(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 276 253**

(51) Int. Cl.:
A61K 8/84 (2006.01)
A61K 8/90 (2006.01)
A61Q 5/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **04292890 .3**
(86) Fecha de presentación : **06.12.2004**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1541118**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2005**

(54) Título: **Composición cosmética capilar que contiene un nano-objeto de forma alargada de polímero sintético reticulado, procedimiento que utiliza esta composición y utilizaciones.**

(30) Prioridad: **11.12.2003 FR 03 14541**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

(73) Titular/es: **L'ORÉAL**
14, rue Royale
75008 Paris, FR

(72) Inventor/es: **Mathonneau, Estelle;**
Rollat, Isabelle y
Mougin, Nathalie

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Composición cosmética capilar que contiene un nano-objeto de forma alargada de polímero sintético reticulado, procedimiento que utiliza esta composición y utilizaciones.

La presente invención tiene por objetivo una composición cosmética para el tratamiento cosmético de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, que comprende en un medio cosméticamente aceptable, al menos un nanoobjeto de forma alargada de polímero sintético reticulado, también tiene por objetivo los procedimientos de tratamiento cosmético de las fibras queratínicas que utilizan esta composición para dar volumen al peinado, y las utilizaciones de esta composición cosmética capilar para dar volumen al peinado.

Los productos de peluquería destinados a mejorar el volumen del peinado más utilizados en el mercado son a base de polímeros filmógenos. En la aplicación, estos productos permiten la mayoría de las veces obtener el efecto buscado, sin embargo el efecto obtenido se difumina rápidamente y desaparece totalmente con el primer lavado. Estos productos presentan también el inconveniente de alterar los cabellos y de darles un tacto cargado.

Otra técnica para mejorar el volumen del peinado consiste en efectuar un tratamiento de peinado permanente de las fibras queratínicas, estas permanentes consisten en aplicar sobre las fibras queratínicas un agente reductor, someterlas a una tensión mecánica generalmente por medio de rulos y después aplicar un agente oxidante. Esta técnica permite mejorar de forma duradera el volumen del peinado pero presenta los inconvenientes de modificar la forma del peinado y el nivel del rizado, y también de degradar la fibra queratínica.

De manera sorprendente y ventajosa, la firma solicitante ha descubierto que la utilización de nanoobjetos de forma alargada de polímero sintético reticulado en una composición cosmética permite aumentar el volumen del peinado de forma duradera.

Así la presente invención se refiere a una composición cosmética para el tratamiento cosmético de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, que comprende en un medio cosméticamente aceptable, al menos un nanoobjeto de forma alargada de polímero sintético reticulado y al menos un aditivo cosmético elegido en el grupo formado por agentes oxidantes, reductores, polímeros fijadores bajo forma soluble, dispersada, micro-dispersada, polímeros espesantes, agentes tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros, agentes acondicionantes, agentes suavizantes, agentes hidratantes, agentes emolientes, agentes antiespuma, cerámidas y pseudo-cerámidas, vitaminas y pro-vitaminas como el pantenol, cuerpos grasos no siliconados como aceites vegetales, animales, minerales y sintéticos, siliconas volátiles o no, lineales o ramificadas, organomodificadas o no, filtros solares hidrosolubles y liposolubles, siliconados o no siliconados, pigmentos minerales y orgánicos, coloreados o no coloreados, colorantes permanentes o temporales, cargas minerales, arcillas, minerales, coloidales, agentes nacarados y opacificantes, proteínas, agentes secuestrantes, agentes plastificantes, agentes acidificantes, agentes alcalinizantes, hidroxiácidos, agentes de penetración, perfumes, agentes conservantes y agentes anticorrosión.

Nanotubos de polímero sintético son ya conocidos en la técnica anterior, en particular los artículos S. Stewart *et al*. "Block Copolymer Nanotubes" Angew. Chem. Int. Ed, vol. 39, nº 2, 2000, páginas 340-344 y Jose Raze *et al*. "Self-Assembled Organometallic Block Copolymer Nanotubes", Angew. Chem. Int. Ed, vol 39, nº 21, 2000, páginas 3862-3865 que se refieren a la síntesis de nanotubos de polímero sintético en disolventes clásicos; estos documentos no mencionan sin embargo una utilización de estos nanotubos con aditivos cosméticos en el campo cosmético capilar.

Además la solicitud de patente EP 1371354 publica otro procedimiento destinado a dar volumen a los cabellos, este procedimiento utiliza composiciones cosméticas que comprenden nanotubos constituidos de al menos un elemento que pertenece a los grupos II_A, III_A, IV_A, V_A, VIII, I_B, II_B, III_B, VI_B, VII_B.

La composición según la invención presenta una buena afinidad por las fibras queratínicas. Esta composición permite una mejora sensible del volumen del peinado que puede ser resistente a uno o varios lavados.

Además, de por su naturaleza, las composiciones según la presente invención no contienen agentes degradantes para las fibras queratínicas. Las fibras queratínicas no son, en consecuencia, alteradas por las aplicaciones repetidas de las composiciones según la invención, y su tacto no está modificado.

