidad suficiente para crear en la superficie de la composición o de la mezcla, cuando se aplica al soporte del que se hará, puntos de brillo excesivo que son visibles a simple vista, es decir, puntos más luminosos que contrastan con su entorno al aparecer como que brillan.

40 Las partículas reflectantes se pueden seleccionar para no alterar significativamente el efecto de coloración generado por los agentes colorantes con los que se combinan, y más particularmente para optimizar este efecto en términos de rendimiento del color. Más particularmente, pueden tener un color o tono amarillo, rosado, rojo, bronceado, anaranjado, pardo, dorado y/o cuproso.

Estas partículas pueden tener formas variadas, y pueden estar especialmente en forma de plaquetas o globulares, en particular en forma esférica.

45 Las partículas reflectantes, cualquiera que sea su forma, pueden tener o no una estructura de múltiples capas, y, en el caso de una estructura de múltiples capas, pueden tener, por ejemplo, al menos una capa de grosor uniforme, en particular de un material reflectante.

Cuando las partículas reflectantes no tienen una estructura de múltiples capas, pueden estar compuestas, por ejemplo, de óxidos metálicos, especialmente óxidos de titanio o de hierro obtenidos sintéticamente.

50 Cuando las partículas reflectantes tienen una estructura de múltiples capas, pueden comprender, por ejemplo, un sustrato natural o sintético, especialmente un sustrato sintético revestido al menos parcialmente con al menos una capa de un material reflectante, especialmente de al menos un metal o material metálico. El sustrato puede estar hecho de uno o más materiales orgánicos y/o minerales.

55 Más particularmente, se pueden escoger de vidrios, materiales cerámicos, grafito, óxidos metálicos, alúminas, sílices, silicatos, especialmente aluminosilicatos y borosilicatos, y mica sintética, y mezclas de los mismos, no siendo esta lista limitante.

El material reflectante puede comprender una capa de metal o de un material metálico.

Las partículas reflectantes se describen especialmente en los documentos JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 y JP-A-05017710.

5 Nuevamente, como ejemplo de partículas reflectantes que comprenden un sustrato mineral revestido con una capa de metal, también se puede hacer mención de partículas que comprenden un sustrato de borosilicato revestido con plata.

10 Las partículas que comprenden un sustrato de vidrio revestido con plata, en forma de plaquetas, se venden con el nombre Microglass Metashine REFSX 2025 PS por Toyal. Las partículas que comprenden un sustrato de vidrio revestido con una aleación de níquel/cromo/molibdeno se venden con los nombres Crystal Star GF 550 y GF 2525 por esta misma compañía.

También se puede hacer uso de partículas que comprenden un sustrato metálico, tal como plata, aluminio, hierro, cromo, níquel, molibdeno, oro, cobre, cinc, estaño, magnesio, acero, bronce o titanio, revistiéndose el mencionado sustrato con al menos una capa de al menos un óxido metálico, tal como óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de hierro, óxido de cerio, óxido de cromo, óxidos de silicio, y mezclas de los mismos.

15 Los ejemplos que se pueden mencionar incluyen polvo de aluminio, polvo de bronce o polvo de cobre revestido con SiO<sub>2</sub>, vendido con el nombre Visionaire por la compañía Eckart.

20 También se pueden mencionar los pigmentos con efecto de interferencia no fijados a un sustrato, por ejemplo cristales líquidos (Helicones HC de Wacker), purpurinas holográficas de interferencia (Geometric Pigments o Spectra f/x de Spectratek). Los pigmentos con efectos especiales también comprenden pigmentos fluorescentes, ya sea que éstos son sustancias que son fluorescentes a la luz del día o que producen fluorescencia ultravioleta, pigmentos fosforescentes, pigmentos fotocromáticos, pigmentos termocromáticos y los puntos cuánticos, comercializados por la compañía Quantum Dots Corporation.

25 Los puntos cuánticos son unas nanopartículas semiconductoras luminescentes capaces de emitir, bajo excitación luminosa, una radiación que presenta una longitud de onda de entre 400 nm y 700 nm. Estas nanopartículas son conocidas en la bibliografía. En particular, pueden ser sintetizadas según los procedimientos descritos, por ejemplo, en los documentos US 6 225 198 o US 5 990 479, en las publicaciones citadas en ellos, así como en las siguientes publicaciones: Dabboussi B.O. et al. "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: synthesis and characterisation of a size series of highly luminescent nanocrystallites", Journal of Physical Chemistry B, vol. 101, 1997, p. 9463-9475. y Peng, Xiaogang et al., "Epitaxial Growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility", Journal of the American Chemical Society, vol. 119, nº 30, p. 7019-7029.

30 La variedad de pigmentos que pueden ser usados en la presente invención permite obtener una rica paleta de colores, así como efectos ópticos particulares, tales como efectos metálicos o efectos de interferencia.

35 El tamaño del pigmento usado en la composición cosmética según la presente invención está generalmente comprendido entre 10 nm y 200 µm, preferiblemente entre 20 nm y 80 µm, y más preferiblemente entre 30 nm y 50 µm.

Los pigmentos pueden dispersarse en el producto gracias a un agente dispersante.

