



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 289 438**

(51) Int. Cl.:

A61K 8/04 (2006.01)

A61K 8/11 (2006.01)

A61K 8/19 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04103851 .4**

(86) Fecha de presentación : **10.08.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1506766**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2005**

(54) Título: **Composición cosmética que contiene partículas metálicas pasivadas, eventualmente recubiertas.**

(30) Prioridad: **11.08.2003 FR 03 50422**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

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

(72) Inventor/es: **Giroud, Franck y**
Samain, Henri

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

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

Composición cosmética que contiene partículas metálicas pasivadas, eventualmente recubiertas.

5 **Campo técnico**

La invención se relaciona con una composición cosmética que contiene partículas metálicas pasivadas, pudiendo dichas partículas estar eventualmente recubiertas y presentar una estructura de corazón-envuelta (también llamada estructura de núcleo-envuelta o “core-shell” en inglés).

La invención se relaciona además con dichas partículas pasivadas recubiertas.

La invención se relaciona igualmente con un procedimiento cosmético de tratamiento de las materias queratínicas, tales como el cabello, en particular para aportarle brillo, que utiliza dicha composición.

La invención se relaciona además con la utilización de dicha composición para aportar brillo a las materias queratínicas y en particular al cabello.

El campo técnico de la invención puede ser definido como el de las composiciones cosméticas, ya se trate de composiciones capilares o de composiciones para la piel y las uñas.

La utilización de partículas metálicas ya ha sido descrita en diferentes tipos de composiciones cosméticas de maquillaje.

Así, el documento EP-A-1.082.952 describe composiciones de maquillaje, especialmente de las uñas, que contienen partículas de vidrio recubiertas de una capa metálica que permiten la obtención de un maquillaje que presenta un aspecto metálico resplandeciente y resistente al desgaste.

El documento EP-A-953.330 se relaciona con la asociación de dos composiciones diferentes que contienen, respectivamente, partículas metálicas de tipo pigmento goniocromático y un pigmento de tipo clásico que tiene uno de los colores del primer pigmento para la obtención de un maquillaje con efecto metálico variable según el ángulo de observación y que presenta efectos irisados.

Más recientemente, la solicitud de patente internacional WO-A-02/03913 describe composiciones de barniz de uñas que contienen partículas en forma de plaquetas de aluminio en proporciones ponderales del 0,4 al 0,75% y agentes filmógenos que tienen pesos moleculares elevados para la obtención de un maquillaje de tipo espejo, en este caso, un maquillaje que tiene no sólo el color del aluminio, sino también un brillo y una capacidad para reflejar los distintos elementos de un objeto.

También se han incorporado partículas metálicas en composiciones capilares.

Se sabe así que es posible aportar a la cabellera un brillo superior al aportado por los cuerpos grasos incorporando a las composiciones capilares nanopartículas metálicas, en particular nanopartículas de plata.

Tales composiciones están descritas en el documento EP-A-1.064.918.

Sin embargo, se ha constatado que el brillo aportado por tales composiciones desaparece muy rápidamente en el tiempo.

En otro campo, el documento WO-A-00/78.282 describe la utilización de nanopartículas de plata de un tamaño de 1 a 50 nm como antimicrobiano en composiciones de caucho de silicona endurecible.

Este documento no describe, sin embargo, ni la utilización de nanopartículas encapsuladas ni la utilización de nanopartículas pasivadas.

Existe, pues, una necesidad aún no satisfecha de una composición cosmética, y en particular una composición cosmética capilar, que contenga partículas metálicas y que posea un brillo elevado, manteniéndose dicho brillo durante una larga duración y no desapareciendo en el curso del tiempo.

Existe aún una necesidad de una composición cosmética, y en particular capilar, que, presentando un brillo elevado y durante una larga duración, posea también una gran estabilidad en el tiempo.

El fin de la presente invención es proporcionar una composición cosmética que responda, entre otras, a estas necesidades.

El fin de la presente invención es aún proporcionar una composición cosmética que no presente los inconvenientes, defectos, limitaciones y desventajas de las composiciones de la técnica anterior y que resuelva los problemas de las composiciones de la técnica anterior.

ES 2 289 438 T3

Este fin, y también otros, es alcanzado según la invención mediante una composición cosmética que contiene, en un medio fisiológicamente aceptable, partículas, siendo dichas partículas partículas pasivadas, constituidas en su mayor parte por al menos un metal, estando dichas partículas tratadas en su superficie externa por grupos carboxilato de fórmula (I)



donde R representa un grupo hidrocarbonado lineal de 6 a 40C que contiene eventualmente uno o varios dobles enlaces etilénicos y estando además eventualmente substituido por uno o varios substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxi y los halógenos (F, Br, Cl, I), y siendo el tamaño de dichas partículas inferior o igual a 500 nm.

Preferiblemente, en la fórmula (I) R es un grupo hidrocarbonado substituido por uno o varios átomos de flúor.

No se han mencionado nunca en la técnica anterior composiciones cosméticas tales como las descritas a continuación que contengan las partículas específicas incorporadas en las composiciones según la invención, que se definen por una estructura específica, constituyentes específicos, en particular en lo que concierne al agente utilizado para tratar las partículas, también llamado agente pasivante de las partículas, y un tamaño de partícula específico.

Sorprendentemente, debido a la incorporación en las composiciones de la invención de estas partículas específicas, que se pueden calificar de nanopartículas metálicas tratadas o también pasivadas por grupos particulares, las composiciones de la invención, y en particular las composiciones capilares, permiten obtener un brillo elevado inmediatamente después de su aplicación, es decir, justo después del tratamiento.

Pero, contrariamente a las composiciones de la técnica anterior que contienen partículas metálicas diferentes de las incorporadas en las composiciones de la invención, es decir, partículas metálicas no tratadas, no pasivadas, por grupos carboxilato específicos, el elevado brillo obtenido con las composiciones de la invención se conserva durante una duración prolongada.

A modo de ejemplo, este elevado brillo puede mantenerse durante una duración que puede alcanzar, por ejemplo, un mes o más para cabellos tratados con composiciones de la invención, mientras que una composición de la técnica anterior tal como la descrita en el documento EP-A-1.064.918 que incluye partículas que no guardan conformidad con la invención, a saber, no tratadas, no pasivadas, pierde la totalidad de su brillo y de su poder reflector después de una duración de 1 mes.

Además de la conservación del brillo en el tiempo, las composiciones cosméticas según la invención presentan una estabilidad en el tiempo netamente superior a la de las composiciones de la técnica anterior, representadas, por ejemplo, por el documento EP-A-1.064.918, que comprenden partículas metálicas diferentes de las incluidas en las composiciones de la invención y, en particular, no tratadas, no pasivadas, por los grupos carboxilato específicos según la invención.

Además, se puede considerar que los ácidos carboxílicos de cadena larga, tales como los ácidos grasos, forman en la superficie de las partículas según la invención una monocapa de pasivación de un espesor generalmente de 1 nm a 2 nm.

Esta monocapa pasiva el metal, a saber, protege especialmente de la oxidación superficial al metal, tal como la plata, que constituye la partícula. Resulta de ello que se evita la pérdida de poder reflector en el visible y, por lo tanto, la pérdida de brillo debida a esta oxidación superficial.

Las partículas metálicas tratadas, pasivadas, utilizadas en las composiciones de la invención pueden además estar eventualmente recubiertas en este caso y presentar una estructura de corazón-envuelta donde el corazón está constituido por la partícula metálica tratada, pasivada.

Tales partículas tratadas, pasivadas por grupos carboxilato y, además, recubiertas, no han sido nunca descritas en la técnica anterior y son novedosas.

La incorporación de estas partículas tratadas, pasivadas y recubiertas en composiciones cosméticas permite obtener los efectos de la invención en un mayor grado. Así, utilizando partículas tratadas, pasivadas y recubiertas, se obtiene un brillo aún más elevado durante una duración aún más prolongada y la estabilidad de las partículas se encuentra todavía aumentada.

La invención se relaciona, en particular, con una composición cosmética capilar, especialmente con una composición cosmética capilar para aportar brillo al cabello.

ES 2 289 438 T3

La invención se relaciona además con un procedimiento cosmético de tratamiento de las materias queratínicas, tales como el cabello, en particular para aportar brillo a las materias queratínicas y en particular al cabello, consistente en la aplicación sobre las materias queratínicas de una composición tal como se ha descrito anteriormente.

5 La invención se relaciona además con la utilización de la composición tal como se ha descrito anteriormente para aportar brillo a materias queratínicas, tales como el cabello.

La invención se relaciona finalmente con la utilización de las partículas específicas descritas en la presente invención, ya estén pasivadas, o pasivadas y recubiertas, encapsuladas, en una composición cosmética para aportar brillo a
10 las materias queratínicas, tales como el cabello.

La invención va ahora a ser descrita de forma más detallada en la descripción que sigue.

15 Las composiciones según la invención se definen como composiciones cosméticas.

Preferiblemente, las composiciones cosméticas según la invención contienen además al menos un agente que presenta una actividad cosmética, que tiene un efecto cosmético.

20 Se entiende por agente que presenta una actividad cosmética, o principio activo cosmético, en el sentido de la presente invención, cualquier compuesto activo que tenga una actividad cosmética o dermatológica, o también cualquier compuesto susceptible de modificar el aspecto, el tacto y/o las propiedades fisicoquímicas de las materias queratínicas, tales como el cabello.

25 El o los agentes que presentan una actividad cosmética (el (o los) principio(s) activo(s) cosmético(s)) según la invención es (son) generalmente seleccionado(s) entre:

- los sacáridos, los oligosacáridos y los polisacáridos hidrolizados o no, modificados o no;
- 30 • los aminoácidos, los oligopéptidos, los péptidos, las proteínas hidrolizadas o no, modificadas o no, los poliaminoácidos y las enzimas;
- los ácidos y alcoholes grasos ramificados o no;
- 35 • las ceras animales, vegetales o minerales;
- las ceramidas y las pseudoceramidas;
- los ácidos orgánicos hidroxilados;
- 40 • los filtros UV;
- los antioxidantes y los agentes anti-radicales libres;
- 45 • los quelantes;
- los agentes anti-caspa;
- los agentes reguladores de la seborrea;
- 50 • los agentes calmantes;
- los tensioactivos catiónicos;
- 55 • los polímeros catiónicos y anfotéricos;
- las siliconas organomodificadas o no;
- los aceites minerales, vegetales o animales;
- 60 • los poliisobutenos y poli(α -olefinas);
- los ésteres;
- 65 • los polímeros aniónicos solubles o dispersos;
- los polímeros no iónicos solubles o dispersos;
- los agentes reductores;

- los agentes colorantes y materias colorantes, y especialmente los colorantes capilares;
- los agentes espumantes;
- los agentes filmógenos;
- las partículas (distintas de las partículas pasivadas, eventualmente recubiertas, de la invención),
- y sus mezclas.

Este agente que presenta una actividad cosmética está presente en una proporción del 0,001 al 10% en peso de la composición cosmética, preferiblemente del 0,01 al 5% en peso.

En general, los compuestos de tipo sacárido, oligosacárido y polisacárido hidrolizado o no, modificado o no, utilizables en la invención son seleccionados entre los que están especialmente descritos en "Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Tercera Edición, 1982, volumen 3, pp. 896-900, y volumen 15, pp. 439-458"; en "Polymers in Nature, de E.A. MacGREGOR y C.T. GREENWOOD, Ediciones John Wiley & Sons, Capítulo 6, pp. 240-328, 1980", y en "Industrial Gums - Polysaccharides and Their Derivatives, Editado por Roy L. WHISTLER, Segunda Edición, Edición Academic Press Inc.", el contenido de cuyas tres obras está totalmente incluido en la presente solicitud a modo de referencia.

A modo de ejemplos de sacáridos, oligosacáridos y polisacáridos hidrolizados o no, modificados o no, utilizables en la invención, se pueden citar especialmente los glucanos, los almidones modificados o no (tales como los procedentes, por ejemplo, de cereales como el trigo, el maíz o el arroz, de legumbres como el guisante amarillo, de tubérculos como las patatas o la mandioca) y diferentes del betainato de almidón tal como se ha descrito anteriormente, la amilosa, la amilopectina, el glicógeno, los dextranos, los β -glucanos, las celulosas y sus derivados (metilcelulosas, hidroxialquilcelulosas, etilhidroxietilcelulosas, carboximetilcelulosas), los fructosanos, la inulina, el levano, los mananos, los xilanos, las ligninas, los arabanos, los galactanos, los galacturonanos, la quitina, los glucoronoxilanos, los arabinoxilanos, los xiloglucanos, los galactomananos, los glucomananos, los ácidos pécicos y las pectinas, el ácido algínico y los alginatos, los arabinogalactanos, las carrageninas, los agares, los glicosaminoglucanos, las gomas arábicas, las gomas tragacanto, las gomas Ghatti, las gomas Karaya, las gomas de algarroba, las gomas de guar y las gomas de xantano.

Como aminoácidos, se pueden citar, por ejemplo, la cisteína, la lisina, la alanina, la N-fenilalanina, la arginina, la glicina, la leucina y sus mezclas. Como oligopéptidos, péptidos y proteínas hidrolizadas o no, modificadas o no, que se pueden utilizar según la invención, se pueden citar especialmente los hidrolizados de proteínas de lana o de seda, modificadas o no, y las proteínas vegetales tales como las proteínas de trigo.

Entre los poliaminoácidos utilizables, se puede citar la polilisina.

