



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 288 026**

51 Int. Cl.:
A61Q 5/06 (2006.01)
A61K 8/90 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **99950819 .5**
86 Fecha de presentación : **25.10.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1043969**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.10.2000**

54 Título: **Dispositivo de frasco bomba que contiene un policondensado y al menos una unidad de poliuretano.**

30 Prioridad: **03.11.1998 FR 98 13807**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

72 Inventor/es: **Vilbert, Arnaud**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

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

Dispositivo de frasco bomba que contiene un policondensado y al menos una unidad de poliuretano.

5 La invención tiene por objeto dispositivos de frasco bomba consistentes en un reservorio que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, un polímero (A) multiselecionado que tiene al menos una unidad de poliuretano y un polímero filmógeno (B), siendo seleccionados los polímeros (A) y (B) de tal forma que se obtengan, a la salida del dispositivo, gotitas de composición de diámetro medio inferior a 80 μm . Contempla igualmente un procedimiento para dar forma o mantener el peinado consistente en la utilización de estos dispositivos, así como su uso para la fabricación de un producto de peluquería.

10 La fijación del peinado es un elemento importante del peinado que consiste en mantener la forma ya realizada o en dar forma al cabello y fijarlo simultáneamente.

15 Los productos capilares para dar forma al peinado y/o mantenerlo más extendidos en el mercado de la cosmética son composiciones para pulverizar esencialmente constituidas por una solución más frecuentemente alcohólica y/o acuosa y por uno o varios materiales, generalmente resinas poliméricas, cuya función es formar soldaduras entre los cabellos, también llamados materiales fijadores, en mezcla con diversos adyuvantes cosméticos. Esta solución puede estar acondicionada, por ejemplo, en un frasco bomba.

20 Para satisfacer las obligaciones ligadas al ambiente, las composiciones para la fijación del peinado deben desprender cada vez menos compuestos orgánicos volátiles (COV). A este efecto, la cantidad de solventes orgánicos volátiles en la composición es menor y estos solventes están reemplazados por agua. Sin embargo, esta modificación de la formulación de las composiciones capilares tiene por efecto nefasto aumentar mucho su viscosidad.

25 El acondicionamiento en forma de frasco bomba es especialmente práctico para el usuario, que puede dosificar fácilmente la cantidad de producto que desea aplicar. Sin embargo, este tipo de acondicionamiento hace a veces difícil la aplicación del producto de manera homogénea sobre los cabellos, ya que las gotitas de producto que salen del frasco bomba son frecuentemente demasiado grandes. Este inconveniente es particularmente marcado para las composiciones viscosas para las cuales se obtienen difícilmente gotitas finas.

30 La calidad de la pulverización obtenida por medio de un dispositivo de frasco bomba, es decir, esencialmente la distribución de las gotitas en el espacio a la salida del conducto, depende mucho de la constitución química de la composición utilizada. Se pone entonces un interés muy particular en la realización de dispositivos de frasco bomba que den lugar a finas gotitas, a pesar de una viscosidad elevada de las composiciones.

35 Es conocida por la patente DE 195 41 326 la preparación de composiciones de peinado que contienen un polímero con unidad de poliuretano como polímero fijador. Los dispositivos pueden, no obstante, mejorar en lo que concierne especialmente a las propiedades cosméticas que confieren al cabello, ofreciendo al mismo tiempo una mejor calidad de pulverización.

40 De manera sorprendente e inesperada, la Solicitante ha descubierto, en contra de lo esperado, que era posible producir dispositivos de frasco bomba que satisfacen las exigencias antes expresadas, realizando una selección, por una parte, sobre la composición cosmética, y, por otra parte, sobre los medios de distribución de esta composición.

45 La invención tiene por objeto un dispositivo de frasco bomba que incluye un reservorio que contiene una composición capilar, así como medios de distribución de la composición, caracterizado por:

50 (1) contener la composición, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un policondensado (A) que tiene al menos una secuencia de poliuretano y al menos un polímero filmógeno (B) diferente de (A);

(2) seleccionar los polímeros (A) y (B) y el dispositivo de forma que se obtengan, a la salida del dispositivo, gotitas de composición de diámetro medio inferior o igual a 80 μm ;

55 el policondensado se forma por una distribución de bloques, obteniéndose esta distribución a partir de:

- (1) al menos un compuesto que contiene dos o más de dos átomos de hidrógeno activos por molécula;
- 60 (2) al menos un diol o una mezcla de dioles que contienen radicales ácidos o sus sales;
- (3) al menos un di- o poliisocianato.