40 El agente dispersante sirve para proteger las partículas dispersadas contra su aglomeración o floculación. Este agente dispersante puede ser un tensioactivo, un oligómero, un polímero, o una mezcla de varios de ellos, que tiene una o más funcionalidades que tienen una fuerte afinidad por la superficie de las partículas a dispersar. En particular, pueden unirse física o químicamente a la superficie de los pigmentos. Estos agentes dispersantes contienen además al menos un grupo funcional compatible con o soluble en el medio continuo. En particular, se usan ésteres del ácido 12-hidroxiesteárico, y de ácido graso de C<sub>8</sub> a C<sub>20</sub>, y de poliol, tal como glicerol o diglicerol, tal como el estearato de poli(ácido 12-hidroxiesteárico) con un peso molecular de aproximadamente 750 g/mol, tal como el vendido bajo el nombre de Solsperse 21 000 por la compañía Avecia, el 2-dipolihiidroxiestearato de poliglicerilo (nombre CTFA), vendido bajo la referencia Dehymyls PGPH por la compañía Henkel, o el ácido polihidroxiesteárico, tal como el vendido bajo la referencia Arlancel P100 por la compañía Uniquema, y sus mezclas.

45 Como otros dispersantes que se pueden usar en las composiciones de la invención, se pueden mencionar los derivados de amonio cuaternario de ácidos grasos policondensados, por ejemplo Solsperse 17 000 vendido por la compañía Avecia, las mezclas de polidimetilsiloxano/oxipropileno, tales como las vendidas por la compañía Dow Corning bajo las referencias DC2-5185 y DC2-5225 C.

50 Los pigmentos usados en la composición cosmética según la invención pueden ser tratados en su superficie con un agente orgánico.

Así, los pigmentos tratados previamente en la superficie, útiles en el contexto de la invención, son pigmentos que se han sometido total o parcialmente a un tratamiento de superficie de naturaleza química, electrónica, electro-química,

5 mecano-química o mecánica, con un agente orgánico tal como los descritos especialmente en Cosmetics and Toiletries, febrero de 1990, Vol. 105, p. 53-64, antes de ser dispersados en la composición que es útil en la invención. Estos agentes orgánicos se pueden escoger, por ejemplo, de ceras, por ejemplo cera de carnauba y cera de abejas; ácidos grasos, alcoholes grasos y sus derivados, tales como ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, alcohol estearílico, alcohol hidroxiestearílico, y ácido laurico, y sus derivados; tensioactivos aniónicos; lecitinas; sales de sodio, potasio, magnesio, hierro, titanio, cinc o aluminio de ácidos grasos, por ejemplo estearato o laurato de aluminio; alcóxidos metálicos; polietileno; polímeros (met)acrílicos, por ejemplo polimetilmetacrilatos; polímeros y copolímeros que contienen unidades de acrilato; alcanolaminas; compuestos de silicona, por ejemplo siliconas, polidimetilsiloxanos; los compuestos orgánicos fluorados, por ejemplo perfluoroalquiléteres; y compuestos de fluoro-silicona.

10 Los pigmentos tratados en la superficie, útiles en la composición cosmética según la invención, también pueden haber sido tratados con una mezcla de estos compuestos, y/o pueden haberse sometido a varios tratamientos de superficie.

15 Los pigmentos tratados en la superficie, útiles en el contexto de la presente invención, se pueden preparar según técnicas de tratamiento de superficie bien conocidas por los expertos en la técnica, o pueden estar comercialmente disponibles.

Preferiblemente, los pigmentos tratados en la superficie están recubiertos con una capa orgánica.

20 El agente orgánico con el que se tratan los pigmentos se puede depositar sobre los pigmentos por evaporación de disolvente, por reacción química entre las moléculas del agente de superficie, o por creación de un enlace covalente entre el agente de superficie y los pigmentos.

El tratamiento de la superficie se puede llevar a cabo así, por ejemplo, mediante reacción química de un agente de superficie con la superficie de los pigmentos y creación de un enlace covalente entre el agente de superficie y los pigmentos o cargas. Este método se describe especialmente en la patente US 4578266.

Preferiblemente, se utilizará un agente orgánico enlazado a los pigmentos de manera covalente.

25 El agente para el tratamiento de superficie puede representar de 0,1% a 50% en peso, preferiblemente de 0,5 a 30% en peso, y aún más preferiblemente de 1 a 10% en peso, con respecto al peso total de los pigmentos tratados en la superficie.

Preferiblemente, los tratamientos de superficie de los pigmentos se escogen de los siguientes tratamientos:

- un tratamiento de PEG-silicona, tal como el tratamiento de superficie AQ comercializado por LCW;
- 30 - un tratamiento con meticona, por ejemplo el tratamiento de superficie SI comercializado por LCW;
- un tratamiento con dimeticona, por ejemplo el tratamiento de superficie Covasil 3.05 comercializado por LCW;
- un tratamiento con dimeticona/siloxisilicato de trimetilo, por ejemplo el tratamiento de superficie Covasil 4.05 comercializado por LCW;
- 35 - un tratamiento con dimiristato de aluminio, por ejemplo el tratamiento de superficie MI comercializado por Miyoshi;
- un tratamiento con perfluoropolimetilisopropiléter, por ejemplo el tratamiento de superficie FHC comercializado por LCW;
- un tratamiento con sebacato de isoestearilo, por ejemplo el tratamiento de superficie HS comercializado por Miyoshi;
- 40 - un tratamiento con fosfato de perfluoroalquilo, tal como el tratamiento de superficie PF comercializado por Daito;
- un tratamiento con copolímero de acrilato/dimeticona y fosfato de perfluoroalquilo, tal como el tratamiento de superficie FSA comercializado por Daito;
- un tratamiento con polimetilhidrosiloxano/fosfato de perfluoroalquilo, tal como el tratamiento de superficie FS01 comercializado por Daito;
- 45 - un tratamiento con copolímero de acrilato/dimeticona, tal como el tratamiento de superficie ASC comercializado por Daito;
- un tratamiento con triisoestearato de isopropil titanio, tal como el tratamiento de superficie ITT comercializado por Daito;
- un tratamiento con copolímero de acrilato, tal como el tratamiento de superficie APD comercializado por Daito;

