

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 793 375**

51 Int. Cl.:

<b>A61K 8/31</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/41</b>	(2006.01)
<b>A61Q 1/02</b>	(2006.01)
<b>A61Q 1/06</b>	(2006.01)
<b>A61Q 1/10</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/81</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/898</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2016 PCT/EP2016/081347**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017 WO17108596**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2016 E 16822431 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3393432**

54 Título: **Procedimiento cosmético para tratar materiales queratínicos con un polímero acrílico que posee grupos de anhídrido maleico**

30 Prioridad:

**22.12.2015 FR 1563111**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.11.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LION, BERTRAND y  
PORTAL, JULIEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 793 375 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 cosmético para tratar materiales queratínicos con un polímero acrílico que posee grupos de anhídrido maleico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento cosmético para tratar materiales queratínicos usando un polímero acrílico de anhídrido maleico y un compuesto de poliamina, y también a un kit para realizar dicho procedimiento.

10 Los productos cosméticos requieren a menudo el uso de un polímero formador de película para obtener un depósito del producto sobre materiales queratínicos que tenga buenas propiedades cosméticas. En particular, es necesario que el depósito formador de película tenga buena persistencia, en particular para que el depósito no se transfiera durante el contacto con los dedos, la ropa, un vaso o una taza, y también una buena persistencia en contacto con el agua, especialmente la lluvia o durante la ducha o, alternativamente, la transpiración. El sebo de la piel también puede dañar el depósito formador de película.

15 Los expertos en la técnica conocen el uso de polímeros para obtener estas buenas propiedades de persistencia durante todo el día. Estos polímeros son de naturaleza química muy diferente, y generalmente se transportan en una fase grasa o en una fase acuosa. Los ejemplos que pueden mencionarse incluyen resinas de silicona, poliacrilatos y látex.

El documento US5185143 describe un polímero obtenido por polimerización de anhídrido maleico con acetato de vinilo y (met)acrilato de isobornilo. Comprende menos del 50% en peso de (met)acrilato de isobornilo. Dicho polímero se usa como fijador para el cabello.

20 Aunque estos polímeros realmente ofrecen propiedades de persistencia, en particular resistencia a la transferencia, pueden tener cierto nivel de incomodidad: por ejemplo, después de aplicar el producto, pueden tener un aspecto pegajoso.

De este modo, todavía existe la necesidad de polímeros que puedan proporcionar buenas propiedades de persistencia y al mismo tiempo mantener un cierto nivel de comodidad durante el uso.

25 Los inventores han descubierto que un polímero acrílico de anhídrido maleico particular combinado con un compuesto de poliamina particular hace posible obtener un depósito en materiales queratínicos que tiene buenas propiedades de formación de película. El depósito formador de película obtenido tiene buena resistencia al agua y también buena resistencia al aceite (especialmente al aceite de oliva) y al sebo.

Este polímero acrílico particular es fácilmente transportable en un aceite hidrocarbonado tal como el isododecano.

30 Además, el depósito formador de película tiene buenas propiedades de resistencia a la adherencia y resistencia a la transferencia, especialmente cuando la película se toca con los dedos: el depósito obtenido tiene así buenas propiedades de persistencia.

35 Además, cuando el polímero acrílico de anhídrido maleico se formula con un aceite no volátil (a menudo usado en productos de maquillaje), por ejemplo 2-octiletanol, el procedimiento según la invención permite obtener un depósito formador de película que tiene buenas propiedades de persistencia, resistencia a la transferencia, resistencia a la adherencia, resistencia al agua, resistencia al aceite y resistencia al sebo.

Este polímero acrílico de anhídrido maleico combinado con dicho compuesto de poliamina forma un depósito formador de película que es adecuado para maquillar la piel o los labios o las pestañas, tales como bases, lápices labiales o rímeles, o para fijar el cabello.

40 El documento US2015/0044790 describe dicho polímero. Se usa con dietilaminopropilamina como resina fotosensible en fotolitografía.

45 Más precisamente, un objeto de la presente invención es un procedimiento de tratamiento, especialmente un procedimiento de tratamiento cosmético, en particular para el cuidado o maquillaje de materiales queratínicos, que comprende la aplicación secuencial a materiales queratínicos de una composición, especialmente una composición cosmética, que comprende un polímero acrílico de anhídrido maleico y un compuesto de poliamina, o una composición cosmética que los contiene,

pudiéndose obtener dicho polímero acrílico de anhídrido maleico por polimerización de:

(a) 50% a 90% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo

(b) 1% a 50% en peso de anhídrido maleico

(c) 0 a 49% en peso de monómero de (met)acrilato adicional escogido de:

(i) (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, saturados o insaturados, opcionalmente interrumpidos con uno o más heteroátomos no adyacentes escogidos de O y S o con un grupo NR, siendo R un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, opcionalmente sustituido con un grupo fenilo o furfurilo;

(ii) (met)acrilatos de cicloalquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> saturados opcionalmente interrumpidos con O o NH;

- 5 escogiéndose dicho compuesto de amina de compuestos de poliamina que portan varios grupos de amina primaria y/o amina secundaria, no siendo el compuesto de amina un alcoxisilano.

El procedimiento según la invención es adecuado para cuidar o maquillar materiales queratínicos, tales como la piel, los labios, las pestañas, el cabello o las uñas.

- 10 El procedimiento según la invención también es adecuado para dar forma al cabello, especialmente para el peinado. La fijación del cabello muestra buena resistencia al agua.

Un objeto de la invención es también un kit que comprende una primera composición que comprende dicho polímero acrílico de anhídrido maleico como se describe previamente y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, y una segunda composición que comprende un compuesto de amina como se describe previamente y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, estando cada una de las composiciones primera y segunda, envasadas en un conjunto de envase separado.

- 15 El conjunto de envase de composición es, de manera conocida, cualquier envase que sea adecuado para almacenar composiciones cosméticas (en particular una botella, tubo, botella de pulverización, o botella de aerosol).

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

- 20 El polímero acrílico de anhídrido maleico usado según la invención comprende (o deriva de la polimerización de) un (met)acrilato de isobornilo, anhídrido maleico y opcionalmente un monómero de acrilato adicional como se define previamente. Ventajosamente, el polímero acrílico de anhídrido maleico se forma esencialmente a partir de estos monómeros en los contenidos descritos anteriormente o a continuación.

Ventajosamente, el polímero usado según la invención deriva de la polimerización de:

- (a) 50% a 90% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo  
 25 (b) 5% a 50% en peso de anhídrido maleico  
 (c) 0 a 30% en peso de monómero de (met)acrilato adicional como se describe anteriormente.

Ventajosamente, el polímero usado según la invención deriva de la polimerización de:

- (a) 50% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo  
 (b) 5% a 30% en peso de anhídrido maleico  
 30 (c) 15 a 30% en peso de monómero de (met)acrilato adicional como se describe anteriormente.

Ventajosamente, el polímero usado según la invención deriva de la polimerización de:

- (a) 50% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo  
 (b) 5% a 25% en peso de anhídrido maleico  
 (c) 15 a 30% en peso de monómero de (met)acrilato adicional como se describe anteriormente.

- 35 Ventajosamente, el polímero usado según la invención deriva de la polimerización de:

- (a) 50% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo  
 (b) 5% a 15% en peso de anhídrido maleico  
 (c) 15 a 30% en peso de monómero de (met)acrilato adicional como se describe anteriormente.

Ventajosamente, el polímero usado según la invención deriva de la polimerización de:

- 40 (a) 60% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo  
 (b) 5% a 12% en peso de anhídrido maleico  
 (c) 15 a 30% en peso de monómero de (met)acrilato adicional como se describe anteriormente.

Ventajosamente, el polímero usado según la invención deriva de la polimerización de:

- (a) 60% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 5% a 12% en peso de anhídrido maleico
- (c) 18 a 30% en peso de monómero de (met)acrilato adicional como se describe anteriormente.

- 5 El monómero de (met)acrilato adicional se escoge preferiblemente de (met)acrilatos de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, y se escoge preferentemente de acrilatos de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>.

Como ejemplos de (met)acrilatos de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, se pueden mencionar (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo y (met)acrilato de laurilo. Se usa preferiblemente acrilato de 2-etilhexilo.

- 10 Preferiblemente, el polímero usado según la invención comprende, o consiste en, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-etilhexilo y anhídrido maleico.