Entre las enzimas utilizables, se pueden citar las lacasas, las peroxidases, las lipasas, las proteasas, las glicosidasas, las dextranasas, las uricasas y la fosfatasa alcalina.

Entre los ácidos grasos ramificados o no que convienen en la presente invención, se pueden citar especialmente los ácidos carboxílicos C_8 - C_{30} , tales como el ácido palmítico, el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido mirístico, el ácido esteárico, el ácido láurico y sus mezclas. Los alcoholes grasos utilizables en la presente invención comprenden especialmente los alcoholes C_8 - C_{30} , como, por ejemplo, los alcoholes palmitílico, oleico, linoleico, miristílico, estearílico y laurílico.

Una cera, en el sentido de la presente invención, es un compuesto lipófilo, sólido a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), con cambio de estado sólido/líquido reversible, que tiene una temperatura de fusión superior a aproximadamente 40°C y que puede ir hasta 200°C y que presenta en el estado sólido una organización cristalina anisotrópica. De un modo general, el tamaño de los cristales de la cera es tal que los cristales difractan y/o difunden la luz, confiriendo a la composición que los contiene un aspecto turbio más o menos opaco. Llevando la cera a su temperatura de fusión, es posible hacerla miscible con los aceites y formar una mezcla microscópicamente homogénea, pero, llevando la temperatura de la mezcla a la temperatura ambiente, se obtiene una recristalización de la cera en los aceites de la mezcla, detectable microscópica y macroscópicamente (opalescencia).

A modo de ceras utilizables en la presente invención, se pueden citar las ceras de origen animal, tales como la cera de abejas, el esperma de ballena, la cera de lanolina y los derivados de lanolina; las ceras vegetales, tales como la cera de Carnauba, de Candelilla, de Ouricury o del Japón, la manteca de cacao o las ceras de fibras de corcho o de caña de azúcar; las ceras minerales, por ejemplo de parafina, de vaselina o de lignito, o las ceras microcristalinas o las ozoceritas.

Entre las ceramidas, se pueden citar, en particular, las ceramidas de las clases I, II, III y V según la clasificación de DAWNING, y más en particular la N-oleildeshidroesfingosina.

Los ácidos orgánicos hidroxilados son seleccionados entre los bien conocidos y utilizados en la técnica. Se pueden citar especialmente el ácido cítrico, el ácido láctico, el ácido tartárico y el ácido málico.

Los filtros solares activos en el UV-A y/o el UV-B utilizables según la invención son los bien conocidos por el experto en la técnica. Se pueden citar especialmente los derivados del dibenzoilmetano, tales como el 4-metildibenzoilmetano, el 4-isopropildibenzoilmetano, el 4-terc-butildibenzoilmetano, el 2,4-dimetildibenzoilmetano, el 4-terc-butil-4'-diisopropildibenzoilmetano, el ácido p-aminobenzoico y sus ésteres, tales como el p-dimetilaminobenzoato de 2-etilhexilo y el p-aminobenzoato de etilo N-propoxilado, los salicilatos, tales como el salicilato de trietanolamina, los ésteres de ácido cinámico, tales como el 4-metoxycinamato de 2-etilhexilo y el diisopropilcinamato de metilo, el antranilato de mentilo, los derivados de benzotriazol, los derivados de triazina, los derivados de β,β -difetilacrilato, tales como el 2-ciano-3,3-difenilacrilato de 2-etilhexilo y el 2-ciano-3,3-difenilacrilato de etilo, el ácido 2-fenilbencimidazol-5-sulfónico y sus sales, los derivados de benzofenona, los derivados del bencilidenalcanfor, los filtros siliconados, etc.

A modo de antioxidantes y de agentes anti-radicales libres utilizables en la presente invención, se pueden citar, por ejemplo, el ácido ascórbico, compuestos ascorbílidos tales como el dipalmitato de ascorbilo, la t-butilhidroquinona, los polifenoles tales como el floroglucinol, el sulfito de sodio, el ácido eritórlico y los flavonoides.

Los quelantes pueden ser especialmente seleccionados entre el EDTA (ácido etilendiaminatetraacético) y sus sales, tales como el EDTA disódico y el EDTA dipotásico, los compuestos fosfatados, tales como el metafosfato de sodio, el hexametáfosfato de sodio y el pirofosfato tetrapotásico, y los ácidos fosfónicos y sus sales, tales como las sales del ácido etilendiaminatetrametilénfosfónico.

Los agentes anti-caspa son seleccionados, por ejemplo, entre:

- el cloruro de bencetonio, el cloruro de benzalconio, la clorhexidina, la cloramina T, la cloramina B, la 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína, la 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, la 3-bromo-1-cloro-5,5-dimetilhidantoína y la N-clorosuccinimida;
- los derivados de 1-hidroxi-2-piridona, tales como, por ejemplo, la 1-hidroxi-4-metil-2-piridona, la 1-hidroxi-6-metil-2-piridona y la 1-hidroxi-4,6-dimetil-2-piridona;
- las trihalogenocarbamidas;
- el triclosán;
- los compuestos azolados, tales como el climbazol, el ketoconazol, el clotrimazol, el econazol, el isoconazol y el miconazol b;
- los polímeros antifúngicos, tales como la anfotericina B o la nistatina;
- los sulfuros de selenio;
- el azufre en sus diferentes formas, el sulfuro de cadmio, la alantoína, los alquitranes de hulla o de madera y sus derivados en particular, el aceite de enebro, el ácido undecilénico, el ácido fumárico y las alilaminas tales como la terbinafina.

También se les puede utilizar en forma de sus sales de adición de ácidos fisiológicamente aceptables, especialmente en forma de sales de los ácidos sulfúrico, nítrico, tiocianico, clorhídrico, bromhídrico, yodhídrico, fosfórico, acético, benzoico, glicólico, acético, succínico, nicotínico, tartárico, maleico, palmítico, metanosulfónico, propanoico, 2-oxopropanoico, propanodioico, 2-hidroxi-1,4-butanodioico, 3-fenil-2-propenoico, α -hidroxibencenoacético, etanosulfónico, 2-hidroxietanosulfónico, 4-metilbencenosulfónico, 4-amino-2-hidroxibenzoico, 2-fenoxibenzoico, 2-acetiloxibenzoico, pícrico, láctico, cítrico, málico y oxálico y de aminoácidos.

Los agentes anti-caspa antes mencionados pueden también, según sea el caso, ser utilizados en forma de sus sales de adición de bases orgánicas o inorgánicas fisiológicamente aceptables. Son ejemplos de bases orgánicas especialmente las alcanolaminas de bajos pesos moleculares, tales como la etanolamina, la dietanolamina, la N-etiletanolamina, la trietanolamina, el dietilamino-etanol y la 2-amino-2-metilpropanodiona; las bases no volátiles, tales como la etilendiamina, la hexametilendiamina, la ciclohexilamina, la bencilamina y la N-metilpiperazina; los hidróxidos de amonio cuaternarios, por ejemplo el hidróxido de trimetilbencilamonio; la guanidina y sus derivados, y particularmente sus derivados alquilados. Son ejemplos de bases inorgánicas especialmente las sales de metales alcalinos, como el sodio o el potasio; las sales de amonio; las sales de metales alcalinotérreos, como el magnesio y el calcio; y las sales de metales di-, tri- o tetravalentes catiónicos, como el zinc, el aluminio y el zirconio. Son preferidas las alcanolaminas, la etilendiamina y las bases inorgánicas, tales como las sales de metales alcalinos.

Los agentes reguladores de la seborrea son, por ejemplo, el succinilquitosano y la poli- β -alanina.

Los agentes calmantes son, por ejemplo, el azuleno y el ácido glicirretínico.

Los tensioactivos catiónicos son los bien conocidos *per se*, tales como las sales de aminas grasas primarias, secundarias o terciarias, eventualmente poli-oxialquilénadas; las sales de amonio cuaternario, tales como los cloruros o los

ES 2 289 438 T3

bromuros de tetraalquilamonio, de alquilamidoalquiltrialquilamonio, de trialquilbencilamonio, de trialquilhidroxialquilamonio o de alquilpiridinio, y los derivados de imidazolina.

Por "polímero catiónico", se entiende cualquier polímero que contenga grupos catiónicos y/o grupos ionizables en grupos catiónicos.

Los polímeros catiónicos utilizables según la presente invención pueden ser seleccionados entre todos los ya conocidos *per se* como mejoradores de las propiedades cosméticas del cabello tratado mediante composiciones detergentes, a saber, especialmente los descritos en la solicitud de patente EP-A-0.337.354 y en las solicitudes de patentes francesas FR-A-2.270.846, 2.383.660, 2.598.611, 2.470.596 y 2.519.863.

Los polímeros catiónicos preferidos son seleccionados entre los que contienen unidades que llevan grupos amina primarios, secundarios, terciarios y/o cuaternarios que pueden o bien formar parte de la cadena principal polimérica, o bien ser llevados por un sustituyente lateral directamente unido a ésta.

Los polímeros catiónicos utilizados tienen generalmente una masa molar media numérica de 500 a $5 \cdot 10^6$ aproximadamente, y preferiblemente de 10^3 a $3 \cdot 10^6$ aproximadamente.

Entre los polímeros catiónicos, se pueden citar más en particular los polímeros del tipo poliamina, poliaminoamida y poliamonio cuaternario. Son productos conocidos.

Los polímeros de tipo poliamina, poliamino- amida y poliamonio cuaternario que se pueden utilizar en la composición de la presente invención son los descritos en las patentes francesas N° 2.505.348 y 2.542.997. Entre estos polímeros, se pueden citar:

(1) los homopolímeros o copolímeros derivados de ésteres o de amidas del ácido acrílico o metacrílico;

(2) los derivados de éteres de celulosa que llevan grupos amonio cuaternario descritos en la patente francesa 1.492.597;

(3) los derivados de celulosa catiónicos, tales como los copolímeros de celulosa o los derivados de celulosa injertados con un monómero hidrosoluble de amonio cuaternario y descritos especialmente en la patente EE.UU. 4.131.576, como las hidroxialquilcelulosas, como las hidroximetil-, hidroxietil- o hidroxipropilcelulosas injertadas especialmente con una sal de metacrililoetiltrimetilamonio, de metacrilmidopropiltrimetilamonio o de dimetildialilamonio;

(4) los polisacáridos catiónicos descritos más particularmente en las patentes EE.UU. 3.589.578 y 4.031.307, tales como las gomas de guar que contienen grupos catiónicos trialquilamonio;

(5) los polímeros constituidos por unidades de piperazinilo y por grupos divalentes alquileo o hidroxialquileo de cadenas lineales o ramificadas, eventualmente interrumpidas por átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno o por anillos aromáticos o heterocíclicos, así como los productos de oxidación y/o de cuaternización de estos polímeros. Dichos polímeros están especialmente descritos en las patentes francesas 2.162.025 y 2.280.361;

(6) las poliaminoamidas solubles en agua, tales como las especialmente descritas en las patentes francesas 2.252.840 y 2.368.508;

(7) los derivados de poliaminoamidas, por ejemplo los polímeros de ácido adípico/dialquilaminohidroxialquildialquilentriamina donde el grupo alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono y representa preferiblemente un grupo metilo, etilo o propilo y el grupo alquileo lleva de 1 a 4 átomos de carbono y representa preferiblemente el grupo etileno. Dichos polímeros están especialmente descritos en la patente francesa 1.583.363;

(8) los polímeros obtenidos por reacción de una polialquilenpoliamina que lleva dos grupos amina primaria y al menos un grupo amina secundaria con un ácido dicarboxílico seleccionado entre el ácido diglicólico y los ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados de 3 a 8 átomos de carbono. La razón molar entre la polialquilenpoliamina y el ácido dicarboxílico está comprendida entre 0,8:1 y 1,4:1, haciendo reaccionar la poliaminoamida resultante con epiclorhidrina en una razón molar de epiclorhidrina con respecto al grupo amina secundaria de la poliaminoamida de 0,5:1 a 1,8:1. Tales polímeros están especialmente descritos en las patentes americanas 3.227.615 y 2.961.347;

(9) los ciclopolímeros de alquildialilamina o de dialquildialilamonio, tales como el homopolímero de cloruro de dimetildialilamonio y los copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio y de acrilamida;

(10) Los polímeros de diamonio cuaternario que presentan una masa molecular media numérica generalmente comprendida entre 1.000 y 100.000, tales como los descritos, por ejemplo, en las patentes francesas 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 y 2.413.907 y en las patentes EE.UU. 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 y 4.027.020;

ES 2 289 438 T3

(11) los polímeros de poliamonio cuaternario tales como los especialmente descritos en la solicitud de patente EP-A-122.324;

5 (12) los polímeros cuaternarios de vinilpirrolidona y de vinilimidazol, tales como, por ejemplo, los productos comercializados bajo las denominaciones Luviquat® FC 905, FC 550 y FC 370 por la sociedad B.A.S.F.

(13) las poliaminas, como el Polyquart® H vendido por HENKEL, referenciadas bajo la denominación de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" en el diccionario CTFA.

10 (14) los polímeros entrecruzados de sales de metacrililoilalquil(C₁-C₄)trialquil(C₁-C₄)amonio, tales como los comercializados bajo las denominaciones de SALCARE® SC 92, SALCARE® SC 95 y SALCARE® SC 96 por la Sociedad ALLIED COLLOIDS; y

sus mezclas.