- un tratamiento con fosfato de perfluoroalquilo/triisosteato de isopropil titanio, por ejemplo el tratamiento de superficie PF + ITT comercializado por Daito.

5 Preferiblemente, el pigmento se escoge de pigmentos minerales o minerales-orgánicos mixtos. La cantidad de pigmento o pigmentos puede oscilar de 0,001% a 30%, más particularmente de 0,01% a 20%, y preferiblemente de 0,1% a 15% en peso, con respecto al peso total de cada composición primera y segunda.

Las composiciones primera y segunda del procedimiento de la invención puede contener además, independientemente entre sí, otros disolventes orgánicos no volátiles, tales como:

- alcoholes aromáticos no volátiles tales como alcohol bencílico o fenoxietanol;
- ésteres no volátiles de ácidos de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> líquidos con alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, tales como miristato de isopropilo;
- 10 • carbonato de etileno, carbonato de propileno, o carbonato de butileno;
- polioles no volátiles tales como glicerol, etilenglicol, dipropilenglicol, o butilenglicol;
- éteres de glicol no volátiles, por ejemplo monoetiléter de dietilenglicol, o mono-n-butiléter de dipropilenglicol;
- aceites hidrocarbonados no volátiles tales como el isohexadecano;
- 15 • alcoholes grasos líquidos no volátiles de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, tales como alcohol oleico; ésteres de alcoholes grasos de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> líquidos, tales como benzoatos de alcoholes grasos de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, y sus mezclas; aceite de polibuteno, isononanoato de isononilo, malato de isosteato, tetraisoesteato de pentaeritritilo, o trimelitato de tridecilo;
- disolventes perfluorados no volátiles tales como perfluoroperhidrofenantreno, vendido con el nombre "Flutec PC11<sup>®</sup>" por la compañía F2 Chemicals.

Espesante

20 Las composiciones primera y segunda que son útiles en el procedimiento de la invención pueden comprender, cada una independientemente, al menos un espesante. Este espesante se puede escoger de espesantes minerales u orgánicos, poliméricos o no, y mezclas de los mismos.

El término "espesante" significa un compuesto que modifica la reología del medio en el que está incorporado.

Según una realización particular de la invención, la composición comprende al menos un agente espesante mineral.

25 Preferiblemente, el espesante o espesantes se escogen de sílice pirolizada y arcillas, o mezclas de las mismas.

Las sílices pirolizadas se pueden obtener por pirólisis a alta temperatura de un compuesto volátil de silicio en una llama oxhídrica, que produce una sílice finamente dividida. Este procedimiento permite obtener en particular sílices hidrófilas que presentan un número importante de grupos silanol en su superficie. Tales sílices hidrófilas se comercializan, por ejemplo, bajo las denominaciones AEROSIL 130<sup>®</sup>, AEROSIL 200<sup>®</sup>, AEROSIL 255<sup>®</sup>, AEROSIL 300<sup>®</sup>, y AEROSIL 380<sup>®</sup> por la compañía Degussa, y CAB-O-SIL HS-5<sup>®</sup>, CAB-O-SIL EH-5<sup>®</sup>, CAB-O-SIL LM-130<sup>®</sup>, CAB-O-SIL MS-55<sup>®</sup>, y CAB-O-SIL M-5<sup>®</sup> por la compañía Cabot.

30

Es posible modificar químicamente la superficie de dicha sílice mediante reacción química para reducir el número de grupos silanol. Se pueden sustituir en particular grupos silanol por grupos hidrófobos: se obtiene entonces una sílice hidrófoba.

35 Los grupos hidrófobos pueden ser:

- grupos trimetilsiloxilo, que se obtienen en particular por tratamiento de sílice pirolizada en presencia de hexametildisilazano. Las sílices así tratadas se denominan "Sililato de sílice" según el CTFA (6<sup>a</sup> edición, 1995). Se venden, por ejemplo, con las referencias AEROSIL R812<sup>®</sup> por la compañía Degussa, y CAB-O-SIL TS-530<sup>®</sup> por la compañía Cabot.
- 40 - grupos dimetilsililoxilo o polidimetilsiloxano, que se obtienen en particular por tratamiento de sílice pirolizada en presencia de polidimetilsiloxano o del dimetildiclorosilano. Las sílices así tratadas se denominan "Dimetilsililato de sílica" según el CTFA (6<sup>a</sup> edición, 1995). Se venden, por ejemplo, con las referencias AEROSIL R972<sup>®</sup> y AEROSIL R974<sup>®</sup> por la compañía Degussa, y CAB-O-SIL TS-610<sup>®</sup> y CAB-O-SIL TS-720<sup>®</sup> por la compañía Cabot.