Un polímero particularmente preferido usado según la invención deriva de la polimerización de:

- (a) 50% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 5% a 30% en peso de anhídrido maleico

- 15 (c) 15% a 30% en peso de monómero de acrilato de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>.

Un polímero particularmente preferido usado según la invención deriva de la polimerización de:

- (a) 50% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 5% a 25% en peso de anhídrido maleico
- (c) 15% a 30% en peso de monómero de acrilato de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>.

- 20 Un polímero particularmente preferido usado según la invención deriva de la polimerización de:

- (a) 50% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 5% a 15% en peso de anhídrido maleico
- (c) 15% a 30% en peso de monómero de acrilato de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>.

Un polímero particularmente preferido usado según la invención deriva de la polimerización de:

- 25 (a) 60% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 5% a 12% en peso de anhídrido maleico
  - (c) 15% a 30% en peso de monómero de acrilato de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>.

Un polímero particularmente preferido usado según la invención deriva de la polimerización de:

- 30 (a) 60% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 5% a 12% en peso de anhídrido maleico
  - (c) 18% a 30% en peso de monómero de acrilato de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>.

Ventajosamente, el polímero usado según la invención consiste en los monómeros descritos anteriormente.

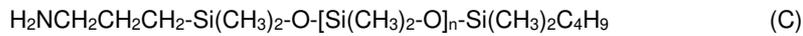
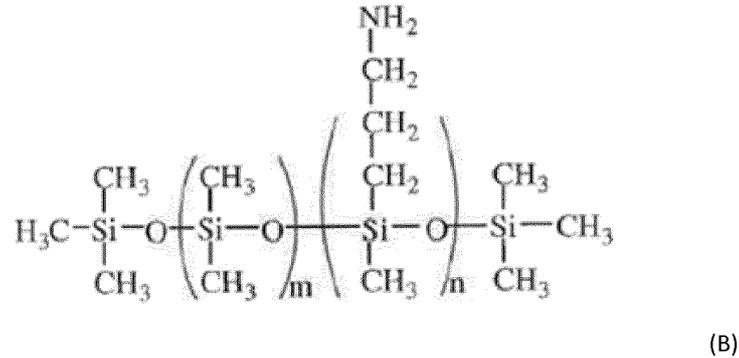
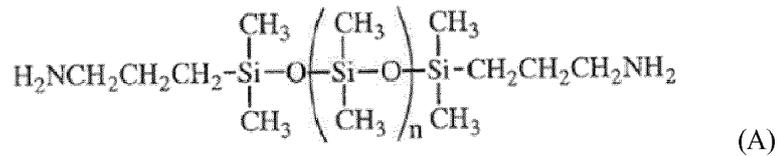
Ventajosamente, el polímero usado según la invención es no iónico.

- 35 Preferiblemente, el polímero acrílico de anhídrido maleico usado según la invención tiene un peso molecular medio ponderal que oscila de 5000 a 1000000 g/mol, preferiblemente que oscila de 10000 a 500000 g/mol, y preferentemente que oscila de 15000 a 350000 g/mol.

El peso molecular se puede determinar especialmente por cromatografía de exclusión estérica, con detector refractométrico 2414 de Waters con eluyente de THF y patrón de poliestireno.

- 40 El copolímero puede ser un polímero aleatorio, alterno (bloque), o de gradiente. Preferiblemente, el copolímero es aleatorio.

- 5 El copolímero usado según la invención puede prepararse mediante polimerización radicalica de los monómeros descritos anteriormente, especialmente como una mezcla o añadidos secuencialmente durante la polimerización, especialmente usando un disolvente orgánico con un punto de ebullición mayor o igual a 60°C, por ejemplo isododecano, etanol, acetato de etilo, tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano, o metil etil cetona. El disolvente orgánico permite disolver los monómeros usados y el polímero formado.
- La polimerización se realiza especialmente en presencia de un iniciador de radicales, especialmente de tipo peróxido (por ejemplo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo: Trigonox 21S; 2,5-dimetil-2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)hexano: Trigonox 141; peroxipivalato de terc-butilo: Trigonox 25C75 de AkzoNobel, o de tipo azo, por ejemplo (AIBN: azobisisobutironitrilo; V50: dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano)).
- 10 La polimerización se puede realizar a una temperatura que oscila de 60 a 100°C, y preferiblemente que oscila de 60 a 85°C.
- El tiempo de polimerización puede ser alrededor de 24 horas.
- El polímero usado según la invención puede usarse en una composición que comprende un medio fisiológicamente aceptable, en particular en una composición cosmética.
- 15 La expresión "medio fisiológicamente aceptable" significa un medio que es compatible con materiales queratínicos humanos.
- Se entiende que la expresión "composición cosmética" significa una composición que es compatible con los materiales queratínicos, que tiene un color, olor y tacto agradables, y que no causa molestias inaceptables (picazón, rigidez o enrojecimiento) que pueden disuadir al consumidor de usarla.
- 20 El polímero acrílico de anhídrido maleico como se definió previamente puede estar presente en la composición según la invención en un contenido que oscila de 0,1% a 40% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferiblemente de 0,5% a 35% en peso de material activo, que oscila preferentemente de 1% a 30% en peso, que oscila especialmente de 5% a 30% en peso, y más preferentemente que oscila de 10% a 30% en peso.
- 25 El compuesto de poliamina usado en el procedimiento según la invención se escoge de compuestos de poliamina que portan varios grupos de amina primaria y/o amina secundaria, no siendo el compuesto de poliamina un alcoxisilano.
- La expresión "compuesto de alcoxisilano" significa un compuesto que comprende solo un átomo de Si, estando enlazado este átomo a al menos un grupo (especialmente de 1 a 3) -OR, siendo R un grupo alquilo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.
- 30 Según una primera realización de la invención, el compuesto de poliamina es un compuesto que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, en particular un compuesto no polimérico. La expresión "compuesto no polimérico" significa un compuesto que no se obtiene directamente mediante una reacción de polimerización de monómero. El compuesto de poliamina es preferiblemente un compuesto de diamina.
- 35 Los compuestos de poliamina que pueden mencionarse incluyen N-metil-1,3-diaminopropano, N-propil-1,3-diaminopropano, N-isopropil-1,3-diaminopropano, N-ciclohexil-1,3-diaminopropano, 2-(3-aminopropilamino)etanol, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, bis(3-aminopropil)amina, metilbis(3-aminopropil)amina, N-(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano, N,N-dimetildipropilenetriamina, 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina, etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, lisina, cistamina, xilendiamina, tris(2-aminoetil)amina y espermidina. Preferiblemente, el compuesto de amina se escoge de etilendiamina, 1,3-propilendiamina y 1,4-butilendiamina. Preferentemente, el compuesto de poliamina es etilendiamina.
- 40 Según una segunda realización, el compuesto de poliamina se puede escoger de polímeros a base de amina.
- El polímero a base de amina puede tener un peso molecular medio ponderal que oscila de 500 a 1000000, preferiblemente que oscila de 500 a 500000, y preferentemente que oscila de 500 a 100000.
- 45 Como polímero a base de amina, se puede usar poli(alquileniminas (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)), y en particular, polietileniminas y polipropileniminas, especialmente poli(etileniminas) (por ejemplo, el producto vendido bajo la referencia 46,852-3 por la compañía Aldrich Chemical); poli(alilamina) (por ejemplo, el producto vendido bajo la referencia 47,913-6 por la compañía Aldrich Chemical); polivinilaminas y sus copolímeros, en particular con vinilamidas; pueden mencionarse en particular los copolímeros de vinilamina/vinilformamida tales como los vendidos bajo el nombre Lupamin® 9030 por la compañía BASF; poliaminoácidos que tienen grupos NH<sub>2</sub>, tal como la polilisina, por ejemplo el producto vendido por la compañía JNC Corporation (anteriormente Chisso); aminodextrano, tal como el producto vendido por la compañía CarboMer Inc; amino polialcohol vínicico, tal como el producto vendido por la compañía CarboMer Inc, copolímeros basados en acrilamidopropilamina; quitosanos;
- 50 polidimetilsiloxanos que comprenden grupos de amina primaria en el extremo de la cadena o en las cadenas laterales, por ejemplo grupos laterales o terminales de aminopropilo, por ejemplo los de fórmula (A) o (B) o (C):