15 Otros polímeros catiónicos utilizables en el marco de la invención son proteínas catiónicas o hidrolizados de proteínas catiónicas, polialquileniminas, en particular polietileniminas, polímeros que contienen unidades de vinilpiridina o vinilpiridinio, condensados de poliaminas y epiclorhidrina, poliurelenos cuaternarios y derivados de la quitina.

20 Los polímeros anfotéricos utilizables según la presente invención pueden ser elegidos entre polímeros que llevan unidades B y C repartidas estadísticamente en la cadena polimérica, donde B representa una unidad que deriva de un monómero que lleva al menos un átomo de nitrógeno básico y C representa una unidad que deriva de un monómero ácido que lleva uno o varios grupos carboxílicos o sulfónicos, o bien B y C pueden representar grupos derivados de monómeros zwitteriónicos de carboxibetaínas o de sulfobetainas; B y C pueden igualmente representar una cadena 25 polimérica catiónica que lleva grupos amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria, donde al menos uno de los grupos amina lleva un grupo carboxílico o sulfónico unido por medio de un grupo hidrocarbonado, o bien B y C forman parte de una cadena de un polímero con unidad etilendicarboxílica, donde uno de los grupos carboxílicos ha reaccionado con una poliamina que lleva uno o varios grupos amina primaria o secundaria.

30 Los polímeros anfotéricos que responden a la definición dada anteriormente más particularmente preferidos son seleccionados entre los polímeros siguientes:

(1) Los polímeros resultantes de la copolimerización de un monómero derivado de un compuesto vinílico que lleva un grupo carboxílico, tal como, más particularmente, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico o ácido 35 alfa-cloracrílico, y de un monómero básico derivado de un compuesto vinílico substituido que contiene al menos un átomo básico, tal como, más particularmente, dialquilaminoalquilmetacrilatos y -acrilatos y dialquilaminoalquilmetacrilamidas y -acrilamidas. Tales compuestos están descritos en la patente americana N° 3.836.537. Se puede citar igualmente el copolímero de acrilato de sodio/cloruro de acrilamidopropiltrimetilamonio, vendido bajo la denominación POLYQUART® KE 3033 por la Sociedad HENKEL.

40 El compuesto vinílico puede ser igualmente una sal de dialquildialilamonio, tal como cloruro de dietildialilamonio.

Los copolímeros de ácido acrílico y este último monómero están propuestos bajo las denominaciones MERQUAT® 280, MERQUAT® 295 y MERQUAT® PLUS 3330 por la sociedad CALGON.

45 (2) Los polímeros que llevan unidades que derivan de:

a) al menos un monómero seleccionado entre acrilamidas o metacrilamidas substituidas en el nitrógeno por un grupo alquilo,

50 b) al menos un comonómero ácido que contiene uno o varios grupos carboxílicos reactivos y

c) al menos un comonómero básico, tal como ésteres con substituyentes amina primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria de los ácidos acrílico y metacrílico y el producto de cuaternización del metacrilato de dimetilaminoetilo 55 con el sulfato de dimetilo o dietilo.

Las acrilamidas o metacrilamidas N-substituidas más particularmente preferidas según la invención son las agrupaciones cuyos grupos alquilo tienen de 2 a 12 átomos de carbono y más en particular N-etilacrilamida, N-terc-butilacrilamida, N-terc-octilacrilamida, N-octilacrilamida, N-decilacrilamida y N-dodecilacrilamida, así como las correspondientes metacrilamidas.

60 Los comonómeros ácidos son seleccionados más particularmente entre los ácidos acrílico, metacrílico, crotónico, itacónico, maleico y fumárico, así como los monoésteres de alquilo de 1 a 4 átomos de carbono de los ácidos o de los anhídridos maleico o fumárico. Los comonómeros básicos preferidos son metacrilatos de aminoetilo, de butilaminoetilo, de N,N'-dimetilaminoetilo y de N-terc-butilaminoetilo. Se utilizan particularmente los copolímeros cuya denominación CTFA (4ª Ed., 1991) es copolímero de octilacrilamida/acrilatos/butilaminoetilmetacrilato, tales como los productos vendidos bajo la denominación AMPHOMER® o LOVOCRYL® 47 por la sociedad NATIONAL STARCH.

(3) Las poliaminoamidas entrecruzadas y alquiladas parcial o totalmente derivadas de poliaminoamidas de fórmula general:



donde R_{10} representa un grupo divalente derivado de un ácido dicarboxílico saturado, de un ácido alifático mono- o dicarboxílico con doble unión etilénica, de un éster de un alcohol inferior de 1 a 6 átomos de carbono de estos ácidos o de un grupo derivado de la adición de uno cualquiera de dichos ácidos con una amina bis-primaria o bis-secundaria, y Z representa un grupo de una polialquilenpoliamina bis-primaria, mono- o bis-secundaria y preferiblemente representa:

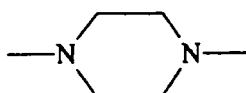
a) en proporciones de un 60 a 100% molar, el grupo



donde $x=2$ y $p=2$ ó 3, o bien $x=3$ y $p=2$,

derivando este grupo de la dietilentriamina, de la trietilentetraamina o de la dipropilenti-
triamina;

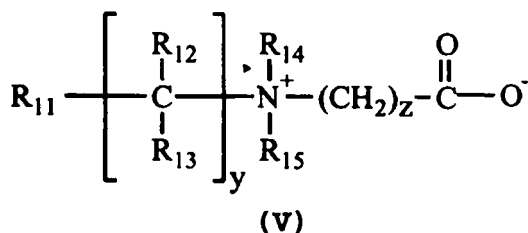
b) en proporciones de un 0 a un 40% molar, el grupo (III) anterior donde $x=2$ y $p=1$ y que deriva de la etilendiamina, o el grupo derivado de la piperazina:



c) en proporciones de un 0 a un 20% molar, el radical $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ que deriva de la hexametilendiamina, estando estas poliaminoamidas entrecruzadas por adición de un agente entrecruzante bifuncional seleccionado entre las epihalohidrin-
as, los diepóxidos, los dianhídridos y los derivados bis-insaturados, por medio de 0,025 a 0,35 moles de agente entrecruzante por grupo amina de la poliaminoamida y alquiladas por la acción del ácido acrílico, del ácido cloracético o de una alcanosultona o de sus sales.

Los ácidos carboxílicos saturados son seleccionados preferiblemente entre ácidos de 6 a 10 átomos de carbono, tales como los ácidos adípico, 2,2,4-trimetiladípico y 2,4,4-trimetiladípico y tereftálico y ácidos de doble unión etilénica como, por ejemplo, los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico. Las alcanosultonas utilizadas en la alquilación son preferiblemente la propano- o la butanosultona y las sales de los agentes de alquilación son preferiblemente las sales de sodio o de potasio.

(4) Los polímeros que llevan unidades zwitteriónicas de fórmula:

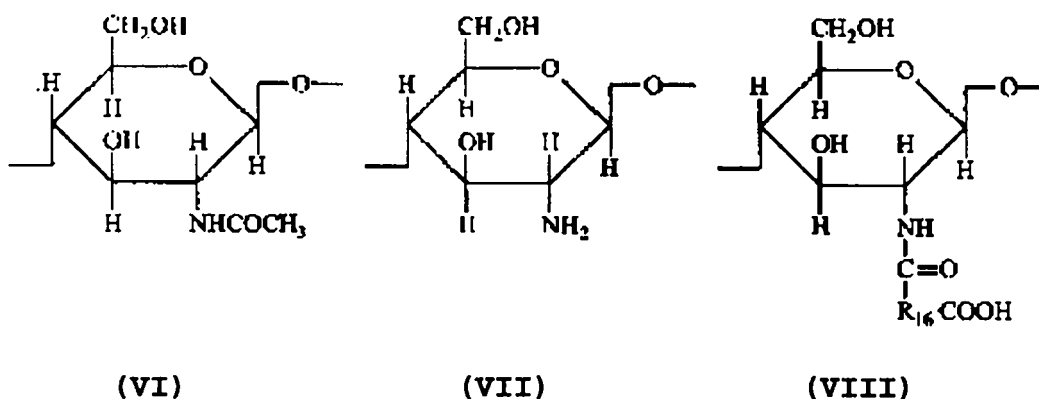


donde R_{11} representa un grupo insaturado polimerizable, tal como un grupo acrilato, metacrilato, acrilamida o metacrilamida; y y y z representan cada uno un número entero de 1 a 3; R_{12} y R_{13} representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, etilo o propilo; R_{14} y R_{15} representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, de tal forma que la suma de los átomos de carbono en R_{14} y R_{15} no pase de 10.

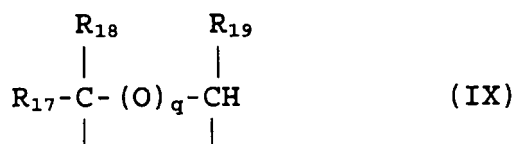
Los polímeros que contienen tales unidades pueden igualmente llevar unidades derivadas de monómeros no zwitteriónicos, tales como acrilato o metacrilato de dimetil- o dietilaminoetilo, o acrilatos o metacrilatos de alquilo, acrilamidas o metacrilamidas, o acetato de vinilo.

A modo de ejemplo, se pueden citar el copolímero de metacrilato de metilo y de metacrilato de dimetilcarboximetilaminoetilo, tal como el producto vendido bajo la denominación DIAFORMER® Z301 por la sociedad SANDOZ.

(5) Los polímeros derivados del quitosano que llevan unidades monoméricas que responden a las fórmulas siguientes:



estando presente la unidad (VI) en proporciones comprendidas entre un 0 y un 30%, la unidad (VII) en proporciones comprendidas entre un 5 y un 50% y la unidad (VIII) en proporciones comprendidas entre un 30 y un 90%, entendiéndose que, en esta unidad (VIII), R_{16} representa un grupo de fórmula:

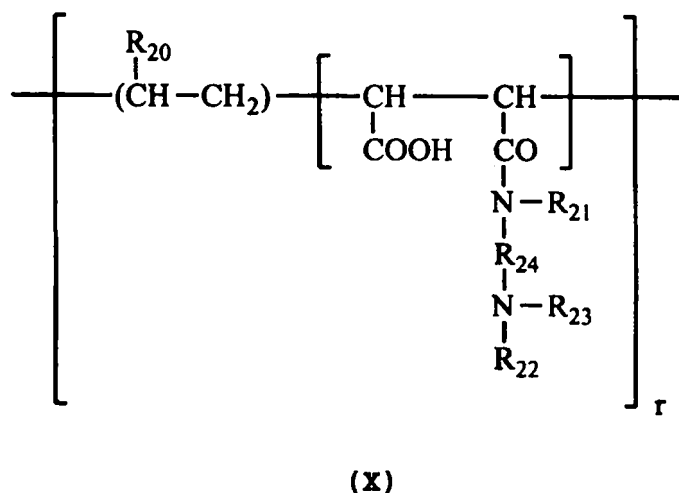


donde, si $q=0$, R_{17} , R_{18} y R_{19} , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un resto metilo, hidroxilo, acetoxi o amino, un resto monoalquilamina o un resto dialquilamina eventualmente interrumpidos por uno o varios átomos de nitrógeno y/o eventualmente substituidos por uno o varios grupos amina, hidroxilo, carboxilo, alquiltío o sulfónico, o un resto alquiltío cuyo grupo alquilo lleva un resto amino, siendo en este caso al menos uno de los grupos R_{17} , R_{18} y R_{19} un átomo de hidrógeno;

o, si $q=1$, R_{17} , R_{18} y R_{19} representan cada uno un átomo de hidrógeno, así como las sales formadas por estos compuestos con bases o ácidos.

(6) Los polímeros derivados de la N-carboxilación del quitosano, como el N-carboximetilquitosano o el N-carboxibutilquitosano, vendido bajo la denominación EVALSAN® por la Sociedad JAN DEKKER.

(7) Los polímeros que responden a la fórmula general (IX) descritos, por ejemplo, en la patente francesa FR 1.400.366:



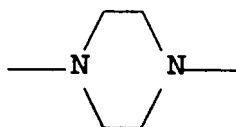
donde R_{20} representa un átomo de hidrógeno o un grupo CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ o fenilo; R_{21} representa hidrógeno o un grupo alquilo inferior, tal como metilo o etilo; R_{22} representa hidrógeno o un grupo alquilo inferior tal como metilo o etilo; R_{23} representa un grupo alquilo inferior tal como metilo o etilo o un grupo que responde a la fórmula $-\text{R}_{24}-\text{N}(\text{R}_{22})_2$, donde R_{24} representa un grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, teniendo R_{22} los significados antes mencionados, así como los homólogos superiores de estos grupos y que contienen hasta 6 átomos de carbono.