45 La sílice pirolizada tiene preferiblemente un tamaño de partículas que puede ser nanométrico a micrométrico, por ejemplo que oscila de alrededor de 5 a 200 nm.

Las arcillas son productos bien conocidos, descritas por ejemplo en la publicación "Minéralogie des argiles" [Mineralogía de Arcillas], S. Caillère, S. Hénin, y M. Rautureau, 2<sup>a</sup> edición 1982, Masson.



## ES 2 746 950 T3

Las arcillas son silicatos que contienen un catión que se puede escoger de cationes de calcio, magnesio, aluminio, sodio, potasio, y litio, y sus mezclas.

5 A título de ejemplos de tales productos, se pueden mencionar arcillas de la familia de las esmectitas, tales como montmorillonitas, hectoritas, bentonitas, beidellitas, o saponitas, y también de la familia de las vermiculitas, estevensita, o cloritas.

Estas arcillas pueden ser de origen natural o sintético. Preferiblemente se usan arcillas que son cosméticamente compatibles y aceptables con los materiales queratínicos.

10 Como arcilla que se puede usar según la invención, se puede hacer mención de hectoritas sintéticas (también conocidas como laponitas), tales como los productos vendidos por Laporte con el nombre Laponite XLG, Laponite RD y Laponite RDS (estos productos son silicatos de sodio y magnesio, y en particular silicatos de litio, magnesio y sodio); bentonitas, tales como el producto vendido con el nombre Bentone HC por Rheox; silicatos de aluminio y magnesio, en particular hidratados, tales como el producto vendido por R.T. Vanderbilt Company con el nombre Veegum Ultra, o silicatos de calcio, y en particular aquellos en forma sintética, vendidos por la compañía Celite & Walsh con el nombre Micro-Cel C.

15 La arcilla organófila se puede escoger de montmorillonita, bentonita, hectorita, atapulgita, sepiolita, y sus mezclas. La arcilla es preferiblemente una bentonita o una hectorita.

Estas arcillas se pueden modificar con un compuesto químico escogido de aminos cuaternarias, aminos terciarias, acetatos aminados, imidazolinas, jabones de aminos, sulfatos grasos, alquilarilsulfonatos, y óxidos de amina, y sus mezclas.

20 Como arcillas organófilas, se pueden mencionar bentonitas de quaternium-18, tales como las vendidas con los nombres Bentone 3, Bentone 38, y Bentone 38V por Rhéox, Tixogel VP por United Catalyst, y Claytone 34, Claytone 40, y Claytone XL por Southern Clay; las bentonitas de estearalconio, tales como las vendidas con los nombres Bentone 27 por Rheox, Tixogel LG por United Catalyst, y Claytone AF y Claytone APA por Southern Clay, y bentonita de quaternium-18/benzalconio, tales como las vendidas con los nombres Claytone HT y Claytone PS por Southern Clay.

25 El espesante se puede escoger también de compuestos orgánicos.

Por ejemplo, se puede hacer mención de los siguientes productos poliméricos o no poliméricos:

- amidas grasas de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, tal como dietanolamida de ácido láurico,
- 30 - los polímeros de poli(met)acrilatos de glicerilo vendidos con los nombres Hispagel o Lubragel por las compañías Hispano Quimica o Guardian,
- polivinilpirrolidona,
- alcohol polivinílico,
- polímeros y copolímeros reticulados de acrilamida, tales como los vendidos con los nombres PAS 5161 o Bozopol C por la compañía Hoechst, Sepigel 305 por la compañía Seppic, o
- 35 - los homopolímeros reticulados de cloruro de metacrililoxiethyltrimetilamonio vendidos con el nombre Salcare SC95 por Allied Colloid,
- polímeros asociativos, y en particular poliuretanos asociativos.

Tales espesantes se describen especialmente la solicitud de patente EP-A-1 400 234. También se puede hacer mención de los siguientes espesantes, en particular si las composiciones comprenden compuestos oleosos:

- 40 - arcillas organófilas;
- sílices pirolizadas hidrófobas.

Más precisamente, las arcillas organófilas son arcillas modificadas con compuestos químicos que hacen que la arcilla sea capaz de hincharse.

45 Preferiblemente, cada una de las composiciones primera y segunda comprende al menos un espesante, preferiblemente un espesante mineral, que se escoge preferiblemente de arcillas, e incluso más ventajosamente de esmectitas, preferiblemente bentonitas.

Este o estos espesantes pueden estar presentes entonces en un contenido total que oscila de 0,1% a 10% en peso con respecto al peso de cada composición primera y/o segunda.

5 Las composiciones pueden contener asimismo al menos un agente usado habitualmente en cosmética, distinto de los compuestos ya mencionados, escogido, por ejemplo, de agentes reductores, sustancias grasas, aceites vegetales, suavizantes, agentes anti-espuma, hidratantes, filtros UV, peptizantes, solubilizantes, tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros, proteínas, vitaminas, propelentes, ceras oxietilenadas o no, ácidos grasos de C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, tales como ácido esteárico o ácido láurico, y fragancias.

Los aditivos anteriores están presentes en general en una cantidad para cada uno de ellos de entre 0,01% y 20% en peso con respecto al peso de la composición.