65 Y los compuestos (1) son seleccionados entre el grupo consistente en los poliesteres.

El diámetro de las gotitas es medido para una temperatura de la composición próxima a 20°C en el interior del dispositivo de frasco bomba y el diámetro de las gotitas es medido a 20 cm del conducto.

Otro objeto de la invención se relaciona con un procedimiento para dar forma al peinado o mantenerlo, consistente en la utilización de este dispositivo de frasco bomba.

Otro objeto más de la invención se relaciona con la utilización de este dispositivo para la fabricación de un producto de peinado.

Los policondensados que incluyen al menos una secuencia de poliuretano particularmente contemplados por la presente invención son los descritos en las patentes EP 0.751.162, EP 0.637.600, FR 2.743.297 y EP 0.648.485, de las cuales es Titular la Solicitante, así como en las patentes EP 0.656.021 o WO 94/03510 de la Sociedad BASF y EP 0.619.111 de la Sociedad National Starch.

Los policondensados utilizados según la invención pueden ser solubles en el medio cosméticamente aceptable, especialmente tras neutralización por una base orgánica o mineral, o también formar una dispersión en este medio. La dispersión puede incluir entonces al menos un 0,05% de tensioactivo que permita dispersar y mantener en dispersión el policondensado.

Según la invención, se puede utilizar todo tipo de tensioactivo en dicha dispersión, pero preferiblemente un tensioactivo no iónico. El tamaño medio de las partículas del policondensado en la dispersión está preferiblemente comprendido entre 0,1 y 1 micra.

Los compuestos (1) son seleccionados dentro del grupo consistente en los poliesteres.

Entre éstos, se citan más particularmente los compuestos polihidroxi, tales como los poliéster dioles y los poliéster poliamida dioles.

Los poliéster dioles son preferiblemente saturados y se obtienen, por ejemplo, a partir de la reacción de ácidos policarboxílicos saturados o insaturados con alcoholes polihídricos. Para preparar estos compuestos, se pueden utilizar, por ejemplo, el ácido adípico, el ácido succínico, el ácido ftálico, el ácido tereftálico y el ácido maleico. Entre los alcoholes polihídricos apropiados para preparar los poliésteres se incluyen, por ejemplo, el etilenglicol, el 1,2-propilenglicol, el 1,4-butanodiol, el neopentilglicol y el hexanodiol.

El compuesto del grupo (1) es un poliesterol, especialmente un poliéster diol formado por la reacción de al menos un (di)-poliol (1_a) y de al menos un ácido (1_b). el (di)-poliol (1_a) es, en particular, seleccionado entre el grupo consistente en neopentilglicol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol y (di)-polietilenglicol. El ácido (1_b) es, en particular, seleccionado entre el grupo consistente en ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido adípico y ácido (poli)láctico.

Como compuesto (2), se puede utilizar especialmente un ácido hidroxicarboxílico, tal como el ácido dimetilolpropanoico (DMPA) o un ácido 2,2-hidroximetil-carboxílico. En general, el compuesto (2) es útil como bloque de copulación. Como compuestos (2), se prefieren los que tienen al menos un poli(ácido (alfa-hidroxicarboxílico diol)).

Los compuestos (2) particularmente preferidos según la invención son los seleccionados entre el grupo consistente en el ácido 2,2-di(hidroximetil)acético, el ácido 2,2-dihidroximetilpropiónico, el ácido 2,2-dihidro-ximetilbutírico y el ácido 2,2-dihidroximetilpentanoico.