(8) Los polímeros anfotéricos del tipo $-\text{D}-\text{X}_1-\text{D}-\text{X}_1-$ seleccionados entre:

(a) los polímeros obtenidos por la acción del ácido cloracético o del cloracetato de sodio sobre los compuestos que tienen al menos una unidad de fórmula:



donde D representa un grupo

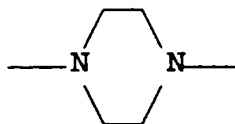


y X_1 representa el símbolo E o E'; E o E', idénticos o diferentes, representan un radical bivalente que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, la cual está sin substituir o substituida por grupos hidroxilo, y que puede llevar además átomos de oxígeno, de nitrógeno o de azufre o 1 a 3 anillos aromáticos y/o heterocíclicos, estando presentes los átomos de oxígeno, de nitrógeno y de azufre en forma de grupos éter, tioéter, sulfóxido, sulfona, sulfonio, alquilamina, alquenilamina, grupos hidroxilo, bencilamina, óxido de amina, amonio cuaternario, amida, imida, alcohol, éster y/o uretano;

(b) los polímeros de fórmula:



donde D representa un grupo



y X_1 representa el símbolo E o E' y al menos una vez E', teniendo E el significado indicado anteriormente y siendo E' un radical bivalente que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, substituido o no por uno o varios grupos hidroxilo, y que tiene uno o varios átomos de nitrógeno, estando substituido el átomo de nitrógeno por una cadena de alquilo interrumpida eventualmente por un átomo de oxígeno y que lleva obligatoriamente una o varias funciones carboxilo o una o varias funciones hidroxilo y betainizadas por reacción con ácido cloracético o cloracetato de sodio.

(9) Los copolímeros de alquil(C_1-C_5) vinil éter/anhídrido maleico modificado parcialmente por semi-amidación con una N,N-dialquilaminoalquilamina, tal como N,N-dimetilaminopropilamina, o por semiesterificación con una N,N-dialcanolamina. Estos copolímeros pueden también llevar otros comonómeros vinílicos, tales como la vinilcaprolactama.

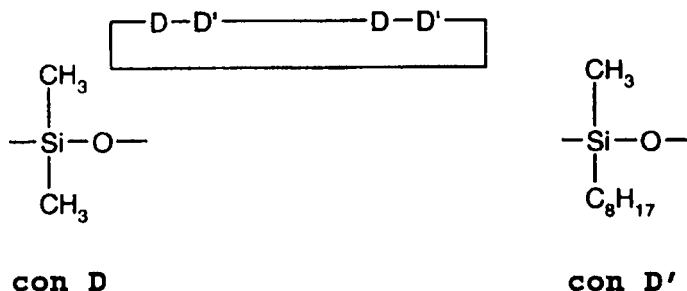
Las siliconas utilizables según la invención pueden ser solubles o insolubles en agua y pueden ser, en particular, poliorganosiloxanos insolubles en agua; pueden presentarse en forma de aceites, de ceras, de resinas o de gomas.

Los organopolisiloxanos son definidos más en detalle en la obra de Walter NOLL, "Chemistry and Technology of Silicones" (1968), Academic Press. Pueden ser volátiles o no volátiles.

Cuando son volátiles, las siliconas son más particularmente elegidas entre las que poseen un punto de ebullición de 60°C a 260°C , y más particularmente aún entre:

(i) las siliconas cíclicas que llevan de 3 a 7 átomos de silicio y preferiblemente de 4 a 5. Se trata, por ejemplo, del octametilciclotetrasiloxano, comercializado especialmente bajo la denominación "VOLATILE SILICONE 7207" por UNION CARBIDE o "SILBIONE 70045 V 2" por RHODIA; el decametilciclopentasiloxano, comercializado bajo la denominación "VOLATILE SILICONE 7158" por UNION CARBIDE y "SILBIONE 70045 V 5" por RHODIA.

También se pueden citar los ciclocopolímeros del tipo dimetilsiloxano/metilalquilsiloxano, tales como la “SILICONE VOLATILE FZ 3109”, comercializada por la sociedad UNION CARBIDE, que tiene la estructura química:



(ii) las siliconas volátiles lineales que tienen de 2 a 9 átomos de silicio y que poseen una viscosidad inferior o igual a $5 \cdot 10^{-6}$ m²/s a 25°C. Se trata, por ejemplo, del decametiltetrasiloxano, comercializado especialmente bajo la denominación “SH 200” por la sociedad TORAY SILICONE. También se describen siliconas que entran dentro de esta clase en el artículo publicado en Cosmetics and Toiletries, Vol. 91, Enero 76, pp. 27-32 - TODD & BYERS, “Volatile Silicone Fluids for Cosmetics”.

Entre las siliconas no volátiles, se pueden citar especialmente los polialquilsiloxanos, los poliarilsiloxanos, los polialquilarilsiloxanos, las gomas y las resinas de siliconas y los poliorganosiloxanos modificados por grupos organofuncionales.

Las siliconas organomodificadas utilizables según la invención son siliconas tales como las antes definidas y que llevan en su estructura uno o varios grupos organofuncionales fijados por medio de un grupo hidrocarbonado.

Entre las siliconas organomodificadas, se pueden citar los poliorganosiloxanos que llevan:

- grupos polietilenoxi y/o polipropilenoxi que tienen eventualmente grupos alquilo C₆-C₂₄, tales como los productos denominados dimeticona-copolíol comercializados por la Sociedad DOW CORNING bajo la denominación DC 1248 o los aceites SILWET[®] L 722, L 7500, L 77 y L 711 de la Sociedad UNION CARBIDE y el alquil(C₁₂)meticona-copolíol comercializado por la Sociedad DOW CORNING bajo la denominación Q2 5200;

- grupos aminados sustituidos o no, como los productos comercializados bajo las denominaciones GP 4 Silicone Fluid y GP 7100 por la Sociedad GENESEE o los productos comercializados bajo las denominaciones Q2 8220 y DOW CORNING 929 ó 939 por la Sociedad DOW CORNING. Los grupos aminados sustituidos son, en particular, grupos aminoalquilo C₁-C₄;

- grupos tiol, como los productos comercializados bajo las denominaciones “GP 72 A” y “GP 71” de GENESEE;

- grupos alcoxilados, como el producto comercializado bajo la denominación “SILICONE COPOLYMER F-755” por SWS SILICONES y ABIL WAX[®] 2428, 2434 y 2440 por la Sociedad GOLDSCHMIDT;

- grupos hidroxilados, como los poliorganosiloxanos con función hidroxialquilo descritos en la solicitud de patente francesa FR-A-8.516.334;

- grupos aciloxialquilo, tales como, por ejemplo, los poliorganosiloxanos que están descritos en la patente US-A-4.957.732;

- grupos aniónicos de tipo carboxílico, como, por ejemplo, en los productos descritos en la patente EP 186.507 de la Sociedad CHISSO CORPORATION, o de tipo alquilcarboxílico, como los presentes en el producto X-22-3701E de la sociedad SHIN-ETSU; 2-hidroxialquilsulfonato; 2-hidroxialquiltiosulfato, tales como los productos comercializados por la Sociedad GOLDSCHMIDT bajo las denominaciones “ABIL[®] S201” y “ABIL[®] S255”;

- grupos hidroxiaclamino, como los poliorganosiloxanos descritos en la solicitud EP 342.834. Se puede citar, por ejemplo, el producto Q2-8413 de la sociedad DOW CORNING.

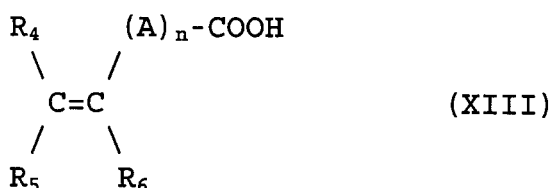
Se pueden citar especialmente como aceites de origen vegetal el aceite de almendra dulce, el aceite de aguacate, el aceite de ricino, el aceite de oliva, el aceite de jojoba, el aceite de girasol, el aceite de germen de trigo, el aceite de sésamo, el aceite de cacahuete, el aceite de pepitas de uva, el aceite de soja, el aceite de colza, el aceite de cártamo, el aceite de copra, el aceite de maíz, el aceite de avellana, la manteca de karité, el aceite de palma, aceite de hueso de albaricoque y el aceite de calofilo; como aceite de origen animal, el perhidroescualeno; como aceites de origen mineral, el aceite de parafina y el aceite de vaselina.

Los poliisobutenos y las poli(α -olefinas) son seleccionados entre los bien conocidos en la técnica.

Como ejemplos de ésteres, se pueden citar especialmente los ésteres de ácidos grasos, como el miristato de isopropilo, el palmitato de isopropilo, el palmitato de 2-etilhexilo, el aceite de Purcellin (octanoato de estearilo), el isononanoato de isononilo o de isoestearilo, el lanolato de isopropilo y sus mezclas.

Los polímeros aniónicos generalmente utilizados en la presente invención son polímeros que llevan grupos derivados de ácido carboxílico, sulfónico o fosfórico y que presentan una masa molecular ponderal comprendida entre 500 y 5.000.000.

Los grupos carboxílicos son aportados por monómeros de mono- o diácidos carboxílicos insaturados, tales como los que responden a la fórmula:



donde n es un número entero de 0 a 10; A representa un grupo metileno eventualmente unido al átomo de carbono del grupo insaturado o al grupo metileno vecino cuando n es superior a 1 por medio de un heteroátomo, tal como oxígeno o azufre; R₄ representa un átomo de hidrógeno o un grupo fenilo o bencilo; R₅ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o carboxilo; y R₆ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo -CH₂-COOH, fenilo o bencilo.

En la fórmula (XII) anterior, un grupo alquilo inferior lleva preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono y representa, en particular, metilo y etilo.

Los polímeros aniónicos con grupos carboxílicos preferidos según la invención son:

A) Los homo- o copolímeros de ácido acrílico o metacrílico o sus sales, y en particular los productos vendidos bajo las denominaciones VERSICOL[®] E o K por la sociedad ALLIED COLLOID y ULTRAHOLD[®] por la sociedad BASF. Los copolímeros de ácido acrílico y de acrilamida vendidos en forma de sal de sodio bajo las denominaciones RETEN[®] 421, 423 ó 425 por la Sociedad HERCULES y las sales de sodio de los ácidos polihidroxicarboxílicos.

B) Los copolímeros de ácido acrílico o metacrílico con un monómero monoetilénico tal como etileno, estireno, ésteres vinílicos, ésteres de ácido acrílico o metacrílico eventualmente injertados sobre un polialquilenglicol, tal como polietilenglicol, y eventualmente entrecruzados. Dichos polímeros están descritos, en particular, en la patente francesa N^o 1.222.944 y en la solicitud alemana N^o 2.330.956, llevando los copolímeros de este tipo en su cadena una unidad de acrilamida eventualmente N-alquilada y/o hidroxialquilada, tales como los descritos especialmente en las solicitudes de patente luxemburguesas N^o 75370 y 75371 o los propuestos bajo la denominación QUADRAMER[®] por la Sociedad AMERICAN CYANAMID. Se pueden citar también los copolímeros de ácido acrílico y de metacrilato de alquilo C₁-C₄ y el copolímero de ácido metacrílico y de acrilato de etilo vendido bajo la denominación LUVIMER[®] MAEX por la sociedad BASF.

C) Los copolímeros derivados de ácido crotónico, tales como los que llevan en su cadena unidades de acetato o propionato de vinilo y eventualmente otros monómeros tales como los ésteres alílico o metalílico, el éter vinílico o el éster vinílico de un ácido carboxílico saturado, lineal o ramificado, de cadena larga hidrocarbonada, tales como los que llevan al menos 5 átomos de carbono, pudiendo estos polímeros estar eventualmente injertados y entrecruzados, o también un éster vinílico, alílico o metalílico de un ácido carboxílico α o β -cíclico. Tales polímeros están descritos, entre otras, en las patentes francesas números 1.222.944, 1.580.545, 2.265.782, 2.265.781, 1.564.110 y 2.439.798. Son productos comerciales que entran dentro de esta clase las resinas 28-29-30, 26-13-14 y 28-13-10 vendidas por la sociedad NATIONAL STARCH.

D) Los polímeros derivados de ácidos o de anhídridos maleico, fumárico o itacónico con ésteres vinílicos, ésteres vinílicos, haluros vinílicos, derivados fenilvinílicos, ácido acrílico y sus ésteres; estos polímeros pueden estar esterificados. Tales polímeros están descritos, en particular, en las patentes EE.UU. 2.047.398, 2.723.248 y 2.102.113 y en la patente GB 839.805, y especialmente los vendidos bajo las denominaciones GANTREZ[®] AN o ES por la Sociedad ISP.

Son polímeros que entran igualmente en esta clase los copolímeros de anhídrido maleico, citracónico o itacónico y de un éster alílico o metalílico que llevan eventualmente un grupo acrilamida, metacrilamida o una α -olefina, ésteres

acrílicos o metacrílicos, ácidos acrílicos o metacrílicos o vinilpirrolidona en su cadena, estando las funciones anhídrido eventualmente monoesterificadas o monoamidadas. Estos polímeros están, por ejemplo, descritos en las patentes francesas N° 2.350.384 y 2.357.241 de la solicitante.

5 E) Las poli(acrilamidas que llevan grupos carboxilato.

Los polímeros que contienen los grupos sulfónicos son polímeros que llevan unidades vinilsulfónica, estirenosulfónica, naftalenosulfónica o acrilamidoalquilsulfónica.

10 Estos polímeros pueden ser especialmente seleccionados entre:

- las sales de ácido polivinilsulfónico que tienen una masa molecular comprendida entre aproximadamente 1.000 y 100.000, así como los copolímeros con un comonomero insaturado, tal como los ácidos acrílico o metacrílico y sus ésteres, así como la acrilamida o sus derivados, los éteres vinílicos y la vinilpirrolidona;

15 • las sales de ácido poliestirenosulfónico, tales como las sales de sodio, que tienen una masa molecular de aproximadamente 500.000 y de aproximadamente 100.000, vendidas respectivamente bajo las denominaciones Flexan® 500 y Flexan® 130 por National Starch. Estos compuestos están descritos en la patente FR 2.198.719.