10 Evidentemente, un experto en la técnica seleccionará este o estos aditivos eventuales de tal manera que las propiedades ventajosas asociadas intrínsecamente con la formación del recubrimiento de acuerdo con la invención no se vean alteradas, o no lo sean sustancialmente.

15 Las composiciones primera y segunda según la invención puede presentarse, cada una independientemente, en particular en forma de una suspensión, una dispersión, un gel, una emulsión, especialmente una emulsión de aceite en agua (O/W), de agua en aceite (W/O), o múltiple (W/O/W o poliol/O/W o O/W/O), en forma de crema, de espuma, de barra, una dispersión de vesículas, en particular de lípidos iónicos o no, una loción bifásica o multifásica, una pulverización, o una pasta.

El experto en la técnica podrá seleccionar la forma galénica apropiada, así como su método de preparación, en base a sus conocimientos generales, teniendo en cuenta, por un lado, la naturaleza de los constituyentes usados, especialmente su solubilidad en el soporte, y, por otro lado, el uso pretendido de la composición.

20 Las composiciones primera y segunda descritas anteriormente se pueden usar sobre fibras queratínicas secas o húmedas, así como sobre cualquier tipo de fibra, clara u oscura, natural o teñida, con permanente, decolorada o alisada.

#### Dispositivo de aplicación

25 Según una realización, las composiciones primera y segunda usadas en el procedimiento según la invención están acondicionadas cada una en un recipiente que comprende un aplicador retirable que comprende un material permeable a través del cual puede pasar la composición; aplicándose la composición al colocar el aplicador en contacto con las fibras húmedas o secas.

30 Al usar tal dispositivo, la composición de tratamiento que contiene se puede aplicar de forma simple, sin el riesgo de derrame del producto, ya sea en el caso de la autoaplicación o de un tratamiento realizado por otra persona. La aplicación es rápida y eficiente, sin necesidad de usar accesorios adicionales, y la impregnación de las fibras es homogénea.

Tal dispositivo se describe en la patente US 5961665 (Fishmann).

Como se indica anteriormente, la composición está presente en un recipiente cerrado mediante boquilla aplicadora retirable que comprende un material permeable a través del cual puede pasar la mencionada composición, y después por un tapón retirable adaptado al mencionado aplicador en el recipiente.

35 Ventajosamente, el recipiente que comprende la composición puede comprender un estrechamiento anular, para ayudar a su sujeción con la mano.

40 El dispositivo de aplicación puede comprender, por ejemplo, un recipiente en forma de una pequeña botella flexible o rígida. Como alternativa, se puede usar una botella hecha de material termoplástico, por ejemplo de PET. La botella tiene, por ejemplo, una capacidad de 6 ml. La botella comprende una pared lateral en forma de pared lateral cilíndricamente simétrica, un extremo de la cual está cerrado por una base. El segundo extremo está formado por una porción que tiene un diámetro estrechado, que termina en un borde libre que define una abertura.

Se proporciona una boquilla aplicadora para adaptarla a la botella y encajarla a presión o enroscarla en la abertura mencionada anteriormente de la botella.

45 La boquilla se proporciona en forma de una pieza sustancialmente cilíndrica que tiene un diámetro circular uniforme a lo largo de una gran parte de su longitud. Podría tener cualquier otra forma, por ejemplo una forma troncocónica, haciéndose progresivamente más pequeña hasta que define una porción circular.

50 La boquilla tiene, por ejemplo, un diámetro de aproximadamente 15 mm. Se pueden proporcionar nervaduras axiales en la pared interna de la pieza. Pueden comprender una indentación radial que, en la posición montada de la pieza, se alojará en la abertura de la botella, permitiendo de ese modo que la pieza encaje a presión en la botella. Como alternativa, es posible proporcionar a la pared interior de la pieza con una rosca proporcionada para acoplarse con una rosca proporcionada en el cuello de la botella.

La boquilla aplicadora puede comprender un faldón cilíndrico, que proporciona la estanqueidad entre la abertura de la botella y el orificio de salida.

La boquilla aplicadora se obtiene ventajosamente moldeando una única pieza de un material preferiblemente termoplástico, en particular de un polietileno, de un polipropileno, de un politereftalato de etileno, de un policloruro de vinilo o de una poliamida.

5 El aplicador, en particular en forma de una almohadilla, hace posible regular el caudal de la composición que permite pasar, y evitar que se derrame.

Ventajosamente, el aplicador, en particular una almohadilla, comprende un vástago de válvula y un muelle integral que hace posible la dispensación de una cantidad apropiada de composición.

10 El material permeable a través del cual puede pasar la composición colorante puede ser un fieltro, un revestimiento de borra, una espuma o un aplicador de tipo bola giratoria (la bola giratoria puede ser una esfera o un cilindro, o también puede tener una forma ovoide del tipo pelota de rugby), y preferiblemente una espuma, preferiblemente una espuma polimérica, por ejemplo hecha de poliuretano.

Para el uso, el tapón se retira a fin de permitir que el producto sea aplicado por el aplicador.

El usuario mantiene la botella, la invierte o la inclina, y aplica la boquilla a las fibras a colorear. Entonces es suficiente que el usuario aplique presión, una o más veces, a la boquilla aplicadora (tamponado).