Estas composiciones poseen igualmente buenas propiedades cosméticas en términos de suavidad y ligereza del peinado.

Otros objetivos, características, aspectos y ventajas de la invención aparecerán aún más claramente con la lectura de la descripción y de los ejemplos que siguen.

Por "nanoobjeto de forma alargada de polímero reticulado" en el sentido de la presente solicitud, se entiende cualquier objeto tridimensional constituido de uno o varios polímeros reticulados cuya dimensión según uno de los ejes (longitud) es estrictamente superior a las dimensiones según los dos otros ejes (sección).

Estos nanoobjetos de forma alargada de polímero reticulado son especialmente nanotubos que presentan una sección circular, elíptica o hexagonal de diámetros externos o de ejes de preferencia comprendidos entre 0,1 y 200 nm, o también de hélices de diámetro externo de preferencia comprendido entre 0,1 y 200 nm.

La longitud de estos nanoobjetos de forma alargada de polímero reticulado está de preferencia comprendida entre 10 nm y 10 μm.

La relación entre la longitud y la sección del nanoobjeto es estrictamente superior a 1, de preferencia superior a 2 y de manera aún más preferida superior a 3, siendo esta relación de preferencia inferior a 100000.

El polímero utilizado para obtener el nanoobjeto es un polímero sintético.

Por "polímero sintético" en el sentido de la presente solicitud, se entiende un polímero obtenido por síntesis química o electroquímica (polimerización de radicales, policondensación, polimerización por apertura de ciclo, polimerización por metátesis). La reticulación puede hacerse por vía química o bajo la acción de la radiación fotoquímica como por ejemplo bajo la acción de los UV o de la temperatura.

Este polímero puede ser un homopolímero o un copolímero.

Convienen muy particularmente a la invención, los homopolímeros o copolímeros que derivan de la polimerización de radicales de monómeros que comprenden restos etilénicos, vinílicos, alílicos, (met)acrilatos y/o (met)acrilamidas y derivados.

Así convienen copolímeros vinílicos/(met)acrilatos, vinílicos/(met)acrilamidas, vinílicos/(met)acrilatos/(met)acrilamidas, olefínicos/vinílicos y (met)acrilatos/(met)acrilamidas.

- A título ilustrativo de estos polímeros, se pueden citar más particularmente homopolímeros o copolímeros a base de acetato de vinilo, de estireno, de vinilpirrolidon, de vinilcaprolactama, de (met)acrilato de estearilo, de (met)acrilato de laurilo, de laurato de vinilo, de (met)acrilato de butilo, de (met)acrilato de etilhexilo,
- de ácido crotónico, de ácido(met)acrílico, de estireno sulfonato de sodio, de dimetildialilamina, de vinilpiridina, de (met)acrilato de dimetilaminoetilo, de dimetil-aminopropil(met)acrilamida y sus sales.

Puede tratarse igualmente de:

- policondensantes de poliuretano y/o poliureados, de poliésteres alifáticos, poliamidas alifáticas o de sus copolímeros, como por ejemplo poliuretano/urea y poliéster/amida,
- polímeros obtenidos por aperturas de ciclos, como poliéteres de tipo polióxido de etileno, polióxido de propileno, polilactidos y sus copolímeros polióxido de etileno/polióxido de propileno; poliésteres como policaprolactona; polioxazolinas tales como poli(2-metiloxazolina) o poli(2-etiloxazolina),
- (co)polímeros de siloxano, por ejemplo polidimetilsiloxano (PDMS), polimetilfenilsiloxano,
- polímeros obtenidos por metátesis como poli(norborneno), o sus copolímeros y,
- polímeros obtenidos por polimerización catiónica tales como polivinilal-quiléteres tales como polivinilmetiléteres,
- o copolímeros de estos diferentes tipos de polímeros como por ejemplo polisiloxano/polióxido de etileno.

Estos polímeros pueden, llegado el caso, ser funcionalizados de manera que les den un carácter soluble o dispersable en agua y/o etanol, o en aceites carbonados, ésteres, fluorados y siliconas.

Ventajosamente, el homopolímero se elige en el grupo formado por polipirrol, polianilina, polietilendioxitiofeno, polimetilmetacrilato, politetrafluoretileno, poli-L-lactido/paladioacetato, poli(p-xileno), [2.2]paraciclofano polimerizado, 1,4-quinodimetano polimerizado, poliestireno, polipropileno, poli-(p-fenilen benzo-bis-oxazol) y poliarilenetinileno.

Ventajosamente, el copolímero se elige en el grupo formado por poliestireno-*b*-poli(2-cinamoiletilmetacrilato) (PS-*b*-PCEMA), poliácido-acrilato-*b*-poli(2-cinamoiletilmetacrilato) (PAA-*b*-PCEMA), polibutilacrilato-*b*-poli(2-cinamoiletilmetacrilato) (PBtA-*b*-PCEMA), poliimina-*b*-poli(2-cinamoil-etilmetacrilato) (PI-b-PCEMA).