20 • las sales de ácidos poli(acrilamidasulfónicos, tales como las citadas en la patente EE.UU. 4.128.631, y más en particular el ácido poli(acrilamido-etilpropanosulfónico vendido bajo la denominación COSMEDIA POLYMER® HSP 1180 por Henkel.

Según la invención, los polímeros aniónicos son preferiblemente elegidos entre los copolímeros de ácido acrílico, tales como el terpolímero de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-terc-butilacrilamida vendido bajo la denominación ULTRAHOLD STRONG® por la sociedad BASF; los copolímeros derivados de ácido crotonico, tales como los terpolímeros de acetato de vinilo/terc-butilbenzoato de vinilo/ácido crotonico y los terpolímeros de ácido crotonico/acetato de vinilo/neododecanoato de vinilo vendidos bajo la denominación Résine 28-29-30 por la sociedad NATIONAL STARCH; los polímeros derivados de ácidos o anhídridos maleico, fumárico o itacónico con ésteres vinílicos, éteres vinílicos, haluros vinílicos o derivados fenilvinílicos; el ácido acrílico y sus ésteres, tales como el copolímero de éter metilvinílico/anhídrido maleico monoesterificado vendido bajo la denominación GANTREZ® ES 425 por la Sociedad ISP; los copolímeros de ácido metacrílico y de metacrilato de metilo vendidos bajo la denominación EUDRAGIT® L por la sociedad ROHM PHARMA; el copolímero de ácido metacrílico y de acrilato de etilo vendido bajo la denominación LUVIMER® MAEX por la sociedad BASF; el copolímero de acetato de vinilo/ácido crotonico vendido bajo la denominación LUVISET® CA 66 por la sociedad BASF, y el terpolímero de acetato de vinilo/ácido crotonico/polietilenglicol vendido bajo la denominación ARISTOFLEX® A por la Sociedad BASF.

Según la invención, se pueden utilizar también los polímeros aniónicos en forma de látex o de pseudolátex, es decir, en forma de una dispersión acuosa de partículas de polímeros insolubles.

40 A modo de polímeros no iónicos utilizables según la presente invención, se pueden citar especialmente:

- los homopolímeros de vinilpirrolidona;

45 • los copolímeros de vinilpirrolidona y de acetato de vinilo;

- las polialquinoxazolinas, tales como las polietiloxazolinas propuestas por la sociedad DOW CHEMICAL bajo las denominaciones PEOX® 50 000, PEOX® 200 000 y PEOX® 500 000;

50 • los homopolímeros de acetato de vinilo, tales como el producto propuesto bajo la denominación de APPRETAN® EM por la sociedad HOECHST o el producto propuesto bajo la denominación RHODOPAS® A 012 por la sociedad RHÔNE POULENC;

55 • los copolímeros de acetato de vinilo y de éster acrílico, tales como el producto propuesto bajo la denominación RHODOPAS® AD 310 de RHÔNE POULENC;

- los copolímeros de acetato de vinilo y de etileno, tales como el producto propuesto bajo la denominación APPRETAN® TV por la sociedad HOECHST;

60 • los copolímeros de acetato de vinilo y de éster maleico, por ejemplo de maleato de dibutilo, tales como el producto propuesto bajo el nombre APPRETAN® MB EXTRA por la sociedad HOECHST;

- los copolímeros de polietileno y de anhídrido maleico;

65 • los homopolímeros de acrilatos de alquilo y los homopolímeros de metacrilatos de alquilo, tales como el producto propuesto bajo la denominación MICROPEARL® RQ 750 por la sociedad MATSUMOTO o el producto propuesto bajo la denominación LUHYDRAN® A 848 S por la sociedad BASF;

• los copolímeros de ésteres acrílicos, tales como, por ejemplo, los copolímeros de acrilatos de alquilo y de metacrilatos de alquilo, como los productos propuestos por la sociedad ROHM & HAAS bajo las denominaciones PRIMAL[®] AC-261 K y EUDRAGIT[®] NE 30 D, por la sociedad BASF bajo las denominaciones ACRONAL[®] 601, LUHYDRAN[®] LR 8833 ó 8845 y por la sociedad HOECHST bajo las denominaciones APPRETAW[®] N 9213 ó N 921 2;

• los copolímeros de acrilonitrilo y de un monómero no iónico seleccionado, por ejemplo, entre butadieno y (met) acrilatos de alquilo; se pueden citar los productos propuestos bajo las denominaciones NIPOL[®] LX 531 8 por la sociedad NIPPON ZEON o los propuestos bajo la denominación CJ 0601 8 por la sociedad ROHM & HAAS;

• los poliuretanos, tales como los productos propuestos bajo las denominaciones ACRY SOL[®] RM 1020 o ACRY SOL[®] RM 2020 por la sociedad ROHM & HAAS y los productos URAFLEX[®] XP 401 UZ y URAFLEX[®] XP 402 UZ por la sociedad DSM RESINS;

• los copolímeros de acetato de alquilo y de uretano, tales como el producto 8538-33 propuesto por la sociedad NATIONAL STARCH;

• las poliamidas, tales como el producto ESTAPOR[®] LO 11 propuesto por la sociedad RHÔNE POULENC, y

• las gomas de guar no iónicas químicamente modificadas o no modificadas.

Las gomas de guar no iónicas no modificadas son, por ejemplo, los productos vendidos bajo la denominación VIDO GUM[®] GH 175 por la sociedad UNIP ECTINE y bajo la denominación JAGUAR[®] C por la sociedad MEYHALL.

Las gomas de guar no iónicas modificadas utilizables según la invención están preferiblemente modificadas por grupos hidroxialquilo C₁-C₆. Se pueden mencionar a modo de ejemplo los grupos hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxibutilo.

Estas gomas de guar son bien conocidas en el estado de la técnica y pueden, por ejemplo, ser preparadas haciendo reaccionar óxidos de alquenos correspondientes, tales como, por ejemplo, óxidos de propileno, con la goma de guar para obtener una goma de guar modificada por grupos hidroxipropilo.

Tales gomas de guar no iónicas eventualmente modificadas por grupos hidroxialquilo son, por ejemplo, vendidas bajo las denominaciones comerciales JAGUAR[®] HP8, JAGUAR[®] HP60, JAGUAR[®] HP120, JAGUAR[®] DC 293 y JAGUAR[®] HP 105 por la sociedad MEYHALL, o bajo la denominación GALACTOSOL[®] 4H4FD2 por la sociedad AQUALON.

Los grupos alquilo de los polímeros no iónicos llevan preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono.

Los agentes reductores pueden ser seleccionados entre los tioácidos y sus sales (ácido tioglicólico o tiosulfato, cisteína o cisteamina), los sulfitos de metales alcalinos o alcalinotérreos, los azúcares reductores tales como la glucosa, la vitamina C y sus derivados, los derivados del ácido sulfovínico y las fosfinas.

Los agentes colorantes pueden ser seleccionados entre las estructuras conjugadas lineales o aromáticas (heterocíclicas o no). Entre éstas, se pueden citar los colorantes bencénicos nitrados, los colorantes aromáticos, los colorantes aminobencénicos, los colorantes azoicos, los colorantes antraquinónicos, las diaminas aromáticas, los aminofenoles, los fenoles y naftoles, las porfirinas, las tetrafenilporfirinas, las metaloporfirinas, las ftalocianinas, los carotenoides, los flavonoides, las moléculas fluorescentes (fluoresceína, rodamina, cumarina...).

Los agentes filmógenos pueden ser seleccionados entre los polímeros filmógenos, por ejemplo los descritos en FR-2.739.022, FR-2.757.048 o FR-2.767.699 pertenecientes a l'Oréal.

Los agentes espumantes pueden ser seleccionados generalmente entre los tensioactivos con carácter espumante y los polímeros catiónicos y los polímeros aniónicos con propiedades espumantes, o también puede tratarse de un agente específico, tal como el descrito en FR-2.751.221, perteneciente a l'Oréal.

Las partículas, como principios activos cosméticos, son distintas de las partículas con estructura de corazón-envuelta de la invención y pueden ser seleccionadas entre las partículas orgánicas, minerales o compuestas.

Las composiciones cosméticas según la invención se caracterizan esencialmente por las partículas que contienen.

Estas partículas son, según la invención, partículas que pueden definirse como nanopartículas metálicas pasivadas por grupos carboxilato y eventualmente encapsuladas por medio, por ejemplo, de un material orgánico.

En el sentido de la presente invención, se entiende por "nanopartículas" partículas cuyo tamaño es inferior o igual a 500 nm, preferiblemente comprendido entre 1 nm y 500 nm, preferiblemente aún comprendido entre 1 nm y 100 nm, mejor de 1 nm a 50 nm.

ES 2 289 438 T3

Se entiende por “tamaño de partícula” la dimensión máxima que es posible medir entre dos puntos de la partícula. Tales tamaños son mensurables directamente por técnicas de microscopía, como la microscopía de barrido electrónico o la microscopía de fuerza atómica, o por técnicas indirectas, como la difusión dinámica de la luz.

5 Las partículas incorporadas a las composiciones de la invención pueden tener formas variadas; pueden adoptar, por ejemplo la forma de esferas, de lamelas, de fibras, de tubos o de poliedros; pueden también tener una forma totalmente aleatoria. Una forma preferida es la esférica.

10 Las partículas pasivadas incorporadas a las composiciones de la invención están constituidas en su mayor parte por un metal.

Por metal, se entiende un cuerpo simple constituido únicamente por átomos de un elemento metálico susceptible de generar cationes.

15 En caso en que las partículas pasivadas estén recubiertas y encapsuladas y posean una estructura de corazón-envuelta (“core-shell”), la partícula pasivada constituye el corazón de la partícula pasivada y recubierta con estructura de corazón-envuelta y este corazón o núcleo (“core”) está, pues, constituido en su mayor parte por al menos un metal.

20 Por “en su mayor parte”, se entiende que la partícula está constituido por un 50% o más en masa de al menos un metal.

Preferiblemente, la partícula está constituida por al menos un 80% en masa, preferiblemente aún por al menos un 90% en masa y mejor por un 100% en masa de al menos un metal.

25 Se entiende generalmente por metal el aluminio y todos los elementos de número atómico comprendido entre 21 y 82 y que componen las columnas 3 a 13 de la clasificación periódica de los elementos según la nueva nomenclatura IUPAC: se podrá hacer referencia en este sentido al “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, 80ª Edición en Imprenta.

30 El término metal incluye igualmente todas las aleaciones de estos elementos y las mezclas de estos metales y aleaciones.

35 La partícula puede así también estar constituida en los porcentajes antes citados por una mezcla de dos o más de estos metales y/o aleaciones de éstos.

La partícula puede también ser una partícula constituida por varias zonas, estando constituidas las zonas adyacentes por metales, aleaciones o mezclas diferentes.

40 Son partículas compuestas preferidas partículas de múltiples capas que consisten en un corazón o núcleo interno que forma un substrato constituido por un metal, aleación o mezcla de metales o de aleaciones recubierto al menos parcialmente por una primera capa de un metal, aleación de metal o mezcla de metales o de aleaciones diferente de los que constituyen el corazón o núcleo interno, y eventualmente por una o varias capas más, recubriendo cada una de estas capas al menos parcialmente la capa precedente y estando constituida cada capa por un metal, aleación o mezcla de metales o de aleaciones diferente de la capa siguiente (si ésta existe) y de la capa precedente.

45 Aparte de dicho metal o de dichos metales, el corazón o núcleo puede incluir además impurezas inevitables y estabilizadores de todo tipo.

50 La partícula puede también incluir, por ejemplo, además compuestos metálicos diferentes de metales, tales como óxidos de metales.

55 Así, en el caso del aluminio, el núcleo o corazón puede incluir alúmina Al_2O_3 en una proporción, por ejemplo, del 10%, para un 90% de Al metálico.

El metal que constituye en su mayor parte partículas es seleccionado preferiblemente entre los metales de transición, los metales de tierras raras y sus aleaciones y mezclas.

60 Preferiblemente aún, el metal es seleccionado entre el aluminio, el cobre, la plata, el oro, el indio, el hierro, el platino, el níquel, el molibdeno, el titanio, el tungsteno, el antimonio, el paladio, el zinc, el estaño y sus aleaciones y mezclas.

65 Entre la lista anterior, se prefieren los metales llamados “nobles” y el cobre. Se entiende por metales nobles el oro, la plata, el paladio, el platino y sus aleaciones y mezclas.

La plata es el metal preferido entre todos.

En efecto, según la invención, se evita la pérdida de brillo, debida muy probablemente a la oxidación superficial de la fina capa de plata depositada en la superficie de la fibra queratínica gracias a la pasivación, protección y estabilización procuradas, por ejemplo, por un ácido graso. Esta pasivación, protección y estabilización aumentan cuando se utilizan, como se describe más adelante, partículas recubiertas que llevan una envuelta que rodea un corazón formado por la partícula pasivada.

Según la invención, los grupos carboxilato de fórmula (I) son seleccionados preferiblemente entre los grupos carboxilato derivados de ácidos grasos, los perfluoroalquil(6 a 39C, preferiblemente 10 a 16C)carboxilatos y los hidroxialquil(6 a 39C, preferiblemente 10 a 16C)carboxilatos. Los grupos carboxilato particularmente preferidos son seleccionados entre los grupos miristato, estearato, oleato, behenato y tetradecanoato.