15 Según una alternativa que no se representa, el eje de articulación geométrico se define mediante una única bisagra de película, mientras que el retorno elástico se asegura mediante dos tiras conectoras laterales situadas a cada lado de la bisagra de película. La elección de tal configuración depende en gran medida de la sección transversal del recipiente.

20 Cuando el elemento conector no comprende un medio conector, la tapa se puede soldar, moldear o unir adhesivamente a un anillo o un dedal, en el que se puede insertar al menos un dedo. En este caso, el anillo o el dedal se desliza en el pulgar de una mano del usuario, y el medio de aplicación se sujeta entre los otros dedos de la misma mano. El mechón a revestir se sitúa próxima a la membrana del medio de aplicación. El pulgar se dobla a fin de pellizcar el mechón entre la membrana y la pieza. Se ejerce presión manual a lo largo del eje del recipiente y perpendicular a la membrana. El usuario aleja su mano de la cabeza mientras mantiene esta presión. Libera la mencionada presión a fin de detener la coloración del mechón.

25 Con el dispositivo según la invención, la mano (para el peluquero o una persona) se puede situar en la manera más apropiada para la elección del usuario.

30 En el procedimiento según la invención, las composiciones primera y segunda descritas anteriormente se pueden usar sobre fibras queratínicas secas o húmedas, y también sobre cualquier tipo de fibra, claras u oscuras, naturales o teñidas, y permanentadas, decolorada o alisada.

El procedimiento según la invención comprende, tras aplicar la primera composición a las fibras queratínicas, y antes de aplicar la segunda composición, una etapa de secado al aire o de uso de un dispositivo tal como un secador de pelo, por ejemplo a una temperatura mayor o igual a 30°C. Según una realización particular, esta temperatura es mayor que 40°C. Según una realización particular, esta temperatura es mayor que 45°C y menor que 220°C.

35 El secado, si se lleva a cabo, se puede llevar a cabo inmediatamente tras aplicar la primera composición, o tras un tiempo de dejarla puesta que oscila desde 1 minuto a 30 minutos.

Preferiblemente, si las fibras se secan, entonces, además de suministrar calor, se secan con un caudal de aire. Este caudal de aire hace posible el secado para mejorar la individualización del revestimiento.

40 Durante el secado, se puede ejercer una acción mecánica sobre los mechones, tal como peinado, cepillado, o el paso de los dedos a través del cabello. Esta operación se puede llevar a cabo similarmente una vez que las fibras se han secado, de forma natural o de otro modo. La etapa de secado del procedimiento de la invención se puede llevar a cabo con una campana, un secador de pelo, una plancha alisadora, un Climazon, etc.

Cuando la etapa de secado se lleva a cabo con una campana o un secador de pelo, la temperatura de secado está entre 40 y 110°C, y preferiblemente entre 50 y 90°C.

45 Según una realización, tras aplicar las composiciones primera y segunda, las fibras se pueden dejar secar o se secan, en las mismas condiciones como se describe anteriormente. Tras el secado, la cabellera se puede moldear mediante los dedos o usando un dispositivo tal como un peine, un cepillo, unas pinzas alisadoras o una plancha de rizar. Tras el tratamiento de las fibras, la forma se mantiene con la aplicación del champú.

50 Cuando la etapa de secado se lleva a cabo con una plancha alisadora o de rizar, la temperatura de secado está entre 110 y 220°C, y preferiblemente entre 140 y 200°C.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención de manera no limitante. Excepto que se mencione de otro modo, las cantidades se expresan como porcentajes en masa.

**Ejemplos**

**Ejemplo 1: aplicación a cabello oscuro**

Composición A	
BioPSA DC 7-4405 a 40% en isododecano, vendido por Dow Corning	17,5 g
Goma de PDMS $\alpha,\omega$ -dihidroxilada de alto peso molecular (Xiameter PMX-1502 Fluid de Dow Corning)	1,5 g
Nácar de mica revestida con óxido de hierro marrón, vendida por Eckart con el nombre Prestige Soft Bronze	6 g
Isododecano	c.s. 100 g

Composición B	
BioPSA DC 7-4405 a 40% en isododecano, vendido por Dow Corning	17,5 g
Goma de PDMS $\alpha,\omega$ -dihidroxilada de alto peso molecular (Xiameter PMX-1502 Fluid de Dow Corning)	1,5 g
Nácar de sílice-óxido de hierro marrón, vendida por Merck con el nombre Prestige Xirona Red	10 g
Isododecano	c.s. 100 g

- 5 Se llevaron a cabo entonces los siguientes ensayos sobre mechones de cabello oscuro con una profundidad de tono de 2:
- en un primer mechón de cabello oscuro, se aplica una capa de la composición A mediante el dedo o con un aplicador,
  - en un segundo mechón de cabello oscuro, se aplica una capa de composición B,
- 10 - en un tercer mechón de cabello oscuro, se aplica una capa de composición A y se deja secar al aire hasta que está completamente seca, seguido de una capa de la composición B,

cada mechón se seca entonces con un secador de pelo a una temperatura de 80°C durante 2 minutos.

Se miden los parámetros colorimétricos de los diversos mechones, y se calcula  $\Delta E$  según el método indicado en la descripción.