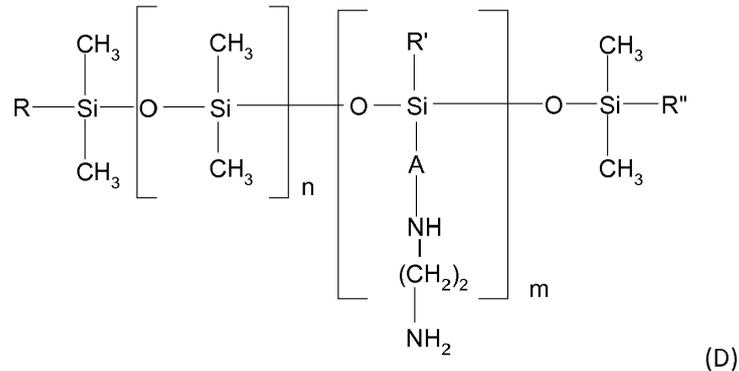


- 5 en la fórmula (A): el valor de n es tal que el peso molecular medio ponderal de la silicona está entre 500 y 55000. Como ejemplo de aminosilicona (A), se puede hacer mención de las vendidas bajo los nombres DMS-A11, DMS-A12, DMS-A15, DMS-A21, DMS-A31, DMS-A32 y DMS-A35 por la compañía Gelest; referencia 481688 de Aldrich.

en la fórmula (B), los valores de n y m son tales que el peso molecular medio ponderal de la silicona está entre 1000 y 55000. Como ejemplos de silicona (B), se pueden mencionar las vendidas bajo los nombres AMS-132, AMS-152, AMS-162, AMS-163, AMS-191 y AMS-1203 por la compañía Gelest.

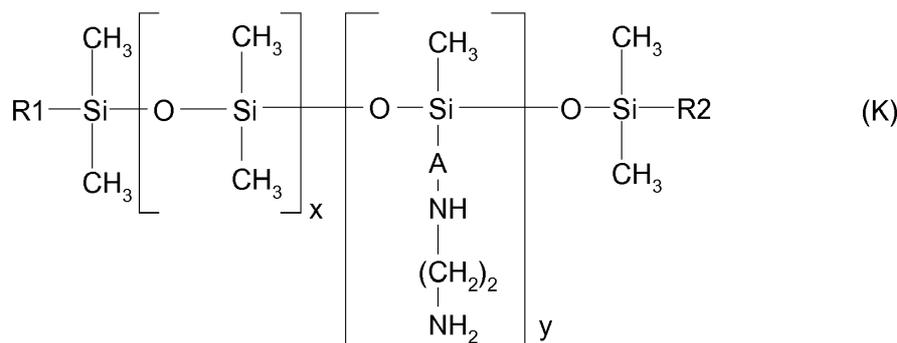
- 10 en la fórmula (C), el valor de n es tal que el peso molecular medio ponderal de la silicona está entre 500 y 3000. Como ejemplo de silicona (C), se pueden mencionar las vendidas bajo los nombres MCR-A11 y MCR-A12 por la compañía Gelest;

amodimeticonas de fórmula (D):



- 15 en la que R, R' y R'', que pueden ser idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o hidroxilo, A representa un grupo alqueno de C<sub>3</sub>, y m y n son tales que la masa molecular media ponderal del compuesto está entre 5000 y 500000 aproximadamente;

amodimeticonas de fórmula (K):



en la que:

- R1 y R2, que pueden ser idénticos o diferentes, preferiblemente idénticos, representan un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 24 átomos de carbono, y preferentemente de 12 a 20 átomos de carbono,

- A representa un grupo radical de alquileo lineal o ramificado que contiene de 2 a 8 átomos de carbono,

- x e y son números enteros que oscilan de 1 a 5000; preferiblemente, x oscila de 10 a 2000, y especialmente de 100 a 1000; preferiblemente, y oscila de 1 a 100.

Preferiblemente, A comprende de 3 a 6 átomos de carbono, en particular 4 átomos de carbono; preferiblemente, A está ramificado. A puede ser un radical divalente escogido de:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ .

Preferiblemente, R1 y R2, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo lineal saturado que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 24 átomos de carbono, y especialmente de 12 a 20 átomos de carbono, por ejemplo un grupo dodecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo o eicosilo. Ventajosamente, R1 y R2 representan una mezcla de radicales hexadecilo (cetilo) y octadecilo (estearilo) (mezcla también conocida como cetearilo).

Preferentemente, para la amodimeticona de fórmula (K):

- x oscila de 10 a 2000, y especialmente de 100 a 1000;

- y oscila de 1 a 100;

- A comprende de 3 a 6 átomos de carbono, y en particular 4 átomos de carbono; preferiblemente, A es ramificado; preferentemente, A se escoge de los radicales divalentes:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  y  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ; y

- R1 y R2, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical lineal saturado que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 24 átomos de carbono, y especialmente de 12 a 20 átomos de carbono, por ejemplo un grupo dodecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo o eicosilo.

Ventajosamente, R1 y R2 representan una mezcla de radicales hexadecilo (cetilo) y octadecilo (estearilo) (mezcla también conocida como cetearilo).

Como amodimeticona de fórmula (K), se puede usar bis-cetearil amodimeticona (nombre INCI), especialmente el producto vendido bajo el nombre Silsoft® AX por la compañía Momentive Performance Materials.

Las aminas de poliéter conocidas especialmente bajo la referencia Jeffamine® de la compañía Huntsman; y especialmente:

polietilenglicol y/o polipropilenglicol  $\alpha,\omega$ -diaminas (que tienen una función amina al final de la cadena), que pueden comprender de 2 a 80 unidades derivadas de óxido de propileno, o que pueden comprender de 2 a 50 unidades derivadas de óxido de etileno y de 1 a 10 unidades derivadas de óxido de propileno, por ejemplo los productos vendidos bajo los nombres Jeffamine® D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-9000, ED-2003;

politetrahydrofurano (o politetrametilenglicol)  $\alpha,\omega$ -diaminas;

polibutadieno  $\alpha,\omega$ -diaminas;

dendrimeros de poliamidoamina (PANAM) con funciones terminales de amina;

poli(met)acrilatos o poli(met)acrilamidas que tienen funciones laterales de amina primaria o secundaria, tales como poli(3-aminopropil)metacrilamida o polimetacrilato de (2-aminoetil).

Como polímero a base de amina, se usan preferiblemente polidimetilsiloxanos que comprenden grupos de amina primaria en el extremo de la cadena o en las cadenas laterales.

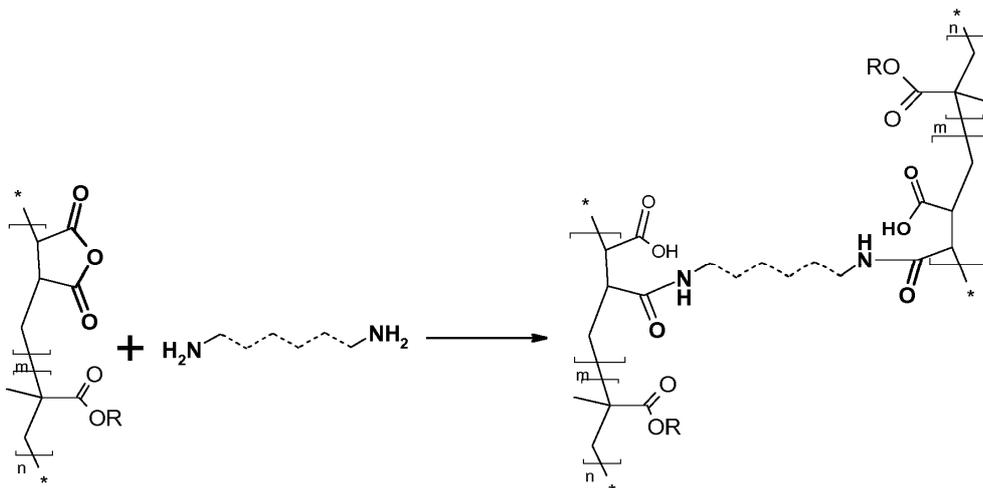
Preferentemente, se usan polidimetilsiloxanos que comprenden grupos terminales aminopropilo en el extremo de la cadena.

5 Ventajosamente, los compuestos de poliamina usados en el procedimiento según la invención se escogen de etilendiamina, polidimetilsiloxanos que comprenden grupos de amina primaria en el extremo de la cadena o en las cadenas laterales, amodimeticonas de fórmula (K), en particular bis-cetearil-amodimeticona; polietilenglicol y/o polipropilenglicol  $\alpha,\omega$ -diaminas; etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, preferiblemente etilendiamina.