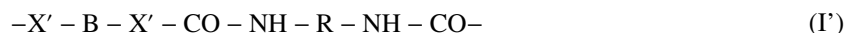
El di- o poliisocianato (3) puede ser seleccionado, en particular, entre el grupo consistente en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de toluileno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano (DPMD) y 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano (DCMD), diisocianato de metilen-di-p-fenilo, metilenbis(4-ciclohexilisocianato), diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4,4'-difetilmetano, diisocianato de 2,2'-dimetil-4,4'-difetilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, mezclas de diisocianato de 2,4- y de 2,6-tolueno, 2,2'-dicloro-4,4'-diisocianato difenilmetano, 2,4-dibromo-1,5-diisocianato naftaleno, 1,4-diisocianato butano, hexano-1,6-diisocianato y ciclohexano-1,4-diisocianato.

El policondensado puede ser formado con ayuda de un compuesto suplementario (4) que sirve, en general, para prolongar la cadena del policondensado. Estos compuestos (4) pueden ser seleccionados dentro del grupo consistente especialmente en los glicoles saturados o insaturados, tales como el etilenglicol, el dietilenglicol, el neopentilglicol y el trietilenglicol; los aminoalcoholes, tales como la etanolamina, la propanolamina y la butanolamina; las aminas primarias heterocíclicas, aromáticas, cicloalifáticas y alifáticas; las diaminas; los ácidos carboxílicos, tales como los ácidos carboxílicos alifáticos, aromáticos y heterocíclicos, como el ácido oxálico, succínico, glutárico, adípico, sebáico y tereftálico; y los ácidos aminocarboxílicos. Los compuestos (4) preferidos son los dioles alifáticos.

Los policondensados según la invención pueden también formarse a partir de compuestos suplementarios (5) que tienen un esqueleto siliconado, tales como los polisiloxanos, los polialquilsiloxanos o los poliarilsiloxanos, especialmente los polietilsiloxanos, los polimetilsiloxanos y los polifenilsiloxanos, que llevan eventualmente cadenas hidrocarbonadas injertadas sobre los átomos de silicio.

ES 2 288 026 T3

Las secuencias de poliuretano del polímero utilizadas ventajosamente presentan una unidad repetitiva de base que responde a la fórmula general siguiente:

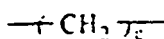
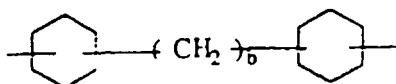
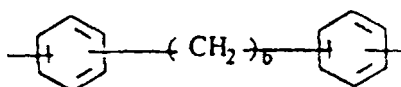
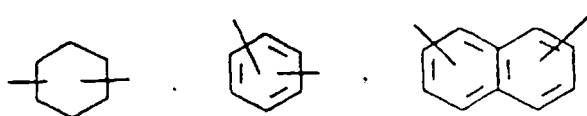


donde:

- X' representa O;
- B es un radical hidrocarbonado bivalente, estando este radical substituido o no, y
- R es un radical divalente seleccionado entre los radicales alquileo de tipo aromático, alifático C₁ a C₂₀ o cicloalifático C₁ a C₂₀, estando estos radicales substituidos o no.

Preferiblemente, el radical B es un radical C₁ a C₂₀ y es portador de un grupo que presenta una o más funciones carboxílicas y/o una o más funciones sulfónicas, estando dichas funciones carboxílicas y/o sulfónicas en forma libre o bien neutralizadas parcial o totalmente por una base mineral u orgánica.

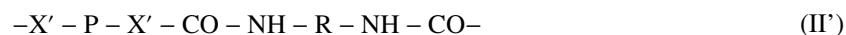
El radical R es ventajosamente seleccionado entre los radicales que responden a las fórmulas siguientes:



donde b es un número entero comprendido entre 0 y 3 y c un número entero comprendido entre 1 y 20, preferiblemente comprendido entre 2 y 12.

En particular, el radical R es seleccionado entre los radicales hexametileno, 4,4''bifenilenmetano, 2,4- y/o 2,6-tolileno, 1,5-naftileno, p-fenileno, metilen-4,4-bis-ciclohexilo y el radical divalente derivado de la isoforona.