La lista que sigue se da a título indicativo, presenta ejemplos de nanoobjetos de polímero sintético conocidos en la técnica anterior y que pueden utilizarse en las composiciones según la presente invención. Esta lista no debe en ningún caso interpretarse como una limitación de la invención.

En la lista que sigue los nanoobjetos de polímero están reagrupados en función del procedimiento de síntesis utilizado para obtenerlos.

Las cinco primeras técnicas presentadas a continuación pueden utilizarse para preparar nanoobjetos de homopolímero o de copolímero.

a) *Por polimerización en los poros de una membrana*

Este modo de síntesis permite obtener nanoobjetos huecos o llenos. Según esta técnica la forma se fija por la reticulación.

Esta técnica ha permitido la obtención de nanotubos de polipirrol (J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.,* **98** (1998) 113; S. Demoustier-Champagne, J. Duchet, R. Legras, *Synth. Met.,* **101** (1999) 20; VP. Menon, J. Lei, C.R. Martin, *Chem. Matr.,* **8** (1996) 2382), de polianilina (Z. Cai, J. Lei, W. Liang, V. Menon, C. R. Martin, *Chemical Materials*, **3**, (1991) 960; J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synthetic Metals,* **98** (1998) 113), de polietilen dioxitiofeno (J. L. Duval, P. Rétho, G. Louarn, C. Godon, C. Marhic, S. Demoustier-Champagne, S. Garreau, *Matériaux,* (2000)).

Los procedimientos de síntesis de nanoobjetos están descritos en las referencias bibliográficas citadas en la presente solicitud.

Estas síntesis se realizan por una polimerización por oxidación bien sea por vía electroquímica, bien sea utilizando un agente oxidante (vía química) sobre diferentes tipos de membranas ("Template synthesis on track-etched membranes"). Este modo de síntesis está descrito en los documentos siguientes: S. Demoustier-Champagne, E.Ferain, R. Legners, C. Jérôme, R. Jérôme, *Eur. Polym. J.*, **34** (1998) 1767; S. Demoustier-Champagne, P-Y Staveux, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 829; C. R. Martin, Science, **266** (1994) 1961-1966.

El procedimiento de síntesis más utilizado es el procedimiento por vía electroquímica en los poros de una membrana de policarbonato recubierta de oro (ánodo). Controlando el tiempo de polimerización, se pueden obtener tubos con pared fina o espesa.

La membrana se sumerge en una disolución que comprende el monómero y $LiClO_4$, la membrana recubierta de oro y el electrodo de referencia se ponen bajo tensión para realizar la polimerización. Todos los monómeros que pueden polimerizar por vía oxidante y que presentan al menos una función solubilizante pueden utilizarse. Por "función solubilizante", se entiende que el monómero comprende una función que lo hace soluble en el medio de polimerización.

El tamaño (longitud, diámetro, espesor) de los nanoobjetos depende del tamaño de los poros de la membrana utilizada, del monómero y del tiempo de polimerización. R. V. Parthasarathy, C. R. Martin, *Chem, Mater.,* 6 (1994) 1627 han mostrado que con el polipirrol se forma rápidamente un tubo grueso, con polianilina, la polimerización es más lenta y conduce a la formación de tubos finos.

Según esta técnica, una vez el nanoobjeto formado, la membrana se elimina por disolución en un disolvente tal como el diclorometano mezclado con un tensioactivo como el dodecilsulfato. La mezcla se somete a continuación a ultrasonidos durante una hora para obtener una eliminación completa del policarbonato.

El tipo de membrana utilizada no es crítica, debe sin embargo poder disolverse en un disolvente apropiado.

Una variante consiste en la técnica del "melt weeting of macroporous templates" descrita en los documentos siguientes: M. Steinhart, J. Wendorff, de Philips Université de Marburg, R. Wehrspohn, U. M. Gösele de Max PLank Institute de Wehrspohn y U. Gösele de Max Plank Institute of Microstructure Physics, *Science* (296), 1997 (2002); S. Demoustier-Champgane, J. Duchet, R. Legras, *Synthetic Metals*, 101 (1-3), (1999) 20-21.

Esta variante ha permitido la obtención de nanoobjetos de politetrafluoretileno (PTFE), polimetilmetacrilato (PMMA), poli-L-láctido/paladioacetato. La membrana utilizada presenta un tamaño de poros muy pequeño, esta membrana es generalmente de alúmina, silicona oxidada o de vidrio. Los poros de esta membrana están impregnados por un líquido que contiene el polímero, una vez el nanoobjeto formado, la membrana se disuelve en una disolución de KOH.

b) *Por polimerización alrededor de un soporte*

Esta técnica permite obtener nanoobjetos generalmente huecos, según esta técnica la forma se fija por la reticulación.

Según este modo de síntesis, el monómero utilizado para la polimerización debe tener al menos una función que permite la polimerización y de preferencia una función que favorece la interacción de dicho monómero con el soporte por enlaces de Van der Waals, enlaces hidrógeno, enlaces iónicos, enlaces covalentes, enlaces π-π...