10 Preferentemente, los compuestos de poliamina usados en el procedimiento según la invención se escogen de etilendiamina, polidimetilsiloxanos que comprenden grupos terminales aminopropilo en el extremo de la cadena, bis-cetearil amodimeticona, copolímeros de polietilenglicol/polipropilenglicol  $\alpha,\omega$ -diamina que comprenden de 2 a 50 unidades derivadas de óxido de etileno y de 1 a 10 unidades derivadas de óxido de propileno.

15 Ventajosamente, el compuesto de poliamina se usa en una relación molar de grupo amina del compuesto de poliamina/grupo de anhídrido maleico del polímero acrílico que oscila de 0,01 a 10, preferiblemente que oscila de 0,1 a 5, preferentemente que oscila de 0,1 a 2, y más preferentemente que oscila de 0,1 a 1.

En contacto con el polímero acrílico, el compuesto de poliamina reacciona con las funciones de anhídrido maleico para formar un polímero reticulado, por ejemplo de la siguiente manera:



Esquema I

20 Tal polímero reticulado es nuevo, y de este modo también forma el objeto de la presente invención.

El polímero reticulado puede obtenerse así haciendo reaccionar dicho compuesto de amina con el polímero acrílico de anhídrido maleico descrito anteriormente. Algunos o todos los grupos de anhídrido reaccionan con el grupo NH o NH<sub>2</sub> del compuesto de poliamina y forman una unidad que porta un grupo amida y un grupo ácido carboxílico como se describe en el esquema I.

25 La composición o composiciones usadas según la invención son generalmente adecuadas para aplicación tópica a materiales queratínicos, y de este modo generalmente comprenden un medio fisiológicamente aceptable, es decir, un medio que es compatible con la piel y/o sus integumentos. Es preferiblemente un medio cosméticamente aceptable, es decir, un medio que tiene un color, olor y sensación agradables, y que no causa ninguna incomodidad inaceptable (picazón, rigidez o enrojecimiento) susceptible de disuadir al consumidor de usar esta composición.

30 Ventajosamente, el procedimiento según la invención se realiza en condiciones ambientales, en particular a una temperatura ambiente que puede oscilar de 15°C a 30°C, preferiblemente que oscila de 18°C a 25°C.

Según una realización preferida de la invención, la composición que comprende el polímero acrílico de anhídrido maleico puede contener un aceite hidrocarbonado.

El aceite hidrocarbonado es un aceite líquido a temperatura ambiente (25°C).

La expresión "aceite hidrocarbonado" significa un aceite formado esencialmente a partir de, o incluso constituido por, átomos de carbono e hidrógeno, y opcionalmente átomos de oxígeno y nitrógeno, y que no contiene átomos de silicio o flúor. Puede contener grupos de alcohol, éster, éter, ácido carboxílico, amina y/o amida.

El aceite hidrocarbonado puede ser volátil o no volátil.

5 El aceite hidrocarbonado se puede escoger de:

aceites hidrocarbonados que contienen de 8 a 14 átomos de carbono, y especialmente:

- alcanos ramificados de C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>, por ejemplo isoalcanos de C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> de origen petrolero (también conocidos como isoparafinas), por ejemplo isododecano (también conocido como 2,2,4,4,6-pentametilheptano), isodecano y, por ejemplo, los aceites vendidos bajo el nombre comercial Isopar o Permethyl,

10 - alcanos lineales, por ejemplo n-dodecano (C<sub>12</sub>) y n-tetradecano (C<sub>14</sub>) vendidos por Sasol bajo las referencias respectivas Parafol 12-97 y Parafol 14-97, y también mezclas de los mismos, la mezcla de undecano-tridecano, las mezclas de n-undecano (C<sub>11</sub>) y de n-tridecano (C<sub>13</sub>) obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 de la solicitud de patente WO 2008/155059 de la compañía Cognis, y sus mezclas,

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

20 - aceites hidrocarbonados de origen vegetal tales como triglicéridos que consisten en ésteres de ácidos grasos de glicerol, cuyos ácidos grasos pueden tener longitudes de cadena que varían de C<sub>4</sub> a C<sub>24</sub>, siendo estas cadenas posiblemente lineales o ramificadas, y saturadas o insaturadas; estos aceites son especialmente triglicéridos de ácido heptanoico u octanoico, o alternativamente aceite de germen de trigo, aceite de girasol, aceite de semilla de uva, aceite de semilla de sésamo, aceite de maíz, aceite de albaricoque, aceite de ricino, aceite de karité, aceite de aguacate, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de almendras dulces, aceite de palma, aceite de colza, aceite de algodón, aceite de avellana, aceite de macadamia, aceite de jojoba, aceite de alfalfa, aceite de amapola, aceite de calabaza, aceite de calabacín, aceite de grosella negra, aceite de onagra, aceite de mijo, aceite de cebada, aceite de quinoa, aceite de centeno, aceite de cártamo, aceite de nuez de la India, aceite de pasiflora y aceite de rosa mosqueta;

25 manteca de karité; o bien triglicéridos de ácido caprílico/cáprico, por ejemplo los vendidos por la compañía Stéarineries Dubois o los vendidos bajo los nombres Miglyol 810®, 812® y 818® por la compañía Dynamit Nobel,

- éteres sintéticos que tienen de 10 a 40 átomos de carbono;

- hidrocarburos lineales o ramificados de origen mineral o sintético, tales como vaselina, polidecenos, poliisobuteno hidrogenado tal como Parleam®, escualano y parafinas líquidas, y sus mezclas,

30 - ésteres sintéticos tales como aceites de fórmula R<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub>, en la que R<sub>1</sub> representa un resto de ácido graso lineal o ramificado que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, y R<sub>2</sub> representa, en particular, una cadena ramificada hidrocarbonada que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, con la condición de que R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> ≥ 10, por ejemplo aceite de purcelina (octanoato de cetostearilo), miristato de isopropilo, palmitato de isopropilo, benzoatos de alquilo de C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub>, laurato de hexilo, adipato de diisopropilo, isononanoato de isononilo, palmitato de 2-etilhexilo, isoestearato de isoestearilo, laurato de 2-hexildecilo, palmitato de 2-octildecilo, miristato de 2-octildodecilo, heptanoatos, octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alquilo o de polialquilo, tal como dioctanoato de propilenglicol; ésteres hidroxilados tales como lactato de isoestearilo, malato de diisoestearilo y lactato de 2-octildodecilo; ésteres de poliol y ésteres de pentaeritritol,

40 - alcoholes grasos que son líquidos a temperatura ambiente, con una cadena a base de carbono ramificada y/o insaturada que contiene de 12 a 26 átomos de carbono, por ejemplo octildodecanol, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, 2-hexildecanol, 2-butiloctanol y 2-undecilpentadecanol.

Ventajosamente, el aceite hidrocarbonado es apolar (formado de este modo únicamente a partir de átomos de carbono e hidrógeno).

45 El aceite hidrocarbonado se escoge preferiblemente de aceites hidrocarbonados que contienen de 8 a 14 átomos de carbono, en particular los aceites apolares descritos anteriormente.

Preferentemente, el aceite hidrocarbonado es isododecano.

La composición que comprende el polímero puede contener, además del aceite hidrocarbonado, un aceite de silicona. La expresión "aceite de silicona" significa un aceite que comprende al menos un átomo de silicio y especialmente al menos un grupo Si-O. El aceite de silicona puede ser volátil o no volátil.

50 La expresión "aceite volátil" significa un aceite (o medio no acuoso) que es capaz de evaporarse al contacto con la piel en menos de una hora, a temperatura ambiente y a presión atmosférica. El aceite volátil es un aceite cosmético volátil, que es líquido a temperatura ambiente, especialmente con una presión de vapor diferente de cero, a temperatura

ambiente y presión atmosférica, en particular con una presión de vapor que oscila de 0,13 Pa a 40000 Pa ( $10^{-3}$  a 300 mmHg), preferiblemente que oscila de 1,3 Pa a 13000 Pa (0,01 a 100 mmHg), y preferentemente que oscila de 1,3 Pa a 1.300 Pa (0,01 a 10 mmHg).

La expresión "aceite no volátil" significa un aceite con una presión de vapor de menos de 0,13 Pa.