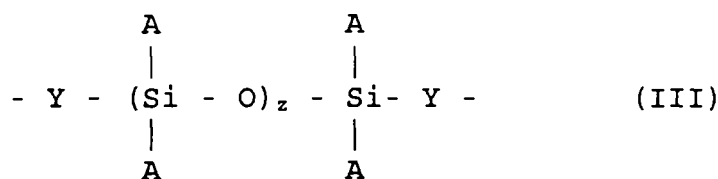
El policondensado utilizado según la invención que contiene al menos una secuencia de poliuretano puede ventajosamente contener también al menos una secuencia de polisiloxano cuya unidad repetitiva de base responde, por ejemplo, a la fórmula general (II') siguiente:



donde:

- P es un segmento polisiloxánico,
- X' representa O y
- R es un radical divalente seleccionado entre los radicales alquileo de tipo aromático, alifático C₁ a C₂₀ o cicloalifático C₁ a C₂₀, estando estos radicales substituidos o no.

Ventajosamente, el segmento polisiloxánico P responde a la fórmula general siguiente:



donde:

- los radicales A, que pueden ser idénticos o diferentes, son seleccionados, por una parte, entre radicales hidrocarbonados monovalentes C₁ a C₂₀ exentos o substancialmente exentos de insaturación etilénica y, por la otra, entre radicales aromáticos;

- Y representa un radical hidrocarbonado bivalente, y

- z representa un número entero seleccionado de tal forma que el peso molecular medio del segmento de polisiloxano esté comprendido entre 300 y 10.000.

En general, el radical bivalente Y es seleccionado entre radicales alquileo de fórmula -(CH₂)_a-, donde a representa un número entero que puede estar comprendido entre 1 y 10.

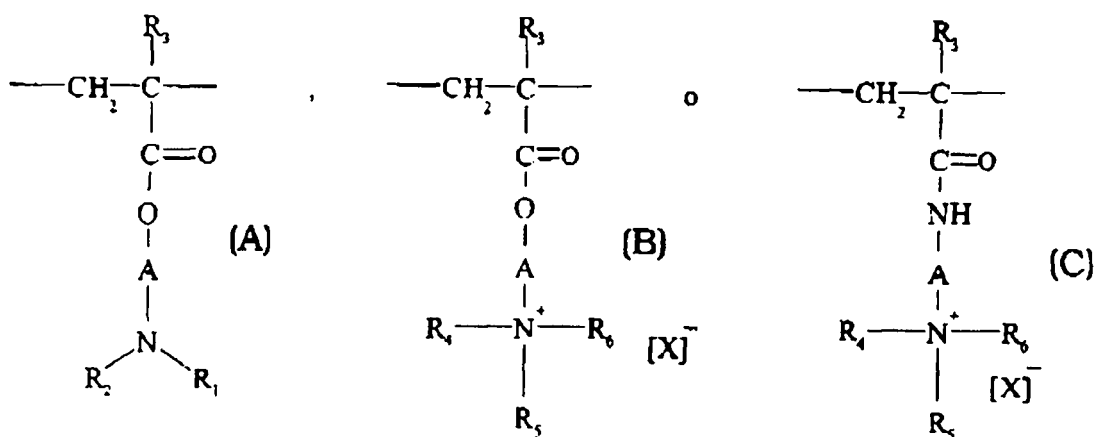
Los radicales A pueden ser seleccionados entre radicales alquilo, en particular los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo y octadecilo; radicales cicloalquilo, en particular el radical ciclohexilo; radicales arilo, especialmente fenilo y naftilo; radicales arilalquilo, especialmente bencilo y fenetiletilo; así como los radicales tolilo y xililo.

Los polímeros filmógenos (B) catiónicos, aniónicos, anfotéricos y no iónicos utilizables según la invención son descritos a continuación.

Los polímeros filmógenos catiónicos utilizables según la presente invención son preferiblemente seleccionados entre los polímeros que llevan grupos amina primaria, secundaria, terciaria y/o cuaternaria que forman parte de la cadena polimérica o que están directamente unidos a ésta, y que tienen un peso molecular comprendido entre 500 y aproximadamente 5.000.000 y preferiblemente entre 1.000 y 3.000.000.

Entre estos polímeros, se pueden citar más en particular los polímeros catiónicos siguientes:

(1) Los homopolímeros o copolímeros derivados de ésteres o de amidas acrílicas o metacrílicas y que llevan al menos una de las unidades de las fórmulas siguientes:



donde:

R₃ representa un átomo de hidrógeno o un radical CH₃;

ES 2 288 026 T3

A es un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo hidroxialquilo de 1 a 4 átomos de carbono;

R₄, R₅ y R₆, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o un radical bencilo;

R₁ y R₂ representan hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono;

X representa un anión metosulfato o un haluro, tal como cloruro o bromuro.