El tamaño (longitud, diámetro, espesor) de los nanoobjetos depende del soporte (sección, longitud), del monómero que constituye el nanoobjeto, de la cantidad de monómero, y del tiempo de polimerización.

Los soportes son de forma alargada, se eligen generalmente entre:

- nanofibrillas naturales de cualquier tipo: celulosa, proteína, seda...
- nanofibrillas sintéticas (poliamida por ejemplo)
- nanotubos de carbono funcionalizado (J. Chen, *Science,* 282 (1998) 95-98) o no (por grupos carboxílicos, funciones hidrófobas, amidas grasas de formula CONH-4-$C_6H_4(CH_2)_{13}CH_3$ por ejemplo)
- nanotubos de tipo $B_xC_yN_z$ (Z. Weng-Sieh, *Physical Review B*, 16 (1995) 11229-32; E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, *Physical Review Letter*, 80 (20) (1998) 4502-05)

Las utilizaciones de fibras como soporte de síntesis "fiber template support" han sido presentadas en los documentos siguientes: H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J. Wendorff, A. Greiner, *Macromolecule*, 35 (7), (2002) 2429-31; H. Dong, W. E. Jr. Jones, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 87 (2002) 273-4.

Poliamidas 4/6 de algunas decenas de nanómetros de diámetro (obtenidas por electro extrusión rotacional de una disolución de PA/HCOOH con 8% en presencia de piridina), fibras de poli(L-lactido) con un diámetro un poco más importante (obtenidas por electro extrusión rotacional de una disolución de PLA (1,5%)/ H_2Cl_2 en presencia de $Pd(OAc)_2$ han servido de soporte para la obtención de nanotubos de polímeros tales como poli(p-xileno), [2.2]paraciclofano (dímero) y 1,4-quinodimetano (monómero). Los soportes se eliminan por extracción con disolvente.

Los documentos S. Kumar, T. D. Dang, F. E. Arnold, A. R. Bhattacharyya, B. G. Min, X. Zhang, R. A. Vaia, C. Park, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, S. Ramesh, P. A. Willis, *Macromolecules,* **35** (2002) 9039-43; R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, Y. Chen, J. Chen, R. C. Haddon, *Appl. Phys. Lett*., **75** (1999) 1329; D.Quin, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, *Appl. Phys. Lett*., **76** (2000) 20; R. Haggenmueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fischer, K. L. Winey, *Chem. Phys. Lett.,* **330** (2000) 219; S. Kumar, H. Doshi, M. Srinivasrao, J. O. Park, D. Aschiraldi, *Polymer*, **43** (2002) 1701 describen síntesis de nanoobjetos por polimerización alrededor de un nanotubo de carbono.

c) *Por polimerización alrededor de una forma obtenida por un tensioactivo*

Esta técnica permite obtener tubos generalmente huecos, según esta técnica la forma se fija por la reticulación.

El tamaño (longitud, diámetro, espesor) de los nanotubos depende del tensioactivo, del monómero que constituye el nanotubo, de la cantidad de monómero, y del tiempo de polimerización.

Esta técnica ha permitido la obtención de nanotubos de polipirrol. (J. Jang, H. Yonn, *Chem. Comm.,* (2003) 720-21), utiliza una emulsión inversa en un disolvente apolar. El tensioactivo utilizado para esta realización es bis(2.-etilhexil)sulfosuccinato de sodio en el hexano, este tensioactivo forma una estructura micelar invertida con grupos hidrófilos en el interior de la estructura micelar. El polipirrol se polimeriza en el exterior del tubo. Una extracción con disolvente del tensioactivo permite obtener tubos de polipirrol.

d) *Por paso de una disolución de polímeros en los poros de una membrana*

Esta técnica permite obtener tubos generalmente llenos, según esta técnica la forma no esta fijada ya que puede ser alterada por la adición de un disolvente o de un aditivo.

El tamaño (longitud, diámetro, espesor) de los nanotubos depende del tamaño de los poros de la membrana, y del o de los polímeros que constituyen el nanotubo.

El monómero utilizado para la polimerización debe tener grupos funcionales que favorecen el autoensamblaje (por enlaces π-π, enlaces hidrógeno, por interacción ácido-base, por interacción dipolo-dipolo...).

Esta técnica utilizada en el documento J. N. Wilson, C. G. Bangcuyo, B. Erdogan, M. L. Myrick, U. H. F. Bunz, *Macromolecules,* **36** (2003) 1426-28. Nanotubos de poliarilenetinilenos se obtienen haciendo pasar flujos de polímeros a través de membranas porosas. Las propiedades de autoensamblaje de los poliarilenetinilenos se utilizan para formar nanotubos en los poros de las membranas. Estos nanotubos no presentan una forma fijada.

e) *Síntesis de nanoobjetos de copolímeros bloques*

Los nanotubos de copolímeros bloques pueden obtenerse por asociaciones físicas de dicho copolímero bloque en un disolvente o una mezcla de disolventes, teniendo el disolvente la particularidad de poseer una afinidad preferente por uno de los bloques del copolímero. Esta separación de fase se rige en particular por la presencia de grupo solubilizante sobre este bloque. Con relación a los otros procedimientos de síntesis presentados, la formación de los nanotubos pasa por una etapa de reticulación de uno de los bloques que permite fijar la forma del nanotubo y de dar una forma y una estructura estables sea cual sea el medio en el cual los nanotubos de polímero se integran.