En general, los grupos R de los carboxilatos se dirigen radialmente hacia el exterior de la partícula.

Las partículas según la invención son susceptibles de ser obtenidas por descomposición térmica de un carboxilato del metal que constituye la partícula, respondiendo el carboxilato de metal a la fórmula (II):



donde R es tal como se ha definido antes y M es el metal que constituye la partícula.

Este carboxilato es generalmente seleccionado entre los carboxilatos derivados de ácidos grasos, los perfluoroalquil(6 a 39C, preferiblemente 10 a 16C)carboxilatos y los hidroxialquil(6 a 39C, preferiblemente 10 a 16C)carboxilatos.

Los carboxilatos particularmente preferidos son el miristato, el estearato, el oleato, el behenato y el tetradecanoato.

Preferiblemente, M es plata y el carboxilato de fórmula (II) es entonces preferiblemente el miristato de plata, el estearato de plata, el oleato de plata, el behenato de plata, el tetradecanoato de plata o también un perfluoroalquil(C₆ a C₃₉, preferiblemente C₁₀-C₁₆)carboxilato de plata.

La descomposición térmica es generalmente realizada a una temperatura de 100 a 800°C, preferiblemente de 150 a 500°C, en una atmósfera inerte, por ejemplo una atmósfera de nitrógeno. El producto obtenido es lavado, por ejemplo, con un alcohol y dispersado, por ejemplo, en un solvente apolar con el fin de eliminar los reactivos de partida que no han reaccionado; se separa luego, por ejemplo, por filtración y finalmente se seca. Se obtienen así nanopartículas donde el metal está rodeado por los carboxilatos con las cadenas de alquilo haciendo prominencia hacia el exterior de la partícula y formando una monocapa de un espesor, por ejemplo, de 1 a 2 nm en la superficie de las partículas. Este procedimiento permite obtener partículas de un tamaño tal como se ha definido anteriormente y que presentan además una baja polidispersidad de tamaño.

Para más detalles sobre tal procedimiento de fabricación de nanopartículas metálicas, se podrá hacer referencia a los documentos siguientes:

Two-dimensional Arrangement of Silver Nanoparticles on Water Surface. Koji **ABE** y col., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1998, Vol. 322, pp. 173-178.

Two-dimensional Array of Silver Nanoparticles. Koji **ABE** y col., *Thin Solid Films*, 327-329 (1998), 524-527.

Optical Properties of Dispersion and Monolayer of Silver Nanoparticles. Koji **ABE** y col., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, Vol. 327, pp. 34-36.

Perfluorocarbon-stabilized Silver Nanoparticles Manufactured from Layered Silver Carboxylate. A.J. **Lee** y col., *Chem. Commun.* 2002, 442-443.

Ventajosamente, las partículas incorporadas en las composiciones cosméticas según la invención son partículas recubiertas que consisten en un corazón y una envuelta sólida (estructura "core-shell"), estando constituido el corazón en su mayor parte por al menos un metal y siendo tratado, pasivado, en su superficie externa por grupos carboxilato tales como los definidos anteriormente, estando dicho corazón rodeado, recubierto o encapsulado por una envuelta sólida, y estando comprendido el tamaño de dichas partículas entre 1 nm y 500 nm.

Tales partículas pasivadas y recubiertas no han sido nunca descritas en la técnica anterior y aumentan aún de manera sorprendente los efectos de la invención.

La envuelta puede estar constituida por un material orgánico o por un material inorgánico unido al corazón por una unión no covalente.

Según una primera forma de realización de la invención, la envuelta que rodea el corazón está constituida por un material orgánico.

Por material orgánico, se entiende igualmente todos los materiales que tienen al menos un átomo de carbono.

Según la invención, este material es un material sólido a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

El material orgánico puede así ser seleccionado entre los polímeros u oligómeros orgánicos, ya se trate de compuestos naturales o sintéticos.

Los polímeros u oligómeros de la invención pueden ser obtenidos especialmente por polimerización de radicales o por policondensación.

El material orgánico podrá así ser seleccionado entre los poli(alcohol vinílico), los poli(ácido láctico), los poli(ácido glicólico), los copolímeros de ácido láctico y de ácido glicólico, los poliestirenos, los poli(met)acrilatos de metilo, los copolímeros acrílicos y metacrílicos, las poliamidas, los poliésteres, los poliuretanos y las poliureas.

El material orgánico puede también ser seleccionado entre la celulosa y los derivados de ésta, como las alquil- e hidroxialquilcelulosas, tales como la metilcelulosa, la etilcelulosa y la hidroxietilcelulosa, o como los ésteres de celulosa tales como el acetoftalato de celulosa.

El material orgánico puede finalmente ser seleccionado entre la gelatina y la pectina, eventualmente entrecruzadas, por ejemplo, con glutaraldehído o un polisacárido tal como la carragenina.

El material orgánico preferido es un copolímero de estireno-ácido metacrílico.

Según una segunda forma de realización de la invención, la envuelta que contiene el corazón está constituida por un material inorgánico seleccionado entre los óxidos metálicos y los polímeros organometálicos.

La envuelta, la cápsula constituida por un material orgánico o inorgánico, tiene generalmente un espesor de 2 a 300 nm, preferiblemente de 5 a 250 y preferiblemente aún de 10 a 100.

Hay que hacer notar que esta envuelta, esta cápsula, y conforme a la definición bien conocida de la encapsulación en el ámbito de la técnica, no es una monocapa, una capa molecular, sino una capa que se puede calificar de pared “espesa”, cuyo espesor está generalmente comprendido en el margen antes definido.

Según la invención, la cápsula, recubrimiento o envuelta de material orgánico o inorgánico está unida al núcleo o corazón por una unión física, sin uniones covalentes. En otras palabras, en las partículas incorporadas en las composiciones de la invención, la interfase núcleo/envuelta se define como no presentadora de uniones covalentes.

La formación de la envuelta, de la cápsula, en material orgánico alrededor del núcleo metálico (constituido por la partícula metálica pasivada por los carboxilatos) en las partículas recubiertas de las composiciones de la invención puede ser realizada por diversos procedimientos.

Estos procedimientos, que son generalmente designados por los términos de procedimiento de encapsulación o de nanoencapsulación, son conocidos por el experto en este campo de la técnica y pueden ser generalmente divididos en dos grandes familias: a saber, por una parte los procedimientos fisicoquímicos, y por otra parte los procedimientos químicos.

Los procedimientos fisicoquímicos pueden ser seleccionados entre la separación de fase o coacervación, la evaporación, la extracción con solvente, la gelificación térmica, la precipitación controlada y todos los demás procedimientos fisicoquímicos de microencapsulación conocidos.

Los procedimientos químicos pueden ser seleccionados entre la policondensación interfacial, la polimerización interfacial, la polimerización en medio disperso, la policondensación *in-situ*, la polimerización en emulsión y todos los demás procedimientos químicos de microencapsulación conocidos.

Los procedimientos fisicoquímicos y químicos están descritos con detalle a continuación, pero se podrá acudir al documento “Microencapsulation Methods and Industrial Applications” (ISBN 0-8247-9703-S).

Entre los diversos procedimientos de encapsulación utilizables, se prefiere la encapsulación por polimerización en emulsión y aún más específicamente la encapsulación por polimerización en emulsión tal como se describe en el artículo “Preparation of Polymer Coated Functionalised Silver Nanoparticles” (J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 10642-10643).

Tal como está descrita en el artículo anterior, se obtiene la encapsulación de las nanopartículas por un procedimiento clásico de polimerización por radicales en emulsión. Sin embargo, con el fin de obtener una polimerización

específica sobre la superficie de las nanopartículas metálicas, la fase micelar de la emulsión está constituida por un compuesto anfífilo o una mezcla de compuestos anfífilos cuya parte polar o parte hidrofóbica es afín a la superficie metálica.

5 Tal procedimiento sol-gel permite obtener un sistema de núcleo (corazón)-envuelta ("core/shell") constituido por un núcleo metálico (constituido por una partícula metálica pasivada por carboxilatos y una cápsula de polímero de un espesor superior a 2 nm y clásicamente comprendido entre 2 nm y 300 nm.

10 Entre los diversos constituyentes explotables para realizar la polimerización en emulsión antes descrita, se prefieren:

- el agua y/o el etanol o sus mezclas como fase continua de la emulsión, siendo preferida el agua;
- 15 - las moléculas anfífilas cuya parte polar está constituida por una o varias funciones carboxílicas. Entre las moléculas anfífilas, se prefieren los ácidos grasos y más particularmente el ácido oleico;
- una mezcla de estireno y de ácido metacrílico como monómeros precursores de la cápsula;
- 20 - nanopartículas de plata pasivadas como soporte que se ha de encapsular.

La superficie externa de las partículas pasivadas y recubiertas, es decir, la superficie externa de la cápsula, de la envuelta, puede ser modificada de manera covalente por al menos un grupo químico que sea susceptible de mejorar la adsorción de las partículas sobre las materias queratínicas, tales como el cabello. Esta superficie puede ser modificada también de forma covalente por al menos un grupo químico capaz de reaccionar químicamente con las materias queratínicas, tales como el cabello.

En el primer caso, la adsorción sobre las materias queratínicas, tales como el cabello, de las nanopartículas "core shell" de las composiciones de la invención puede verse mejorada modificando covalentemente la cápsula de material orgánico o inorgánico, tal como un polímero, por diferentes grupos químicos (grupo A a continuación) que hacen la superficie de las partículas, por ejemplo, más hidrofóbica y/o más catiónica y/o más aniónica y/o más hidrofílica.

Se define la adsorción como la utilización de energías de uniones más débiles que las uniones covalentes, es decir, inferior a 50 kcal/mol, entre la materia queratínica, tal como el cabello, y la partícula. Estas uniones de débiles energías son, por ejemplo, las fuerzas de Van der Waals, uniones de hidrógeno, complejos donador-aceptor de electrones, etc.

La agrupación capaz de mejorar la adsorción de las partículas sobre las materias queratínicas es generalmente seleccionada entre las agrupaciones del grupo A siguiente:

Grupo A

- 45 - Ácidos carboxílicos y sus sales.
- Aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.
- Fosfatos.
- 50 - Óxidos de azufre tales como sulfonas, sulfónicos, sulfóxidos y sulfatos.
- Núcleos aromáticos tales como fenilo, triazina, tiofeno e imidazol.

En el segundo caso, se obtiene la adhesión sobre las materias queratínicas, tales como el cabello, de las nanopartículas de la invención modificando covalentemente la cápsula de material orgánico o inorgánico por diferentes agrupaciones (grupo B) capaces de reaccionar químicamente sobre la materia queratínica. Más específicamente, se entiende por grupos que poseen una reactividad sobre la materia queratínica, en particular el cabello, los grupos capaces de formar una unión covalente con esta materia, por ejemplo con las aminas y/o los ácidos carboxílicos y/o los tioles de los aminoácidos que constituyen la materia queratínica. La formación de estas uniones covalentes puede ser espontánea o bien producirse por una activación por la temperatura, el pH, la luz o un correactivo o por un catalizador químico o bioquímico, tal como una enzima.

La agrupación susceptible capaz de reaccionar químicamente con las materias queratínicas, tales como el cabello, es generalmente seleccionada entre las agrupaciones del grupo B siguientes:

ES 2 289 438 T3

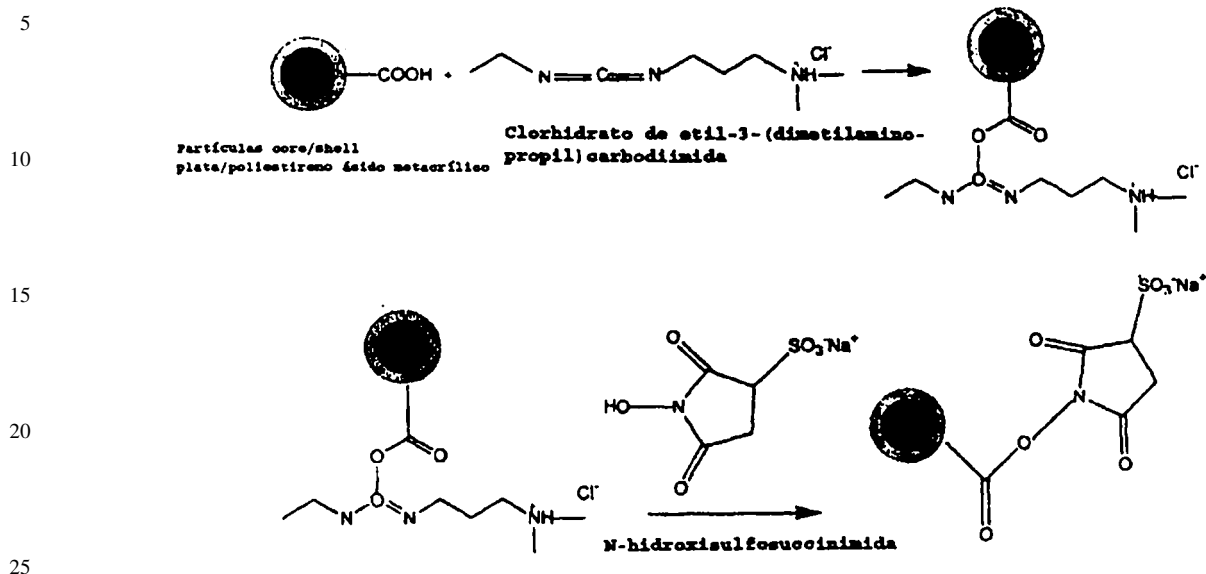
Grupo B

- Epóxidos.
- 5 - Vinilo y vinilo activado: acrilonitrilo, ésteres acrílico y metacrílico, ácido y ésteres crotónicos, ácido y ésteres cinámicos, estireno y derivados, butadieno, éteres de vinilo, vinilcetona, ésteres maleicos, maleimidas, vinilsulfonas...
- 10 - Ácidos carboxílicos y sus derivados: anhídrido, cloruro de ácido, ésteres.
- 10 - Acetales, hemiacetales.
- 10 - Aminales, hemiaminales.
- 15 - Cetonas y alfa-hidroxicetonas, alfa-halocetonas.
- 15 - Lactonas, tiolactonas.
- 20 - Isocianatos.
- 20 - Tiocianatos.
- 20 - Iminas.
- 25 - Imidas (succinimidas, glutimidas).
- 25 - Piridilditíó.
- 25 - Ésteres de N-hidroxisuccinimida.
- 30 - Imidatos.
- 30 - Oxazina y oxazolina.
- 35 - Oxazinio y oxazolinio.
- 35 - Agrupaciones de fórmula R_1X , donde R_1 es un grupo alquilo de 1 a 30C, un grupo arilo de 6 a 30C o un grupo aralquilo de 7 a 30C (grupo alquilo de 1 a 30C) y X es un grupo saliente tal como I, Br, Cl, OSO_3R donde R es H o un grupo alquilo de 1 a 30C, $-SO_2R'$ donde R' es H o un grupo alquilo de 1 a 30C, un grupo tosilo, $N(R'')$ donde R'' es un grupo alquilo de 1 a 30C o $OPO_3(R''')$ donde R''' es H o un grupo alquilo de 1 a 30C; son agrupaciones de fórmula R_1X preferidas los haluros de alquilo, de arilo o de aralquilo.
- 40 - Agrupaciones de fórmula R_2X , donde R_2 representa un anillo carbonado de 3 a 30C o un heterociclo insaturado de 3 a 20 eslabones que contiene uno o varios heteroátomos seleccionados entre N, S, O y P y X es un grupo saliente tal como se ha definido anteriormente; son agrupaciones de fórmula R_2X preferidas los haluros de anillos insaturados tales como la clorotriazina, la cloropirimidina, la cloroquinoxalina y el clorobenzotriazol.
- 45 - Agrupaciones de fórmula: R_3SO_2X , donde R_3 tiene el mismo significado que R_1 y X representa un grupo saliente y tiene el significado dado anteriormente.
- 50 - Lactonas.
- 55 - Tiolactonas.
- 55 - Siloxanos.

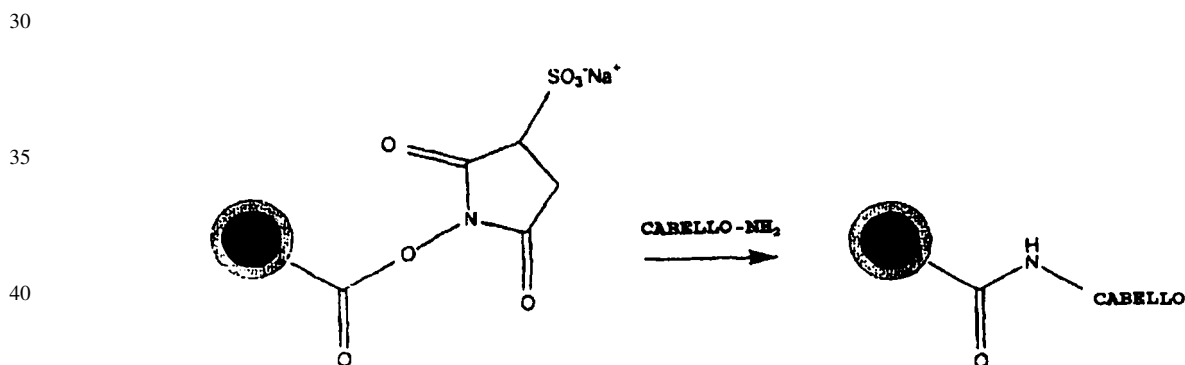
60 A modo de ejemplo, de forma no exhaustiva, se puede citar la activación por la N-hidroxisulfosuccinimida de partículas con corazón/envuelta (cáscara) ("core/shell") de tipo plata/copolímero de estireno y metacrílico. Las funciones sulfosuccinimida están, en el caso de una envuelta o cápsula orgánica, injertadas en la superficie de las partículas por medio de los grupos carboxílicos que posee el polímero de la cápsula. Tal grupo de superficie permite unir covalentemente las nanopartículas de la invención al cabello por reacción sobre las aminas libres superficiales que posee la fibra capilar (véase el esquema de reacción que se da a continuación).

65

1 - Activación de las nanopartículas pasivadas encapsuladas



2 - Aplicación sobre cabello



Hay que hacer notar que las funciones químicas sobre la superficie de la materia queratínica, por ejemplo de la fibra capilar, pueden ser densificadas por un pretratamiento de la fibra mediante una solución de polímero que tenga una afinidad particular por la fibra y que presente funciones reactivas. En el ejemplo anterior, la densidad de las funciones amina en la superficie de la fibra puede aumentar, por ejemplo, absorbiendo previamente polietilenimina.

Con el fin de aumentar la durabilidad del efecto en el tiempo, aparte de mejorar la adhesión o la adsorción, es posible utilizar partículas metálicas -que según la invención son pasivadas por grupos carboxilato- encapsuladas por una envuelta de polímero orgánico u organomineral reactivo capaz de crear uniones covalentes entre las partículas tras la evaporación de la fase solvente.

En las composiciones cosméticas, las nanopartículas metálicas tratadas (pasivadas) y eventualmente encapsuladas recubiertas de la invención están generalmente presentes en una concentración comprendida entre el 0,0001% y el 50%, preferiblemente entre el 0,01% y el 5% y aún más preferiblemente entre el 0,05% y el 2% en masa de la masa total de la composición.

La composición según la invención incluye además un medio fisiológicamente aceptable. Se designa así un medio susceptible de ser aplicado sobre las fibras queratínicas y en particular sobre el cabello de los seres humanos.

El medio fisiológicamente aceptable de la composición incluye generalmente al menos un solvente; el solvente permite especialmente vehiculizar las nanopartículas metálicas pasivadas y eventualmente encapsuladas. El solvente puede ser generalmente seleccionado entre los solventes orgánicos, el agua y sus mezclas.

Los solventes orgánicos son generalmente seleccionados entre los alcoholes alifáticos C₁ a C₄, tales como el etanol y el isopropanol, los polioles como el glicerol o el propilenglicol, los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico, los alcanos, en particular C₅ a C₁₀, la acetona, la metiletilcetona, el acetato de metilo, el acetato de butilo, el acetato de alquilo, el dimetoxietano, el dietoxietano y sus mezclas.

Las composiciones según la invención pueden ser acondicionadas bajo formas diversas y especialmente en un dispositivo aerosol.

La composición según la invención puede entonces contener un propulsor. El propulsor está constituido por los gases comprimidos o licuados habitualmente empleados para la preparación de composiciones aerosol. Se empleará preferiblemente el aire, el gas carbónico, el nitrógeno comprimido o también un gas soluble, tal como el éter dimetílico, los hidrocarburos halogenados (fluorados en particular) o no y sus mezclas.

Las composiciones de la invención pueden además contener aditivos cosméticos habituales seleccionados entre esta lista no exhaustiva, tales como los agentes reductores, los agentes oxidantes, los agentes espesantes, los suavizantes, los agentes antiespumantes, los colorantes directos o de oxidación, los nácares, los perfumes, los peptizantes, los conservantes y los tensioactivos aniónicos o anfotéricos.

La composición cosmética de la invención puede ser una composición cosmética de tratamiento, en particular una composición para aportar brillo a las materias queratínicas, pero, bajo una forma de realización preferida, se trata de una composición cosmética capilar, en particular de una composición para aportar brillo al cabello.

Las composiciones cosméticas capilares de la invención, tras aplicación sobre la cabellera, pueden ser aclaradas o no. Las composiciones especialmente capilares (formulaciones) pueden presentarse bajo formas galénicas diferentes, tales como una loción, un "spray", una espuma, una laca, un post-champú o un champú, por ejemplo.

La invención será mejor comprendida con ayuda de los ejemplos ilustrativos no limitativos que se dan a continuación y que constituyen modos de utilización preferencial de la composición de la invención. Los porcentajes de los ejemplos están expresados en peso y m.a. significa materia activa.

Ejemplo comparativo

En este ejemplo, se prepara una composición según la presente invención y una composición según la técnica anterior.

Composición 1 (según la invención)

Nanopartículas de plata pasivadas ^[1]	0,1% [m.a.]
Ciclopentasiloxano ^[2]	10%
Etanol	5%
Benzoato de alquilo C12-C15 ^[3]	1%
Perfume	Cs
Isododecano ^[4]	Csp 100%

[1] Se obtienen las nanopartículas de plata^[a,b] por descomposición térmica (250°C) bajo nitrógeno de miristato de plata^[c]. Se lava el residuo obtenido con etanol, se filtra y se seca y se solubiliza después a una concentración del 1% en isododecano^[4]. Tal como muestran los clichés de microscopía electrónica de transmisión (TEM) realizados, las nanopartículas de plata sintetizadas presentan un diámetro comprendido entre 5 a 20 nm.

[2] Comercializado por Dow Corning bajo la denominación de marca Dow Corning 1501 Fluid.

[3] Comercializado por Witco bajo la denominación de marca Finsolv TN.

[4] Comercializado por Permethyl bajo la denominación de marca Permethyl 99A.

[a] Two-dimensional Arrangement of Silver Nanoparticles on Water Surface. Koji ABE y col., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1998, Vol. 322, pp. 173-178.

[b] Optical Properties of Dispersion and Monolayer of Silver Nanoparticles. Koji ABE y col., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, Vol. 327, pp. 34-36.

[c] Two-dimensional Array of Silver Nanoparticles. Koji ABE y col., *Thin Solid Films*, 327-329 (1998), 524-527.

ES 2 289 438 T3

Composición 2 (según la técnica anterior)

Nanopartículas de plata pasivadas ^[5]	0,1% [m.a.]
Ciclopentasiloxano ^[2]	10%
Etanol	5%
Benzoato de alquilo C12-C15 ^[3]	1%
Perfume	Cs
Isododecano ^[4]	Csp 100%

[5] Nanopartículas de plata comercializadas bajo la referencia "Nanocrystalline Silver Dispersion" por la sociedad Nanophase Technologies. Tal como muestran los clichés de microscopía electrónica de transmisión (TEM) realizados, las nanopartículas presentan un diámetro comprendido entre 5 a 20 nm.

Cada una de las composiciones precedentes es aplicada sobre un mechón de cabellos castaños de 2,7 g (cabellos europeos de 20 cm de longitud) a razón de un gramo de composición por mechón. Tras la aplicación, se secan los mechones en casco (70°C) durante 30 minutos.

Se realiza entonces una medición de brillo sobre un lote de 10 mechones tratados como se ha indicado antes por una u otra de las composiciones.

El brillo es determinado con ayuda de un fotogoniómetro por medición de las reflexiones especular y difusa de mechones de cabellos puestos en plano sobre un soporte. Con ayuda de una lámpara de xenón de arco de 175 Vatios (modelo ORC175F) acoplada a un filtro V (lambda), se emite una luz sobre el mechón bajo un ángulo de +30° con respecto a la normal a su superficie. Con ayuda de un brazo de recepción móvil, se mide la reflexión especular (R) correspondiente al máximo de intensidad luminosa reflejada en las proximidades de -30° de ángulo y la reflexión difusa (D) correspondiente a la luz reflejada bajo un ángulo de +15°. Según la invención, se determina el brillo calculando la razón (R)/(D).

Con el fin de evaluar la permanencia del brillo en el tiempo, se renueva la medición del brillo sobre los mismos mechones tratados después de 1 mes de almacenamiento de estos últimos en el ambiente (20°C y 50% de HR).

En la tabla III siguiente se dan los resultados obtenidos en términos de estabilidad del brillo:

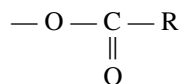
TABLA III

	Brillo antes del tratamiento	Brillo justo después del tratamiento	Brillo de los mechones tratados des- pués de 1 mes
Composición 1 (invención)	25 ± 2	34 ± 2	31 ± 4
Composición 2 (técnica anterior)	24 ± 3	30 ± 3	25 ± 3

Como muestra la tabla III anterior, se observa que la composición de la invención conserva estas propiedades de brillo después de un mes de almacenamiento de los mechones en el ambiente. Comparativamente, la composición de la técnica anterior pierde la totalidad de su poder reflector después de 1 mes de almacenamiento de los mechones en el ambiente.

REIVINDICACIONES

5 1. Composición cosmética que contiene, en un medio fisiológicamente aceptable, partículas, estando constituidas dichas partículas en su mayor parte por al menos un metal nativo, siendo dichas partículas partículas pasivadas, tratadas en su superficie externa por grupos carboxilato de fórmula



10 donde R representa un grupo hidrocarbonado lineal de 6 a 40C que contiene eventualmente uno o varios dobles enlaces etilénicos y estando además eventualmente substituido por uno o varios substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo y los halógenos y siendo el tamaño de dichas partículas inferior o igual a 500 nm.