- 5 Los aceites de silicona volátiles que se pueden mencionar incluyen aceites de silicona volátiles lineales o cíclicos, especialmente aquellos con una viscosidad  $\leq 8$  centistokes (cSt) ( $8 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s), y especialmente que tienen de 2 a 10 átomos de silicio y en particular de 2 a 7 átomos de silicio, comprendiendo estas siliconas opcionalmente grupos alquilo o alcoxi que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. Como aceite de silicona volátil que se puede usar en la invención, se puede hacer mención especialmente de dimeticonas con viscosidades de 5 y 6 cSt, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, heptametilhexiltrisiloxano, heptametiloctiltrisiloxano, hexametildisiloxano, octametiltrisiloxano, decametiltetrasiloxano y dodecametilpentasiloxano, y sus mezclas.

- 10 Como aceites de silicona no volátiles, se pueden mencionar polidimetilsiloxanos no volátiles (PDMS) lineales o cíclicos; polidimetilsiloxanos que comprenden grupos alquilo, alcoxi o fenilo, que cuelgan o que están al final de una cadena de silicona, conteniendo estos grupos de 2 a 24 átomos de carbono; fenil siliconas, por ejemplo fenil trimeticonas, fenil dimeticonas, feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, difenil dimeticonas, difenilmetildifeniltrisiloxanos y trimetilsiloxisilicatos de 2-feniletilo.

- 15 Ventajosamente, la composición puede comprender un aceite hidrocarbonado en un contenido que oscila de 60% a 100% en peso con respecto al peso total de los aceites presentes en la composición, y de 0 a 40% en peso de aceite de silicona. Según una realización preferida de la invención, la composición contiene como aceite solo un aceite hidrocarbonado.

- 20 La composición según la invención puede comprender un aditivo cosmético escogido de fragancias, agentes conservantes, cargas, agentes filtrantes de UV, aceites, ceras, tensioactivos, humectantes, vitaminas, ceramidas, antioxidantes, captadores de radicales libres, polímeros, espesantes y colorantes.

- 25 La composición según la invención también puede comprender un colorante tal como colorantes pulverulentos, colorantes liposolubles o colorantes solubles en agua. Este colorante puede estar presente en un contenido que oscila de 0,01% a 30% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Los colorantes pulverulentos se pueden escoger de pigmentos y nácares.

- 30 Los pigmentos pueden ser blancos o coloreados, minerales y/u orgánicos, y recubiertos o no recubiertos. Entre los pigmentos minerales que se pueden mencionar están el dióxido de titanio, opcionalmente tratado superficialmente, óxido de circonio, de zinc o de cerio, y también óxido de hierro o de cromo, violeta de manganeso, azul ultramarino, hidrato de cromo y azul férrico. Entre los pigmentos orgánicos que se pueden mencionar están el negro de humo, los pigmentos de tipo D&C, y las lacas a base de carmín de cochinilla o de bario, estroncio, calcio o aluminio.

- 35 Los nácares se pueden escoger de pigmentos nacarados blancos tales como mica recubierta con titanio o con oxiclورو de bismuto, pigmentos nacarados coloreados tales como mica de titanio con óxidos de hierro, mica de titanio con en particular azul férrico u óxido de cromo, mica de titanio con un pigmento orgánico del tipo mencionado anteriormente, y también pigmentos nacarados a base de oxiclورو de bismuto.

- 40 Los colorantes liposolubles son, por ejemplo, Sudán Rojo, D&C Rojo 17, D&C Verde 6,  $\beta$ -caroteno, aceite de soja, Sudán Marrón, D&C Amarillo 11, D&C Violeta 2, D&C Naranja 5, amarillo de quinolina, y annatto. Los colorantes solubles en agua son, por ejemplo, zumo de remolacha o azul de metileno.

- Ventajosamente, la composición según la invención es una composición para el cuidado de la piel.

La composición según la invención puede ser una composición de maquillaje tal como una base, una barra de labios o un delineador.

- 45 Según una realización, la composición según la invención es una composición de maquillaje, y comprende un aceite volátil y un aceite no volátil como se describe anteriormente. En particular, la composición de maquillaje puede comprender un aceite volátil hidrocarbonado y un aceite no volátil hidrocarbonado.

Según una realización, la composición según la invención es una composición para fijar el cabello.

- 50 Según una realización, la composición usada en el procedimiento según la invención es una composición anhidra. La expresión "composición anhidra" significa una composición que contiene menos de 2% en peso de agua, o incluso menos de 0,5% de agua, y está especialmente libre de agua. Cuando sea apropiado, tales pequeñas cantidades de agua pueden introducirse especialmente mediante ingredientes de la composición que pueden contener cantidades residuales de la misma.

5 Según una primera realización del procedimiento según la invención, primero se aplica una composición, especialmente una composición cosmética, que comprende el polímero acrílico a los materiales queratínicos, y después se aplica dicho compuesto de poliamina o una composición cosmética que lo contiene. La aplicación del compuesto de poliamina puede realizarse después de un tiempo de entre 5 minutos y una hora tras haber aplicado el polímero acrílico a los materiales queratínicos.

10 Según una segunda realización del procedimiento según la invención, dicho compuesto de poliamina, o una composición cosmética que lo contiene, se aplica primero a los materiales queratínicos, y después se aplica la composición, especialmente la composición cosmética, que comprende el polímero acrílico. La aplicación del polímero acrílico puede realizarse después de un tiempo de entre 5 minutos y una hora después de haber aplicado dicho compuesto de poliamina a los materiales queratínicos.

La invención se describirá ahora con referencia a los ejemplos que siguen.

**Ejemplo 1: Copolímero de acrilato de isobornilo/acrilato de 2-etilhexilo/anhídrido maleico (70/20/10 en peso) - Polímero 1**

15 Se colocaron 70 g de acrilato de isobornilo, 20 g de acrilato de 2-etilhexilo y 10 g de anhídrido maleico en un reactor encamisado de 1 litro equipado con un ancla de agitación. Después se añadió una mezcla de 70 g de isododecano y 30 g de acetato de etilo. El medio se llevó a una temperatura de 40°C con agitación (150 rpm) y se roció con argón durante 10 minutos, seguido de la adición de 0,5 g de iniciador de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo Trigonox 21S (Trigonox® 21S de Akzo Nobel).

El calentamiento de la camisa se ajustó a 90°C durante 7 horas a 150 rpm.

20 El medio se diluyó entonces con 300 g de isododecano, y después se concentró por destilación para eliminar el acetato de etilo y el anhídrido maleico sin reaccionar.

Finalmente se obtuvo una disolución que contenía 30% en peso del copolímero en isododecano (rendimiento superior al 90%).

El polímero obtenido tiene un peso molecular (Mw) cercano a 200000 g/mol.

25 **Ejemplo 2: Copolímero de acrilato de isobornilo/acrilato de 2-etilhexilo/anhídrido maleico (65/25/10 en peso) - Polímero 2**

El polímero se preparó según el procedimiento del Ejemplo 1, usando 65 g de acrilato de isobornilo, 25 g de acrilato de 2-etilhexilo y 10 g de anhídrido maleico. Finalmente se obtuvo una disolución que contenía 30% en peso del copolímero en isododecano (rendimiento superior al 90%).

30 El polímero obtenido tiene un peso molecular (Mw) cercano a 200000 g/mol.

**Ejemplo 3: Copolímero de acrilato de isobornilo/acrilato de 2-etilhexilo/anhídrido maleico (75/20/5 en peso) - Polímero 3**

35 El polímero se preparó según el procedimiento del Ejemplo 1, usando 75 g de acrilato de isobornilo, 20 g de acrilato de 2-etilhexilo y 5 g de anhídrido maleico. Finalmente se obtuvo una disolución que contenía 30% en peso del copolímero en isododecano (rendimiento superior al 90%).

El polímero obtenido tiene un peso molecular (Mw) cercano a 200000 g/mol.

**Ejemplo 4: Copolímero de acrilato de isobornilo/acrilato de 2-etilhexilo/anhídrido maleico (60/20/20 en peso) - Polímero 4**

40 El polímero se preparó según el procedimiento del Ejemplo 1, usando 60 g de acrilato de isobornilo, 20 g de acrilato de 2-etilhexilo y 20 g de anhídrido maleico. Finalmente se obtuvo una disolución que contenía 36% en peso del copolímero en isododecano (rendimiento superior al 90%).