El polímero utilizado para realizar nanotubos por esta vía de síntesis pueden ser un dibloque AB o un tribloque ABA, BAB o ABC. Al menos uno de los bloques A, B ó C debe poder ser reticulado. El bloque reticulado puede ser el que forma el corazón del nanotubo o la envoltura del nanotubo. Los monómeros utilizados para formar el bloque reticulado se eligen entre los que tienen grupos funcionales de reticulación de tipo X o de tipo Y. Siendo los enlaces formados de tipo X-X, Y-Y ó X-Y. Los grupos funcionales X se eligen entre la lista siguiente: XHn con X = O, N, S, COO y n = 1 ó 2, especialmente alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Los grupos funcionales Y se eligen por ejemplo entre las funciones:

- Epoxido
- Aziridina
- doble enlace activado o no tales como etilenos y derivados como por ejemplo butadieno, isopreno, ésteres acrílicos o metacrílicos, ésteres vinílicos, éteres vinílicos, ésteres cinámicos, estirenos y derivados, ésteres crotónicos y maléicos, anhídridos, cloruros de ácidos insaturados, ácido crotónico y ácido cinámico
- Aldehídos
- Acetales, hemiacetales
- Aminales, hemiaminales
- Cetonas, alfa-hidroxicetonas, alfa-halocetonas
- Lactonas, tiolactonas
- Isocianato
- Tiocianato
- Iminas
- Imidas en particular succimida y glutimida
- N-hidroxisuccinimida ésteres
- Imidatos
- Tiosulfato
- Oxazina y oxazolina
- Oxazinenio y oxazolinio
- Halogenuros de alquilo de C_1 a C_{30} o de arilo y aralquilo de C_6 a C_{30} de fórmula RX con X = I, Br, Cl
- Halogenuros de ciclo insaturado, carbonado o heterociclo, especialmente clorotriazina, cloropirimidina, cloroquiinoxalina y clorobenzotriazol.
- Halogenuro de sulfonilo: RSO_2Cl o F, siendo R un alquilo de C_1 a C_{30}.

La reticulación puede efectuarse por medio de un compuesto intermediario que comprende más de dos funciones de tipo Y ó X.

El tamaño (longitud, diámetro, espesor) de los nanotubos depende de la elección de los bloques, del tamaño de los bloques, de la proporción de los bloques y de la elección de los disolventes.

Los grupos solubilizantes se eligen de preferencia en el grupo formado por:

- un radical carboxílico (-COOH), carboxilato ($-COO^-M^+$, representando M un metal alcalino como sodio, potasio, un metal alcalinotérreo, una amina orgánica tal como una amina primaria, secundaria o terciaria, una alcanolamina y un ácido aminado),
- un radical sulfónico ($-SO_3H$), sulfonato ($-SO_3^-M^+$, teniendo M la misma definición que anteriormente),
- un radical amina primaria, secundaria, terciaria,

- un radical amonio cuaternario tal como -$NR'_3{}^+$ Z^- con Z = Br, Cl, alquil: (C_1-C_4)-OSO_3 y R' alquilos idénticos o no, lineales o ramificados con C_1 a C_{20} o forman un heterociclo con nitrógeno para dos de entre ellos,

- un radical hidroxilo,

- un radical polióxido de alquino de C_2-C_3.

Las funciones ácidos carboxílicos o sulfónicos pueden o no ser neutralizadas con una base, tal como hidróxido de sodio, 2-amino 2-metil propanol, trietilamina o también tributilamina.

Los radicales aminas pueden o no estar neutralizados con un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico, o con un ácido orgánico, tal como los ácidos acético o láctico, por ejemplo.

Además, hay que señalar que los llamados radicales solubilizantes pueden estar relacionados con el ciclo por intermedio de un grupo espaciador tal como por ejemplo un radical -R", -OR", -OCOR" -o también -COOR"- con R" que representa un radical alquilo, lineal o ramificado de C_1 a C_{20} que comprende eventualmente uno o varios heteroátomos, tales como oxígeno por ejemplo.

Según un modo de realización particular de la invención, el polímero utilizado comprende al menos un grupo solubilizante por unidad repetitiva (monómero).