15 2. Composición según la reivindicación 1, donde, en la fórmula (I), r es un grupo hidrocarbonado substituido por uno o varios átomos de flúor.

20 3. Composición según la reivindicación 1, que contiene además un agente que presenta una actividad cosmética seleccionado entre:

- los sacáridos, los oligosacáridos y los polisacáridos hidrolizados o no, modificados o no;
- los aminoácidos, los oligopéptidos, los péptidos, las proteínas hidrolizadas o no, modificadas o no, los poliaminoácidos y las enzimas;
- los ácidos y alcoholes grasos ramificados o no;
- las ceras animales, vegetales o minerales;
- las ceramidas y las pseudoceramidas;
- los ácidos orgánicos hidroxilados;
- los filtros UV;
- los antioxidantes y los agentes anti-radicales libres;
- los quelantes;
- los agentes anti-caspa;
- los agentes reguladores de la seborrea;
- los agentes calmantes;
- los tensioactivos catiónicos;
- los polímeros catiónicos y anfotéricos;
- las siliconas organomodificadas o no;
- los aceites minerales, vegetales o animales;
- los poliisobutenos y poli(α -olefinas);
- los ésteres;
- los polímeros aniónicos solubles o dispersos;
- los polímeros no iónicos solubles o dispersos;
- los agentes reductores;
- los agentes colorantes y materias colorantes, y especialmente los colorantes capilares;
- los agentes espumantes;
- los agentes filmógenos;

ES 2 289 438 T3

- las partículas, distintas de las partículas pasivadas, tratadas, definidas en la reivindicación 1,
- y sus mezclas.

5 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el agente que presenta una actividad cosmética está presente en una proporción del 0,001 al 10% en peso de la composición cosmética, preferiblemente del 0,01 al 5% en peso.

10 5. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el tamaño de dichas partículas está comprendido entre 1 nm y 500 nm, preferiblemente entre 1 nm y 100 nm y preferiblemente aún entre 1 nm y 50 nm.

15 6. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas tienen la forma de esferas, lamelas, fibras, tubos, poliedros o una forma aleatoria.

 7. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la partícula está constituida por al menos un 80% en masa de al menos un metal, preferiblemente por al menos un 90% en masa y preferiblemente aún por un 100% en masa de al menos un metal.

20 8. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el metal que constituye en su mayor parte las partículas es seleccionado entre el aluminio y los elementos de número atómico de 21 a 82 y que componen las columnas 3 a 13 de la clasificación periódica de los elementos, y las aleaciones de éstos.

25 9. Composición cosmética según la reivindicación 8, donde las partículas están constituidas por una mezcla de dos o más de dichos metales y/o aleaciones de éstos.

 10. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas son partículas compuestas constituidas por varias zonas, estando constituidas las zonas adyacentes por metales, aleaciones o mezclas diferentes.

30 11. Composición cosmética según la reivindicación 10, donde las partículas son partículas compuestas multicapa que consisten en un corazón o núcleo interno constituido por un metal, aleación o mezcla de metales o de aleaciones recubierto al menos parcialmente por una primera capa de un metal, aleación de metal o mezcla de metales o de aleaciones diferente de los que constituyen el corazón o núcleo interno, y eventualmente por una o varias capas más, recubriendo cada una de estas capas al menos parcialmente la capa precedente y estando constituida cada una de estas capas por un metal, aleación o mezcla diferente de la capa siguiente y de la capa precedente.

 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas contienen además impurezas inevitables y estabilizadores.

40 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas incluyen además compuestos metálicos distintos de metales tales como óxidos de metales.

45 14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el metal que constituye en su mayor parte las partículas es seleccionado entre los metales de transición, los metales de tierras raras y sus aleaciones y mezclas.

50 15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el metal que constituye en su mayor parte las partículas es seleccionado entre el aluminio, el cobre, la plata, el oro, el indio, el hierro, el platino, el níquel, el molibdeno, el titanio, el tungsteno, el antimonio, el paladio, el zinc, el estaño y sus aleaciones y mezclas.

55 16. Composición según la reivindicación 15, donde el metal que constituye en su mayor parte las partículas es seleccionado entre el oro, la plata, el paladio, el platino y sus aleaciones y mezclas.

 17. Composición según la reivindicación 16, donde el metal es la plata.

60 18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los grupos carboxilato son seleccionados entre los grupos carboxilato derivados de ácidos grasos, los perfluoroalquil(6 a 39C, preferiblemente 10 a 16C)carboxilatos y los hidroxialquil(6 a 39C, preferiblemente 10 a 16C)carboxilatos.

 19. Composición según la reivindicación 18, donde los grupos carboxilato son seleccionados entre los grupos miristato, estearato, oleato, behenato y tetradecanoato.

65 20. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los grupos R de los carboxilatos se dirigen radialmente hacia el exterior de la partícula.

ES 2 289 438 T3

21. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas son susceptibles de ser obtenidas por descomposición térmica de un carboxilato del metal que constituye la partícula, respondiendo el carboxilato de metal a la fórmula (II):



donde R es tal como se ha definido en la reivindicación 1 y M es el metal que constituye la partícula.

22. Composición según la reivindicación 21, donde el carboxilato es seleccionado entre los carboxilatos derivados de ácidos grasos, los perfluoroalquil(6 a 39C, preferiblemente 10 a 16C)carboxilatos y los hidroxialquil(6 a 39C, preferiblemente 10 a 16C)carboxilatos.

23. Composición según la reivindicación 22, donde el carboxilato es seleccionado entre el miristato, el estearato, el oleato, el behenato y el tetradecanoato.

24. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 22 y 23, donde el metal M es la plata y el carboxilato de fórmula (II) es entonces preferiblemente el miristato de plata, el estearato de plata, el oleato de plata, el behenato de plata, el tetradecanoato de plata o también un perfluoroalquil(C₆ a C₃₉, preferiblemente C₁₀ a C₁₆)carboxilato de plata.

25. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, donde la descomposición térmica es realizada a una temperatura de 100 a 800°C, preferiblemente de 100 a 500°C, en una atmósfera inerte, por ejemplo una atmósfera de nitrógeno.

26. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, donde las partículas son partículas recubiertas que consisten en un corazón y una envuelta sólida, estando constituido dicho corazón por una partícula tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25.

27. Composición según la reivindicación 26, donde la envuelta es de un material orgánico o inorgánico unido al corazón por una unión no covalente.

28. Composición según la reivindicación 27, donde el material orgánico que constituye la envuelta de las partículas es seleccionado entre los polímeros y oligómeros orgánicos.

29. Composición según la reivindicación 28, donde el material orgánico que constituye la envuelta de las partículas es seleccionado entre los poli(alcohol vinílico), los poli(ácido láctico), los poli(ácido glicólico), los copolímeros de ácido láctico y de ácido glicólico, los poliestirenos, los poli(met)acrilatos de metilo, los copolímeros acrílicos y metacrílicos, las poliamidas, los poliésteres, los poliuretanos y las poliureas.

30. Composición según la reivindicación 28, donde el material orgánico que constituye la envuelta de las partículas es seleccionado entre la celulosa y los derivados de ésta, como las alquil- e hidroxialquilcelulosas, tales como la metilcelulosa, la etilcelulosa y la hidroxialquilcelulosa, o como los ésteres de celulosa tales como el acetofalato de celulosa.

31. Composición según la reivindicación 27, donde el material orgánico que constituye la envuelta de las partículas es seleccionado entre la gelatina y la pectina, eventualmente entrecruzadas, por ejemplo, con glutaraldehído o un polisacárido tal como la carragenina.

32. Composición según la reivindicación 29, donde el material orgánico que constituye la envuelta de las partículas es un copolímero de estireno-ácido metacrílico.

33. Composición según la reivindicación 27, donde la envuelta de las partículas está constituida por un material inorgánico seleccionado entre los óxidos metálicos y los polímeros organometálicos.

34. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 33, donde la envuelta de las partículas tiene un espesor de 2 a 300 nm, preferiblemente de 5 a 250 y preferiblemente aún de 10 a 100.

35. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 34, donde la superficie externa de las partículas está modificada covalentemente por al menos un grupo químico susceptible de mejorar la adsorción de las partículas sobre las materias queratínicas tales como el cabello.

36. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 34, donde la superficie externa de las partículas está modificada covalentemente por al menos un grupo químico susceptible de reaccionar químicamente con las materias queratínicas tales como el cabello.

37. Composición según la reivindicación 35, donde el grupo químico susceptible de mejorar la adsorción de las partículas sobre las materias queratínicas es seleccionado entre los grupos siguientes:

- Ácidos carboxílicos y sus sales.
- Aminas primarias, secundarias, terciarias y cuaternarias.
- Fosfatos.
- Óxidos de azufre tales como sulfonas, sulfónicos, sulfóxidos y sulfatos.
- Núcleos aromáticos tales como fenilo, triazina, tiofeno e imidazol.

38. Composición según la reivindicación 36, donde el grupo químico susceptible de reaccionar químicamente con las materias queratínicas es seleccionado entre los grupos siguientes:

- Epóxidos.
- Vinilo y vinilo activado: acrilonitrilo, ésteres acrílico y metacrílico, ácido y ésteres crotónicos, ácido y ésteres cinámicos, estireno y derivados, butadieno, éteres de vinilo, vinilcetona, ésteres maleicos, maleimidas, vinilsulfonas...
- Ácidos carboxílicos y sus derivados: anhídrido, cloruro de ácido, ésteres.
- Acetales, hemiacetales.
- Aminaes, hemiaminaes.
- Cetonas y alfa-hidroxicetonas, alfa-halocetonas.
- Lactonas, tiolactonas.
- Isocianatos.
- Tiocianatos.
- Iminas.
- Imidas tales como succinimidas y glutimidas.
- Piridiltío.
- Ésteres de N-hidroxisuccinimida.
- Imidatos.
- Oxazina y oxazolina.
- Oxazinio y oxazolinio.
- Agrupaciones de fórmula R_1X , donde R_1 es un grupo alquilo de 1 a 30C, un grupo arilo de 6 a 30C o un grupo aralquilo de 7 a 30C (grupo alquilo de 1 a 30C) y X es un grupo saliente tal como I, Br, Cl, OSO_3R donde R es H o un grupo alquilo de 1 a 30C, $-SO_2R'$ donde R' es H o un grupo alquilo de 1 a 30C, un grupo tosilo, $N(R'')_3$ donde R'' es un grupo alquilo de 1 a 30C o $OPO_3(R''')_2$ donde R''' es un H o un grupo alquilo de 1 a 30C.
- Agrupaciones de fórmula R_2X , donde R_2 representa un anillo carbonado de 3 a 30C o un heterociclo insaturado de 3 a 20 eslabones que contiene uno o varios heteroátomos seleccionados entre N, S, O y P y X es un grupo saliente tal como se ha definido anteriormente, tales como la clorotriazina, la cloropirimidina, la cloroquinoxalina y el clorobenzotriazol.
- Agrupaciones de fórmula: R_3SO_2X , donde R_3 tiene el mismo significado que R_1 y X representa un grupo saliente y tiene el significado dado anteriormente.
- Lactonas.
- Tiolactonas.
- Siloxanos.

ES 2 289 438 T3

39. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde las partículas están presentes en la composición en una concentración comprendida entre el 0,0001% y el 50%, preferiblemente el 0,01 y el 5% y preferiblemente aún entre el 0,05% y el 2% en masa de la masa total de la composición.

5 40. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el medio fisiológicamente aceptable incluye al menos un solvente.

41. Composición según la reivindicación 40, donde el solvente es seleccionado entre los solventes orgánicos, el agua y sus mezclas.

10 42. Composición según la reivindicación 41, donde los solventes orgánicos son seleccionados entre los alcoholes alifáticos C₁ a C₄ tales como el etanol y el isopropanol, los polioles como el glicerol o el propilenglicol, los alcoholes aromáticos como el alcohol bencílico, los alcanos, en particular C₅ a C₁₀, la acetona, la metiletilcetona, el acetato de metilo, el acetato de butilo, el acetato de alquilo, el dimetoxietano, el dietoxietano y sus mezclas.

15 43. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene además aditivos cosméticos seleccionados entre los agentes reductores, los agentes oxidantes, los agentes espesantes, los suavizantes, los agentes antiespumantes, los colorantes directos o de oxidación, los nácares, los perfumes, los peptizantes, los conservantes y los tensioactivos aniónicos o anfotéricos.

20 44. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que es una composición cosmética de tratamiento, en particular para aportar brillo a las materias queratínicas.

25 45. Composición según la reivindicación 44, que es una composición capilar, en particular para aportar brillo al cabello.

46. Composición según la reivindicación 45, que se presenta en forma de una loción, de un "spray", de una espuma, de una laca, de un post-champú o de un champú.

30 47. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que está acondicionada en un dispositivo aerosol.

35 48. Partículas recubiertas consistentes en un corazón y una envuelta sólida tales como las definidas en una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 38.

49. Procedimiento cosmético de tratamiento de las materias queratínicas tales como el cabello, en particular para aportar brillo a las materias queratínicas, tales como el cabello, consistente en la aplicación sobre materias queratínicas tales como el cabello de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 47.

40 50. Utilización de la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 47 para aportar brillo a materias queratínicas tales como el cabello.

45 51. Utilización de las partículas según la reivindicación 48, o tales como las descritas en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, en una composición cosmética para aportar brillo a las materias queratínicas tales como el cabello.

50

55

60

65