El polímero obtenido tiene un peso molecular (Mw) cercano a 200000 g/mol.

**Ejemplos 5 a 10 Comparativos: Evaluación cosmética de composiciones de maquillaje**

45 Se prepararon 6 composiciones de maquillaje (barra de labios, base) del recubrimiento base que contiene el polímero del Ejemplo 1 y del recubrimiento superior descrito a continuación (Ejemplos 6, 8, 10 según la invención: recubrimiento superior con polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo; Ejemplos 5, 7, 9, 13 fuera de la invención: recubrimiento superior sin polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo).

Cada composición de recubrimiento base se aplicó sobre un soporte equivalente de piel hecho de elastómero produciendo un depósito con un grosor húmedo de 100  $\mu\text{m}$ , que se dejó secar a temperatura ambiente (25°C) durante 24 horas.

5 La composición del recubrimiento superior se aplicó entonces sobre cada depósito de recubrimiento base seco produciendo un depósito con un grosor húmedo de 100  $\mu\text{m}$ , que se dejó secar a temperatura ambiente (25°C) durante 24 horas.

Entonces se observó el estado de la película obtenida.

10 La resistencia de la película obtenida se evaluó aplicando por separado 0,5 ml de agua, 0,5 ml de aceite de oliva y 0,5 ml de sebo; después de 5 minutos de contacto, la superficie de la película se frotó con lana de algodón, y entonces se observó el estado de la película.

También se evaluó la pegajosidad de la película y su capacidad de transferencia o no transferencia al tocar la película con un dedo.

La evaluación se realizó de la siguiente manera:

+++ : propiedad cosmética evaluada muy eficiente

15 ++ : propiedad cosmética evaluada moderadamente eficiente

+ : propiedad cosmética evaluada escasamente eficiente

0 : propiedad cosmética evaluada ineficiente

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Ejemplo 5	Ejemplo 6 (invención)	Ejemplo 7	Ejemplo 8 (invención)	Ejemplo 9	Ejemplo 10 (invención)
Revestimiento base						
Polímero del Ejemplo 1	25 g	25 g	20 g	20 g	25 g	25 g
Pasta pigmentaria que contiene 40% en peso de pigmento en isododecano	5 g con DC Rojo 7	5 g con DC Rojo 7	5 g con DC Rojo 7	5 g con DC Rojo 7	5 g con óxido de hierro rojo	5 g con óxido de hierro rojo
Hectorita de disteardimonio (Bentone Gel ISD V de Elementis)	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g
2-Octildodecanol			20 g	20 g		
Isododecano	c.s. 100 g	c.s. 100 g	c.s. 100 g	c.s. 100 g	c.s. 100 g	c.s. 100 g
Revestimiento superior	No	Sí	No	Sí	No	Sí
Polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo (Mn 2500; referencia 481688 de Sigma)		10 g		10 g		10 g
Isododecano		90 g		90 g		90 g
Aspecto de la película	Película homogénea	Película homogénea	Película homogénea	Película homogénea	Película homogénea	Película homogénea
Resistencia al agua	++	+++	++	+++	++	+++

	Ejemplo 5	Ejemplo 6 (invención)	Ejemplo 7	Ejemplo 8 (invención)	Ejemplo 9	Ejemplo 10 (invención)
Resistencia al aceite de oliva	0	+++	0	+++	0	+++
Resistencia al sebo	0	+++	0	+++	0	+++
No pegajosa	+++	+++	+	+++	+++	+++
Resistente a la transferencia	+++	+++	+	+++	+++	+++

5 Los resultados obtenidos muestran que los depósitos resultantes de la aplicación del polímero 1, seguido de polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo (Ejemplos 6, 10) con 2-octildodecanol (Ejemplo 8), forman una película homogénea no pegajosa que no se transfiere con el dedo, y eso muestra una mejor resistencia al agua, al aceite y al sebo, mientras que la única aplicación del polímero 1 (Ejemplos 5, 7, 9) forma un depósito que tiene poca resistencia al aceite y al sebo. Además, el Ejemplo 7 forma una película que es más pegajosa y que se transfiere al dedo.

10 De este modo, la resistencia de la película al contacto con el aceite de oliva y el sebo se mejora notablemente mediante la aplicación de la composición del recubrimiento superior que comprende el polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo. Además, cuando la composición del recubrimiento base contiene 2-octildodecanol, la aplicación del recubrimiento superior también permite mejorar las propiedades libres de pegajosidad y resistencia a la transferencia al contacto de la película obtenida con un dedo.

Las composiciones de lápiz labial de los Ejemplos 6 y 8 aplicadas a los labios permiten así obtener un maquillaje no pegajoso, resistente a la transferencia y al aceite y al sebo, que tiene así una buena persistencia.

15 Las composiciones del Ejemplo 10 aplicadas a la piel permiten así obtener un maquillaje no pegajoso, resistente a la transferencia y resistente al aceite y al sebo, que tiene así una buena persistencia.

**Ejemplos 11 y 12 Comparativos: Evaluación cosmética de composiciones de maquillaje**

Se prepararon las dos composiciones de maquillaje de recubrimiento base (barra de labios) que contienen el polímero del Ejemplo 2 y una composición de recubrimiento superior que contiene polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo descritas a continuación.

20 Las composiciones se aplicaron, y las propiedades cosméticas de la película obtenida se evaluaron como se describe previamente en los Ejemplos 5 a 10.

	Ejemplo 11	Ejemplo 12 (invención)
Revestimiento base		
Polímero del Ejemplo 2	25 g	25 g
Pasta pigmentaria que contiene 40% en peso de pigmento en isododecano	5 g con DC Rojo 7	5 g con DC Rojo 7
Hectorita de disteardimonio (Bentone Gel ISD V de Elementis)	10 g	10 g
Isododecano	c.s. 100 g	c.s. 100 g
Revestimiento superior	No	Sí
Polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo (Mn 2500; referencia 481688 de Sigma)		10 g
Isododecano		90 g
Aspecto de la película	Película homogénea	Película homogénea
Resistencia al agua	++	+++

	Ejemplo 11	Ejemplo 12 (invención)
Resistencia al aceite de oliva	0	+++
Resistencia al sebo	0	+++
No pegajosa	+++	+++
Resistente a la transferencia	+++	+++

5 Los resultados obtenidos muestran que el depósito resultante de la aplicación del polímero 2, seguido de polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo (Ejemplo 12), forma una película homogénea no pegajosa que no se transfiere con el dedo, y que es resistente al agua, al aceite y al sebo, mientras que la única aplicación del polímero 2 (Ejemplo 11) forma un depósito que tiene poca resistencia al aceite y al sebo.

De este modo, la resistencia de la película al contacto con el aceite de oliva y el sebo se mejora notablemente mediante la aplicación de la composición del recubrimiento superior que comprende el polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo.

10 Las composiciones de lápiz labial del Ejemplo 12 aplicadas a los labios permiten así obtener un maquillaje no pegajoso, resistente a la transferencia y resistente al agua, al aceite y al sebo, que tiene así una buena persistencia.

**Ejemplos 13 y 14 Comparativos: Evaluación cosmética de composiciones de maquillaje**

Se prepararon las dos composiciones de maquillaje (base) del recubrimiento base que contiene el polímero del Ejemplo 3 y una composición de recubrimiento superior que contiene polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo descritas a continuación.

15 Las composiciones se aplicaron, y las propiedades cosméticas de la película obtenida se evaluaron como se describió previamente en los Ejemplos 5 a 10.

	Ejemplo 13	Ejemplo 14 (invención)
Revestimiento base		
Polímero del Ejemplo 3	25 g	25 g
Pasta pigmentaria que contiene 40% en peso de pigmento en isododecano	5 g con óxido de hierro rojo	5 g con óxido de hierro rojo
Hectorita de disteardimonio (Bentone Gel ISD V de Elementis)	10 g	10 g
Isododecano	c.s. 100 g	c.s. 100 g
Revestimiento superior	No	Sí
Polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo (Mn 2500; referencia 481688 de Sigma)		10 g
Isododecano		90 g
Aspecto de la película	Película homogénea	Película homogénea
Resistencia al agua	++	+++
Resistencia al aceite de oliva	0	+++
Resistencia al sebo	0	+++
No pegajosa	+++	+++
Resistente a la transferencia	+++	+++

Los resultados obtenidos muestran que el depósito resultante de la aplicación del polímero 3, seguido de polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo (Ejemplo 12), forma una película homogénea no pegajosa que no se transfiere con el dedo, y que es resistente al agua, al aceite y al sebo, mientras que la única aplicación del polímero 2 (Ejemplo 11) forma un depósito que tiene poca resistencia al aceite y al sebo.