Ejemplos de tales nanotubos están descritos en G. Liu, *Handbook of Nanostructured Materials and Technology*, (2000) p 475-500: poli (2-cinamoiletilmetacrilato) (PCEMA): PS-*b*-PCEMA (poliestireno-*b*-poli (2-cinamoiletilmetacrilato)), PAA-*b*-PCEMA (poliácido-acrilato-*b*-poli(2-cinamoiletilmetacrilato)), PBtA-*b*-PCEMA (polibutilacrilato-*b*-poli (2-cinamoiletilmetacrilato)), PI-*b*-PCEMA (poliimina-*b*-poli (2-cinamoiletilmetacrilato)). Otros ejemplos preferidos son los copolímeros bloques en los cuales una secuencia es un polimetilacrilato de dimetil-amino-etilo, ó PAA, o un poliácido metacrílico, o POE, o silicona, como por ejemplo polimetilacrilato de dimetil-amino-etilo-*b*-cinamoil, PAA-*b*-poli(cinamoilcoacrilato de butilo o co estireno o cometacrilato de metilo)silicona-*b*-cinamoil, PS-*b*-(poliCEMAcoHEMA).

La forma y el tamaño de los tubos depende de la elección de los monómeros en los bloques y de la proporción de los bloques en el polímero bloque. Se puede obtener tubos huecos o llenos según la elección de los polímeros y de los disolventes.

Según la técnica utilizada, el nanoobjeto puede estar lleno o hueco.

En el caso de un nanoobjeto hueco, puede estar cerrado en sus extremos o abierto, además puede contener uno o varios compuestos de relleno que pueden elegirse entre los gases, los líquidos o los sólidos, siendo diferentes estos compuestos de relleno del polímero que constituye el nanoobjeto.

Los nanoobjetos pueden absorber o adsorber en el interior o en el exterior de su pared una o varias moléculas tales como por ejemplo polímeros lineales o ramificados, fullerenos dopados o no, nanotubos de carbono, o también aditivos cosméticos cuyo tamaño sea compatible con los nanoobjetos.

La superficie externa de los nanoobjetos igualmente puede estar funcionalizada para mejorar la afinidad de los nanoobjetos con la fibra queratínica o con el medio.

Por "superficie funcionalizada" en el sentido de la presente solicitud, se entiende que la superficie externa está modificada por la presencia de grupos funcionales que pueden interaccionar físicamente o químicamente entre ellos, con la fibra o también con el medio en el cual los nanoobjetos están colocados.

El aumento de la afinidad de los nanotubos por la fibra queratínica se hace especialmente por medio de grupos que poseen una cierta reactividad sobre los ácidos aminados que constituyen la materia queratínica. De preferencia, el o los grupos funcionales susceptibles de crear uno o varios enlaces químicos covalentes con la fibra queratínica se eligen entre los grupos susceptibles de reaccionar con los tioles, disulfuros, ácidos carboxílicos, alcoholes y aminas.

De preferencia, la composición cosmética según la presente invención comprende de 0,00001 a 30% en peso y de manera preferida de 0,001 a 10% en peso de nanoobjetos de forma alargada de polímero reticulado, con relación al peso total de la composición.

La composición cosmética según la presente invención puede comprender uno o varios nanoobjetos de forma alargada es decir que puede comprender nanoobjetos todos constituidos del mismo polímero o constituidos de polímeros diferentes.

El medio cosméticamente aceptable está generalmente constituido por agua o por uno o varios disolventes orgánicos o por una mezcla de agua y de uno o varios disolventes orgánicos.

El o los disolventes orgánicos pueden elegirse entre los disolventes siguientes: alcoholes de C_1-C_4 tales como etanol e isopropanol, alcanos de C_5-C_{10}, cetonas tales como acetona y metiletilcetona, éteres tales como dimetoxietano y dietoxietano, ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, alcoholes grasos, polioles modificados o no tales como glicerol, siliconas volátiles o no, aceites minerales, orgánicos o vegetales, ceras, ácidos grasos y sus mezclas.

El medio cosméticamente aceptable puede presentarse bajo forma emulsionada, los nanoobjetos pueden también estar encapsulados.

La composición cosmética según la invención puede además contener al menos un aditivo cosmético.

Por "aditivo cosmético" en el sentido de la presente solicitud se entiende, agentes oxidantes, reductores, polímeros que fijan bajo forma soluble, dispersada, microdispersada, polímeros espesantes, agentes tensioactivos no-iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros, agentes acondicionantes, agentes suavizantes, agentes hidratantes, agentes emolientes, agentes antiespuma, cerámidas y pseudocerámidas, vitaminas y provitaminas como pantenol, cuerpos grasos no siliconados tales como aceites vegetales, animales, minerales y sintéticos, siliconas volátiles o no, lineales o ramificadas, organomodificadas o no, filtros solares hidrosolubles y liposolubles, siliconados o no siliconados, pigmentos minerales y orgánicos, coloreados o no coloreados, colorantes permanentes o temporales, cargas minerales, arcillas, minerales, coloidales, agentes nacarados y opacificantes, proteínas, agentes secuestrantes, agentes plastificantes, agentes solubilizantes, agentes acidificantes, agentes alcalinizantes, hidroxiácidos, agentes de penetración, perfumes, agentes solubilizantes del perfume (peptizantes), agentes conservantes y agentes anticorrosión.