- 15 Se obtienen los siguientes resultados:

	L*	a*	b*	$\Delta E1$	$\Delta E2$		Color
Mechón no tratado	17,86	1,44	1,04	15,03	-	1,78	Pardo (profundidad de tono 2)
Mechón teñido con la composición A	29,52	5,86	9,44		7,29	11,1	Castaño
Mechón teñido con A y después con B	29,37	13,03	10,78			16,91	Naranja
Mechón teñido con la composición B	23,05	14,29	6,02	-		15,51	Rojo

El tratamiento del cabello con la composición A conduce a un efecto de aclarado óptico. La aplicación de la composición B sobre la composición A hace posible entonces obtener el matiz deseado.

- 20 Finalmente se obtiene un color que soporta el agua, el corte y peinado, y el toque con los dedos, y que se mantiene tras la aplicación del champú, sobre el mechón teñido con las composiciones A y B.

**Ejemplo 2: aplicación a cabello de color claro**

## ES 2 746 950 T3

Composición C	
Copolímero de estireno/acrilatos en dispersión acuosa, vendido por BASF con el nombre Joncryl 77	21,2 g, es decir, 10 g como AM
Copolímero de divinildimeticona/dimeticona en emulsión acuosa, vendido por Dow Corning con la referencia HMW 2220 Nonionic Emulsion	8,3 g, es decir, 5 g como AM
Arcilla (Silicato de Aluminio y Magnesio), vendido por Vanderbilt con el nombre Veegum granules	2 g
Black 2 como una dispersión acuosa, de Daito Kasei Kogyo con el nombre WD-CB2	10 g, es decir, 2,5 g como AM
Agua	c.s. 100 g

Composición D	
Copolímero de estireno/acrilatos en dispersión acuosa, vendido por BASF con el nombre Joncryl 77	21,2 g, es decir, 10 g como AM
Copolímero de divinildimeticona/dimeticona en emulsión acuosa, vendido por Dow Corning con la referencia HMW 2220 Nonionic Emulsion	8,3 g, es decir, 5 g como AM
Arcilla (Silicato de Aluminio y Magnesio), vendido por Vanderbilt con el nombre Veegum granules	2 g
Nácar de mica revestida con óxido de hierro marrón, vendida por Eckart con el nombre Prestige Soft Bronze	6 g
Agua	c.s. 100 g

Se llevaron a cabo entonces los siguientes ensayos sobre mechones de cabello claro con una profundidad de tono de 8:

- 5 - sobre un primer mechón de cabello claro, se aplica mediante el dedo o con un aplicador una capa de composición C, que se puede secar con un secador de pelo a una temperatura de 80°C, o dejar secar al aire,
- sobre un segundo mechón de cabello claro, se aplica una capa de composición D, que se puede secar con un secador de pelo a una temperatura de 80°C, o se puede dejar secar al aire,
- 10 - sobre un tercer mechón de cabello claro, se aplica una capa de composición C, y se deja secar al aire, o se puede secar a una temperatura de 80°C, seguido de una capa de composición D, que se seca al aire o a una temperatura de 80°C.

Entonces se miden los parámetros colorimétricos de los diversos mechones, y se calcula  $\Delta E$  según el método indicado en la descripción.

Se obtienen los siguientes resultados:

	L*	a*	b*	$\Delta E1$	$\Delta E2$	C*	Color
Mechón no tratado	43,88	3,74	15,3	30,7		15,75	Rubio (profundidad de tono 8)
Mechón teñido con la composición C	16,69	0,45	1,39		14,16	1,47	Negro
Mechón teñido con C y después con D	28,13	4,43	8,73			9,79	Castaño
Mechón teñido con la composición D	43,03	13,85	20,26	-		24,54	Naranja/avellano

15

La aplicación de la composición C conduce a un oscurecimiento óptico del mechón de cabello con una profundidad de tono de 8. La aplicación de la composición D sobre la composición C hace posible entonces obtener el matiz deseado.

5 Finalmente se obtiene un color que soporta el agua, el corte y peinado, y el toque con los dedos, y que se mantiene tras la aplicación del champú, sobre el mechón teñido con las composiciones C y D.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para teñir fibras queratínicas, en particular el cabello, que consiste en aplicar a las fibras queratínicas:

- 5 - al menos una capa de al menos una primera composición (i) que comprende al menos un polímero formador de película hidrófobo escogido de polímeros hidrófobos acrílicos híbridos, preferiblemente en forma de partículas en dispersión acuosa, copolímeros de silicona obtenidos mediante reacción de una resina de silicona y de una silicona fluida, y copolímeros de silicona de bloques lineales, y mezclas de los mismos, al menos un disolvente volátil y al menos un pigmento, y después, tras secar la mencionada capa,
- 10 - al menos una segunda capa de al menos una segunda composición (ii) que comprende al menos un polímero formador de película hidrófobo escogido de polímeros hidrófobos acrílicos híbridos, preferiblemente en forma de partículas en dispersión acuosa, copolímeros de silicona obtenidos mediante reacción de una resina de silicona y de una silicona fluida, y copolímeros de silicona de bloques lineales, y mezclas de los mismos, al menos un disolvente volátil y al menos un pigmento,
- 15 - siendo los pigmentos de las composiciones (i) y (ii) cualitativa y/o cuantitativamente diferentes, produciendo la mencionada composición en las fibras queratínicas una coloración de manera que la variación de color  $\Delta E1$ , expresada en el sistema CIE  $L^* a^* b^*$ , entre las fibras teñidas con esta primera composición y las fibras no tratadas es mayor o igual a 2, y produciendo la segunda composición en las fibras queratínicas una coloración de manera que la variación de color  $\Delta E2$ , expresada en el sistema CIE  $L^* a^* b^*$ , entre las fibras teñidas con las composiciones segunda y primera y las fibras tratadas con la primera composición es mayor o igual a 2.

2. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el polímero formador de película hidrófobo se escoge de polímeros o copolímeros basados en poliuretano, poliacrilato, copolímeros de éster vinílico, resinas de silicona, poliurea/poliuretano siliconas, copolímeros a base de resina de silicona y de dimeticonol, siliconas reactivas, y copolímeros de silicona de bloques lineales, y mezclas de los mismos.

25 3. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el polímero hidrófobo acrílico híbrido se escoge de polímeros acrílicos híbridos sintetizados a partir de al menos un monómero que posee al menos un grupo ácido (met)acrílico y/o ésteres de estos monómeros ácidos y/o amidas de estos monómeros ácidos, y de al menos un compuesto de estireno, preferiblemente de copolímeros de estireno/acrilato, en particular un copolímero derivado de la polimerización de al menos un monómero de estireno y de al menos un monómero de acrilato de alquilo de  $C_{1-10}$ .

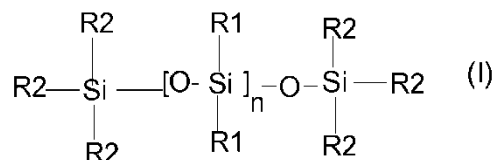
4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el copolímero de silicona de bloques lineal está en forma de partículas en dispersión en un medio acuoso.

35 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 4, en el que el copolímero de silicona de bloques lineal se obtiene mediante reacción de extensión de la cadena, en presencia de un catalizador, usando al menos:

(a) un polisiloxano (i) que tiene al menos un grupo reactivo, y preferiblemente uno o dos grupos reactivos por molécula; y

(b) un compuesto de organosilicona (ii) que reacciona con el polisiloxano (i) mediante una reacción de extensión de la cadena.

40 6. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el organopolisiloxano (i) se escoge de los compuestos de fórmula (I):

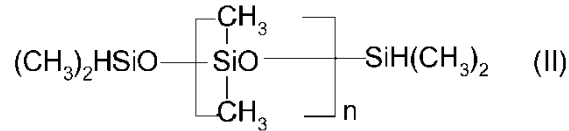


45 en la que  $R_1$  y  $R_2$ , independientemente entre sí, representan un grupo a base de hidrocarburo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo o un grupo reactivo,  $n$  es un número entero mayor que 1, con la condición de que, de media, haya entre uno y dos grupos reactivos por polímero, escogiéndose el grupo reactivo preferiblemente de hidrógeno; grupos alifáticamente insaturados; el grupo hidroxilo; grupos alcoxi; grupos alcoxialcoxi; el grupo acetoxi; grupos amina; y mezclas de los mismos.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que, en la fórmula (I),  $R_1$  representa un grupo metilo y  $R_2$ , en el extremo de una cadena, representa un grupo vinilo.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el compuesto de organosilicio (ii) se escoge de los polisiloxanos de fórmula (I) o compuestos que actúan como extendedores de la cadena.

9. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que el compuesto (ii) es un organohidrogenopolisiloxano líquido de fórmula (II):



5

en la que n es un número entero mayor que 1, y preferiblemente mayor que 10, preferiblemente igual a 20.

10. Procedimiento según la reivindicación 4 a 8, en el que la dispersión es una dispersión acuosa de copolímero de divinildimeticona/dimeticona.

10 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el polímero o polímeros formadores de película hidrófobos están presentes en un contenido de material activo de 0,1% a 40% en peso, preferiblemente que oscila de 0,1% a 30% en peso, preferiblemente que oscila de 0,5% a 20% en peso, y preferentemente que oscila de 1% a 20% en peso, con respecto al peso total de cada composición primera y/o segunda.

15 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente volátil es agua o un disolvente orgánico escogido de etanol, isopropanol, acetona, isododecano, decametilciclopentasiloxano, octametiltrisiloxano y decametiltetrasiloxano, o mezclas de los mismos.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición primera y/o segunda comprende al menos un espesante, que es preferiblemente mineral, preferiblemente escogido de arcillas, preferiblemente una esmectita.

20 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los pigmentos se escogen de pigmentos minerales, pigmentos orgánicos, lacas, pigmentos con efectos especiales tales como nácares o purpurinas, y mezclas de los mismos.

25 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de pigmento o pigmentos oscila de 0,001% a 30%, más particularmente de 0,01% a 20%, y preferiblemente de 0,1% a 15% en peso con respecto al peso total de cada composición primera y segunda.

16. Kit para teñir fibras queratínicas, que comprende:

- al menos una primera composición (i) que comprende al menos un polímero formador de película hidrófobo, al menos un disolvente volátil y al menos un pigmento, y
  - al menos una segunda composición (ii) que comprende al menos un polímero formador de película hidrófobo, al menos un disolvente volátil y al menos un pigmento,
  - siendo los pigmentos de las composiciones (i) y (ii) cualitativa y/o cuantitativamente diferentes.
- 30