- 5 De este modo, la resistencia de la película al contacto con el aceite de oliva y el sebo se mejora notablemente mediante la aplicación de la composición del recubrimiento superior que comprende el polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo.

Las composiciones del Ejemplo 14 aplicadas a la piel permiten así obtener un maquillaje no pegajoso, resistente a la transferencia y resistente al agua, al aceite y al sebo, que tiene así una buena persistencia.

10 **Ejemplos 15 y 16 Comparativos: Evaluación cosmética de la composición del rímel**

Se aplicó a una muestra de pestañas postizas una composición de recubrimiento base que contenía 25% de MA de polímero del Ejemplo 4, 5% de óxido de hierro negro, 10% de hectorita de disteardimonio (Bentone Gel ISD V de Elementis) y 65% de isododecano. Las pestañas tratadas se dejaron secar naturalmente (25°C) durante 24 horas.

- 15 0,5 g de una composición de recubrimiento superior que contiene 10% de MA de polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo (Mn 2500; referencia 481688 de Sigma) en isododecano se aplicó entonces a las pestañas postizas, y luego se dejó secar naturalmente durante 24 horas (Ejemplo 16 según a la invención).

Después se evaluó la persistencia con respecto al sebo del depósito formado en las pestañas tratadas sumergiendo las pestañas tratadas en sebo artificial durante 5 minutos. Las pestañas se dejaron secar naturalmente y se frotaron sobre papel secante. No se observó ningún rastro de depósito en el papel: el depósito formado en las pestañas es, de este modo, resistente al sebo.

En comparación, se realizó el mismo ensayo en las pestañas tratadas con la única aplicación de la composición del recubrimiento base (sin la aplicación de la composición del recubrimiento superior) (Ejemplo 15): se observaron trazas negras en el papel secante: el depósito formado en las pestañas muestra poca resistencia al sebo.

25 La aplicación de la composición del recubrimiento superior que contiene el polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo permite mejorar la resistencia al sebo de la película obtenida.

**Ejemplos 17 y 18 Comparativos: Evaluación cosmética de la composición capilar**

Se aplicaron 0,5 g de una composición de recubrimiento base que contenía 10% de MA del polímero del Ejemplo 1 en isododecano a un mechón de 2,7 g de cabello lavado y seco (mechón nº 1). El mechón tratado se dejó secar naturalmente (25°C) durante 24 horas. A continuación, se aplicaron 0,5 g de una composición de recubrimiento superior que contenía 10% de MA de etilendiamina en isododecano al mechón, que entonces se dejó secar naturalmente durante 24 horas (Ejemplo 18 según la invención). La composición del recubrimiento base sola se aplicó a otro mechón de cabello (mechón nº 2) (Ejemplo 17).

35 La calidad de fijación del mechón de cabello se evaluó observando el aspecto más o menos rígido del mechón: el mechón se toma por uno de sus extremos con los dedos y se pone boca abajo, manteniéndolo en la parte inferior; entonces se observa la forma del mechón; o el mechón conserva su forma, lo que significa que el mechón se fija muy bien; o el mechón se deforma (bajo el efecto de la gravedad), lo que significa que el mechón no está bien fijado.

Después se evaluó la persistencia con respecto al agua y la propiedad de fijación de los mechones tratados sumergiendo el mechón tratado en agua durante 5 minutos. Entonces, los mechones se secaron manualmente, seguido de un secado bajo una campana. Se observó la rigidez de los dos mechones.

40 Se encontró que el mechón tratado según el Ejemplo 18 antes y después de la inmersión en agua tiene una forma rígida con buena fijación del cabello.

La fijación del cabello del Ejemplo 18 muestra así una buena persistencia con respecto al agua.

El mechón tratado según el Ejemplo 17 tiene una forma rígida antes de la inmersión en el agua, pero pierde su rigidez después de la inmersión en el agua: el mechón es flexible y no tiene fijación.

45 **Ejemplos 19 a 24 Comparativos: Evaluación cosmética de composiciones de maquillaje con aplicación en dos etapas**

Se prepararon la composición de maquillaje (barra de labios) del recubrimiento base que contiene el polímero de los Ejemplos 4 y 5 y composiciones del recubrimiento superior que contienen un compuesto de amina escogido de polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo (Mn = 25000 y 50000), etilendiamina, polieterdiamina y bis-cetearil amodimeticona descritos a continuación.

50

## ES 2 793 375 T3

Las composiciones se aplicaron, y las propiedades cosméticas de la película obtenida se evaluaron como se describió previamente en los Ejemplos 5 a 10.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Ejemplo 19	Ejemplo 20 (invención)	Ejemplo 21 (invención)	Ejemplo 22 (invención)	Ejemplo 23 (invención)	Ejemplo 24 (invención)
Revestimiento base						
Polímero del Ejemplo 4	20 g de MA	20 g de MA	20 g de MA	20 g de MA	20 g de MA	20 g de MA
Pasta pigmentaria que contiene 40% en peso de pigmento en isododecano	5 g con DC Rojo 7	5 g con DC Rojo 7	5 g con DC Rojo 7	5 g con DC Rojo 7	5 g con DC Rojo 7	5 g con DC Rojo 7
Hectorita de disteardimonio (Bentone Gel ISD V de Elementis)	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g
Isododecano	c.s. 100 g	c.s. 100 g	c.s. 100 g	c.s. 100 g	c.s. 100 g	c.s. 100 g
Revestimiento superior						
Polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo (Mn 25000; DMS A-31 de Gelest)		10 g				
Polidimetilsiloxano terminado en 3-aminopropilo (Mn 25000; DMS A-35 de Gelest)			10 g			
Etilendiamina				10 g		
Polieterdiamina (1)					10 g	
Bis-cetearil amodimeticona (2)						10 g
Isododecano		c.s. 100 g				
Evaluación de la película						
Aspecto de la película	Película homogénea	Película homogénea	Película homogénea	Película homogénea	Película homogénea	Película homogénea
Resistencia al aceite de oliva	0	+++	++	++	++	++
No pegajosa	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Resistente a la transferencia	++	+++	+++	+++	+++	+++
(1) Jeffamine® ED-900 Polyetheramine (Huntsman)						
(2) Silsoft® AX (Momentive Performance Materials)						

- 5 Los resultados obtenidos muestran que el depósito resultante de la aplicación del polímero 4, seguido del compuesto de amina (Ejemplos 20 a 24), forma una película homogénea no pegajosa que no se transfiere con el dedo, y que es resistente al aceite, mientras que la única aplicación del polímero 4 (Ejemplo 19) forma un depósito que se transfiere al dedo y tiene poca resistencia al aceite.

De este modo, el aspecto no pegajoso y resistente a la transferencia al contacto con el dedo, y también la resistencia de la película al contacto con el aceite de oliva, se mejoran con la aplicación de la composición de recubrimiento superior que contiene los compuestos de amina ensayados.