Estos aditivos están presentes en la composición cosmética según la invención en una cantidad que va de 0 a 20% en peso con relación al peso total de la composición cosmética.

El experto vigilará para elegir los eventuales aditivos y su cantidad de manera que no dañen las propiedades de las composiciones de la presente invención.

La composición según la invención puede presentarse bajo la forma de una loción, de un spray, de una espuma, de un champú y de un suavizante.

La composición según la invención puede presentarse igualmente bajo forma de laca, se aplica entonces por medio de un gas propulsor. Este gas propulsor está constituido por los gases comprimidos o licuados habitualmente empleados para la preparación de composiciones aerosoles.

Un segundo objetivo de la invención es un procedimiento de tratamiento cosmético para dar volumen al peinado tal como se aplica sobre las fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, la composición según la presente invención.

Un tercer objetivo de la invención es una utilización sobre las fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como los cabellos de la composición cosmética según la presente invención para dar volumen al peinado.

La composición puede aplicarse sobre cabellos secos (producto sin aclarado), o sobre cabellos mojados (producto con aclarado). En este último caso el tiempo de aplicación sobre los cabellos antes del aclarado es de algunos segundos a algunos minutos generalmente entre 5 segundos y 20 minutos.

Las fibras queratínicas igualmente pueden calentarse antes, después o durante la aplicación de la composición según la presente invención.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1

Síntesis de nanotubos de poliacrilato de terctiobutilo (PATB)-b-PCEMA

El acrilato de terctiobutilo se polimerizó a -78ºC en tetrahidrofurano (THF) con sec-butil litio como iniciador. A continuación, se añadió 1,1-difenil etileno (DPE) y cloruro de litio (3 equivalentes en moles de sec-butil litio). El DPE reaccionó con el anión poliacrilato de terctiobutilo para formar un anión PATB-DPE. El otro bloque se preparó realizando la polimerización de trimetilsiloxietil metacrilato (HEMA-TMS) con el anión PATB-DEP. Los grupos trimetilsililos se eliminaron por hidrólisis en presencia de THF/metanol. Se obtuvo así un dibloque PATB-bloque-poli (2-hidroxiletil metacrilato (PATB-*b*-PHEMA). Por reacción de cloruro de cinamoil en presencia de piridina se obtuvo el dibloque PATB-*b*-PCEMA. La última etapa consistió en una hidrólisis en una mezcla agua/ácido trifluoracético. El dibloque PATB-*b*-PCEMA tiene una fracción de PCEMA igual a 24% en peso del polímero. La disolución se colocó en un vaso de precipitados de fondo ancho. Al final de cuatro días se obtuvo una película que se secó a continuación durante tres días a 65ºC y durante tres días a 105ºC. La película se irradió a continuación bajo una lámpara de mercurio (500 W) (filtro de 310 nm). La película así obtenida se disolvió a continuación en agua. Los nanotubos obtenidos tuvieron un diámetro de 50 nm y una longitud de 20 μm.

Un gramo de la composición 1 según la presente invención que comprendía nanotubos de PATB-*b*-PCEMA (24% de PCEMA) se aplicó sobre 2,5 g de cabellos europeos.

Composición 1

Ciclopentasiloxano	10,0%
Aceite de ricino hidrogenado oxietilenado (70 E)	10,0%
Dimeticon copoliol	0,5%
Propilen glicol	2,5%
Cloruro de behentrimonio	1,2%
Nanotubos de PATB-*b*-PCEMA	0,01%
Agua	75,79%

Después de algunos minutos de reposo, los cabellos se aclararon con agua, después se peinaron con secador.

La composición 1 permite un aumento neto del volumen de la cabellera que dura varios días.

Ejemplo 2

Síntesis de nanotubos de politiofeno

Se disolvieron 9 g de bis(etilhexil)sulfosuccianato de sodio (AOT) en 40 ml de hexano a temperatura ambiente. El AOT formó una micela inversa. Se añadió 1 ml de una disolución acuosa 9 M de $FeCl_3$ a la mezcla AOT/hexano. El $FeCl_3$ permite formar micelas de forma de tallos (permite disminuir la concentración crítica micelar secundaria (CMCII) y aumentar la fuerza iónica del disolvente. El grupo aniónico polar de AOT extrae el catión metálico de la fase acuosa. Se añadieron 0,5 g de monómero de tiofeno en el disolvente. El monómero de tiofeno polimerizó sobre la cara externa de las micelas durante tres horas. Se eliminó el tensioactivo añadiendo disolvente (etanol) y dejando precipitar la disolución durante dos horas.

Un gramo de la composición 2 según la presente invención que comprendía nanotubos de politiofeno se aplicó sobre 2,5 g de cabellos europeos.

Composición 2

Ciclopentasiloxano	10,0%
Aceite de ricino hidrogenado oxietilenado (70 E)	10,0%
Dimeticon copoliol	0,5%
Propilen glicol	2,5%
Cloruro de behentrimonio	1,2%
Nanotubos de politiofeno	0,01%
Agua	75,79%

Después de algunos minutos de reposo, los cabellos se aclararon con agua, después se peinaron con secador.

La composición 2 permite un aumento neto del volumen de la cabellera que dura varios días.

REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética para el tratamiento cosmético de las fibras queratínicas, en particular de las fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, que comprende en un medio cosméticamente aceptable, al menos un nanoobjeto de forma alargada de polímero sintético reticulado y al menos un aditivo cosmético elegido en el grupo formado por agentes oxidantes, reductores, polímeros que fijan bajo forma soluble, dispersada, microdispersada, polímeros espesantes, agentes tensioactivos no-iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros, agentes acondicionantes, agentes suavizantes, agentes hidratantes, agentes emolientes, agentes antiespuma, cerámidas y pseudocerámidas, vitaminas y provitaminas como pantenol, cuerpos grasos no siliconados tales como aceites vegetales, animales, minerales y sintéticos, siliconas volátiles o no, lineales o ramificadas, organomodificadas o no, filtros solares hidrosolubles y liposolubles, siliconados o no siliconados, pigmentos minerales y orgánicos, coloreados o no coloreados, colorantes permanentes o temporales, cargas minerales, arcillas, minerales, coloidales, agentes nacarados y opacificantes, proteínas, agentes secuestrantes, agentes plastificantes, agentes acidificantes, agentes alcalinizantes, hidroxiácidos, agentes de penetración, perfumes, agentes conservantes y agentes anticorrosión.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el nanoobjeto de forma alargada es un nanotubo.

3. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** porque el nanotubo presenta una sección circular o elíptica de diámetros externos o de ejes comprendidos entre 0,1 y 200 nm.

4. Composición según la reivindicación 2, **caracterizada** porque el nanotubo presenta una sección hexagonal de diámetro externo comprendido entre 0,1 y 200 nm.

5. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el nanoobjeto es una hélice de diámetro externo comprendido entre 0,1 y 200 nm.

6. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el nanotubo presenta una longitud comprendida entre 10 nm y 10 μm.

7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la relación entre la longitud y la sección del nanoobjeto es estrictamente superior a 1, de preferencia superior a 2 y de manera aún más preferida superior a 3, siendo esta relación de preferencia inferior a 100000.

8. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el polímero sintético se obtiene por síntesis química o electroquímica tales como la polimerización de radicales, policondensación, polimerización por apertura de ciclo y polimerización por metátesis.

9. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el polímero sintético reticulado es un homopolímero.

10. Composición según la reivindicación 10, **caracterizada** porque el homopolímero se elige en el grupo formado por polipirrol, polianilina, polietilendioxitiofeno, polimetilmetacrilato, politetrafluoretileno, poli-L-lactido/paladioacetato, poli(p-xileno), [2.2]paraciclofano polimerizado, 1,4-quinodimetano polimerizado, poliestireno, polipropileno, poliariletileno y poli-(p-fenilen benzo-bis-oxazol).

11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque el polímero sintético reticulado es un copolímero.

12. Composición según la reivindicación 11, **caracterizada** porque el copolímero es un copolímero bloque.

13. Composición según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizada** porque el copolímero se elige en el grupo formado por poliestireno-*b*-poli(2-cinamoiletilmetacrilato), poliácidoacrílico-*b*-poli(2-cinamoiletilmetacrilato), polibutilacrilato-*b*-poli(2-cinamoiletilmetacrilato), poliimina-*b*-poli(2-cinamoiletilmetacrilato).

14. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el nanoobjeto es hueco.

15. Composición según la reivindicación 14, **caracterizada** porque el nanoobjeto contiene uno ovarios compuestos de relleno elegidos entre los gases, los líquidos o los sólidos.

16. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque una o varias moléculas son absorbidas o adsorbidas en el interior o en el exterior de la pared del nanoobjeto.

17. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la superficie externa del nanoobjeto está funcionalizada.

18. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el nanoobjeto está lleno.

19. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque la concentración de nanoobjetos de forma alargada está comprendida entre 0,00001 y 30% y de preferencia entre 0,0001 y 10% en peso con relación al peso total de la composición.

20. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el medio cosméticamente aceptable comprende al menos un disolvente elegido en el grupo formado por alcoholes de C_1-C_4 tales como etanol e isopropanol, alcanos de C_5-C_{10}, cetonas tales como acetona y metiletilcetona, éteres tales como dimetoxietano y dietoxietano, ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, alcoholes grasos, polioles modificados o no tales como glicerol, siliconas volátiles o no, aceites minerales, orgánicos o vegetales, ceras, ácidos grasos y sus mezclas.

21. Procedimiento de tratamiento cosmético para dar volumen al peinado, **caracterizado** porque se aplica sobre las fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como los cabellos, una composición según una de las reivindicaciones anteriores.

22. Utilización sobre las fibras queratínicas, en particular fibras queratínicas humanas tales como los cabellos de la composición cosmética según una de las reivindicaciones 1 a 20 para dar volumen al peinado.