5 Las composiciones de los Ejemplos 20 a 24 aplicadas a los labios permiten así obtener un maquillaje no pegajoso, resistente a la transferencia y al aceite, que tiene así una buena persistencia.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento cosmético para tratar materiales queratínicos, que comprende la aplicación secuencial a los materiales queratínicos de una composición cosmética que comprende un polímero acrílico de anhídrido maleico y de un compuesto de poliamina o una composición cosmética que lo contiene,
- 5 pudiéndose obtener dicho polímero acrílico de anhídrido maleico por polimerización de:
- (a) 50% a 90% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 1% a 50% en peso de anhídrido maleico
- (c) 0 a 49% en peso de monómero de (met)acrilato adicional escogido de:
- 10 (i) (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, saturados o insaturados, opcionalmente interrumpidos con uno o más heteroátomos no adyacentes escogidos de O y S o con un grupo NR, siendo R un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, opcionalmente sustituido con un grupo fenilo o furfurilo;
- (ii) (met)acrilatos de cicloalquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> saturados opcionalmente interrumpidos con O o NH;
- portando dicho compuesto de poliamina varios grupos de amina primaria y/o amina secundaria, no siendo el compuesto de poliamina un alcoxisilano.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho polímero acrílico de anhídrido maleico deriva de la polimerización de:
- (a) 50% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 5 % a 30% en peso de anhídrido maleico
- (c) 15% a 30% en peso de dicho monómero de (met)acrilato adicional.
- 20 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho polímero acrílico de anhídrido maleico deriva de la polimerización de:
- (a) 50% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 5% a 25% en peso de anhídrido maleico
- (c) 15% a 30% en peso de dicho monómero de (met)acrilato adicional.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero acrílico de anhídrido maleico deriva de la polimerización de:
- (a) 50% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 5% a 15% en peso de anhídrido maleico
- (c) 15% a 30% en peso de dicho monómero de (met)acrilato adicional.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero acrílico de anhídrido maleico deriva de la polimerización de:
- (a) 60% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 5% a 12% en peso de anhídrido maleico
- (c) 15% a 30% en peso de dicho monómero de (met)acrilato adicional.
- 35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho monómero de (met)acrilato adicional se escoge de (met)acrilatos de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>, y preferiblemente de acrilatos de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho polímero acrílico de anhídrido maleico deriva de la polimerización de:
- (a) 50% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- 40 (b) 5% a 30% en peso de anhídrido maleico
- (c) 15% a 30% en peso de monómero de acrilato de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero acrílico de anhídrido maleico deriva de la polimerización de:

- (a) 50% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 5% a 25% en peso de anhídrido maleico

5 (c) 15% a 30% en peso de monómero de acrilato de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>

y por que deriva preferiblemente de la polimerización de:

- (a) 50% a 80% en peso, con respecto al peso total de monómeros, de (met)acrilato de isobornilo
- (b) 5% a 15% en peso de anhídrido maleico
- (c) 15% a 30% en peso de monómero de acrilato de alquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub>.

10 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero acrílico comprende acrilato de isobornilo, acrilato de 2-etilhexilo y anhídrido maleico.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero acrílico tiene un peso molecular medio ponderal que oscila de 5.000 a 1.000.000 g/mol, preferiblemente que oscila de 10.000 a 500.000 g/mol, preferentemente que oscila de 15.000 a 350.000 g/mol.

15 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto de poliamina comprende de 2 a 20 átomos de carbono.

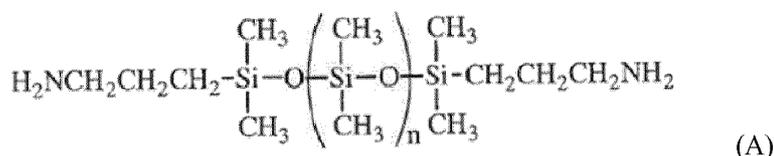
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto de poliamina se escoge de N-metil-1,3-diaminopropano, N-propil-1,3-diaminopropano, N-isopropil-1,3-diaminopropano, N-ciclohexil-1,3-diaminopropano, 2-(3-aminopropilamino)etanol, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, bis(3-aminopropil)amina, metilbis(3-aminopropil)amina, N-(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano, N,N-dimetildipropilentriamina, 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, N,N'-bis(3-aminopropil)-1,3-propanodiamina, etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, lisina, cistamina, xilendiamina, tris(2-aminoetil)amina y espermidina;

preferiblemente de etilendiamina, 1,3-propilendiamina y 1,4-butilendiamina; es preferentemente etilendiamina.

25 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que el compuesto de poliamina se escoge de polímeros a base de amina, especialmente que tienen un peso molecular medio ponderal que oscila de 500 a 1.000.000, preferiblemente que oscila de 500 a 500.000, y preferentemente que oscila de 500 a 100.000.

30 14. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que el compuesto de poliamina se escoge de poli(alquileniminas (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)), y en particular polietileniminas y polipropileniminas, especialmente poli(etileniminas); poli(alilamina); polivinilaminas y sus copolímeros, en particular con vinilamidas; copolímeros de vinilamina/vinilformamida; poliaminoácidos que tienen grupos NH<sub>2</sub>, tal como polilisina; aminodextrano; amino alcohol polivinílico, copolímeros basados en acrilamidopropilamina; quitosanos;

polidimetilsiloxanos que comprenden grupos de amina primaria en el extremo de la cadena o en las cadenas laterales, por ejemplo grupos laterales o terminales de aminopropilo, por ejemplo los de fórmula (A) o (B) o (C):



35



- x e y son números enteros que oscilan de 1 a 5.000; preferiblemente, x oscila de 10 a 2.000, y especialmente de 100 a 1.000; preferiblemente, y oscila de 1 a 100;

preferentemente, para la amodimeticona de fórmula (K):

- x oscila de 10 a 2.000, y especialmente de 100 a 1.000;

5 - y oscila de 1 a 100;

- A comprende de 3 a 6 átomos de carbono, y en particular 4 átomos de carbono; preferiblemente, A está ramificado; preferentemente, A se escoge de los radicales divalentes:  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ ; y

10 - R1 y R2, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un radical lineal saturado que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 24 átomos de carbono, y especialmente de 12 a 20 átomos de carbono, por ejemplo un grupo dodecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo o eicosilo; ventajosamente, R1 y R2 representan una mezcla de radicales hexadecilo (cetilo) y octadecilo (estearilo) (mezcla también conocida como cetearilo);

preferiblemente, la amodimeticona de fórmula (K) es bis-cetearil amodimeticona;

15 polieterdiaminas, y especialmente polietilenglicol y/o polipropilenglicol  $\alpha,\omega$ -diaminas; politetrahidrofurano (o politetrametilenglicol)  $\alpha,\omega$ -diaminas, y polibutadieno  $\alpha,\omega$ -diaminas;

dendrimeros de poliamidoamina que tienen funciones terminales de amina;

poli(met)acrilatos o poli(met)acrilamidas que tienen funciones secundarias de amina primaria o secundaria, tales como poli(3-aminopropil)metacrilamida o polimetacrilato de (2-aminoetilo);

20 preferiblemente polidimetilsiloxanos que comprenden grupos de amina primaria en el extremo de la cadena o en cadenas laterales; amodimeticonas de fórmula (K); polietilenglicol y/o polipropilenglicol  $\alpha,\omega$ -diaminas; etilendiamina, 1,3-propilendiamina y 1,4-butilendiamina;

preferentemente, polidimetilsiloxanos que comprenden grupos terminales de aminopropilo en el extremo de la cadena, bis-cetearil amodimeticona, copolímeros de polietilenglicol/polipropilenglicol  $\alpha,\omega$ -diamina que comprenden de 2 a 50 unidades derivadas de óxido de etileno y de 1 a 10 unidades derivadas de óxido de propileno.

25 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto de poliamina se usa en una relación molar del grupo amina del compuesto de poliamina/ grupo anhídrido maleico del polímero acrílico que oscila de 0,01 a 10, preferiblemente que oscila de 0,1 a 5, preferentemente que oscila de 0,1 a 2, y más preferentemente que oscila de 0,1 a 1.

30 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero acrílico está presente en un contenido que oscila de 0,1% a 40% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferiblemente de 0,5% a 35% en peso de material activo, preferentemente que oscila de 1% a 30% en peso, y más preferentemente que oscila de 10% a 30% en peso.

35 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición comprende un aceite hidrocarbonado, preferiblemente un aceite hidrocarbonado apolar que contiene de 8 a 14 átomos de carbono, preferentemente isododecano.

18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que la composición que comprende el polímero acrílico de anhídrido maleico se aplica primero a los materiales queratínicos, y luego se aplica el compuesto de poliamina o una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable.

40 19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que el compuesto de amina, o una composición que lo contiene y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, se aplica primero a los materiales queratínicos, y luego se aplica la composición que comprende el polímero acrílico de anhídrido maleico.

20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se realiza sobre la piel, los labios, las pestañas, el cabello o las uñas.

45 21. Kit que comprende una primera composición que comprende un polímero acrílico de anhídrido maleico como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, y una segunda composición que comprende un compuesto de poliamina como se define en una de las reivindicaciones 1 y 11 a 14 y que comprende un medio fisiológicamente aceptable, estando cada una de las composiciones primera y segunda envasadas en un conjunto de envasado separado.

22. Polímero que se puede obtener haciendo reaccionar un polímero acrílico de anhídrido maleico definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 con un compuesto de poliamina como se define en una de las reivindicaciones 1 y 11 a 14.