Los copolímeros de la familia (1) contienen además una o varias unidades derivadas de comonómeros que pueden ser seleccionados entre la familia de las acril-amidas, metacrilamidas, diacetonas acrilamidas, acrilamidas y metacrilamidas substituidas en el nitrógeno por alquilo inferiores, ácidos acrílicos o metacrílicos o sus ésteres, vinillactamas tales como vinilpirrolidona o vinilcaprolactama y ésteres vinílicos.

Así, entre los copolímeros de la familia (1), se pueden citar:

- los copolímeros de acrilamida y de metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con el sulfato de dimetilo o con un haluro de dimetilo, tales como el vendido bajo la denominación HERCOFLOC por la sociedad HERCULES;

- los copolímeros de acrilamida y de cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente EP-A-080976 y vendidos bajo la denominación BINA QUAT P 100 por la sociedad CIBA GEIGY;

- el copolímero de acrilamida y de metosulfato de metacrililoiloxietiltrimetilamonio vendido bajo la denominación RETEN por la sociedad HERCULES;

- los copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo cuaternizados o no, tales como los productos vendidos bajo la denominación "GAFQUAT" por la sociedad ISP, como, por ejemplo, "GAFQUAT 734" o "GAFQUAT 755", o bien los productos denominados "COPOLYMER 845, 958 y 937". Estos polímeros están descritos con detalle en las patentes francesas 2.077.143 y 2.393.573;

- los terpolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo/vinilcaprolactama/vinilpirrolidona, tales como el producto vendido bajo la denominación GAFFIX VC 713 por la sociedad ISP;

- y el copolímero de vinilpirrolidona/metacrilamida de dimetilaminopropilo cuaternizado, tal como el producto vendido bajo la denominación "GAFQUAT HS 100" por la sociedad ISP.

(2) Los polisacáridos cuaternizados descritos, más en particular, en las patentes americanas 3.589.578 y 4.031.307, tales como las gomas de guar que contienen grupos catiónicos trialkilamonio.

Tales productos están comercializados especialmente bajo las denominaciones comerciales JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15 y JAGUAR C 17 por la sociedad MEYHALL.

(3) Los copolímeros cuaternarios de vinilpirrolidona y de vinilimidazol, tales como los productos comercializados por BASF bajo la denominación Luviquat TFC.

(4) Los quitosanos y sus sales; las sales utilizables son, en particular, el acetato, el lactato, el glutamato, el gluconato o el pirrolidonacarboxilato de quitosano.

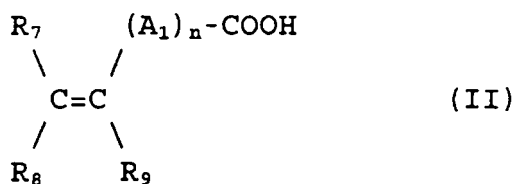
Entre estos compuestos, se pueden citar el quitosano que tiene una razón de desacetilación del 90,5% en peso vendido bajo la denominación KYTAN BRUT STANDARD por la Sociedad ABER TECHNOLOGIES y el pirrolidonacarboxilato de quitosano vendido bajo la denominación KYTAMER PC por la Sociedad AMERCHOL.

(5) Los derivados catiónicos de celulosa, tales como los copolímeros de celulosa o de derivados de celulosa injertados con un monómero hidrosoluble que lleva un amonio cuaternario y que están descritos especialmente en la patente EE.UU. 4.131.576, tales como las hidroxialquilcelulosas, como las hidroximetil-, hidroxi- etil- o hidroxipropilcelulosas injertadas, especialmente con una sal de metacrililoiloxietiltrimetilamonio, de metacrilamidopropiltrimetilamonio o de dimetildialilamonio.

Los productos comercializados que responden a esta definición son, más en particular, los productos vendidos bajo la denominación "CELQUAT L 200" y "CELQUAT H 100" por la Sociedad National Starch.

Los polímeros filmógenos aniónicos generalmente utilizados son polímeros que llevan grupos derivados de ácido carboxílico, sulfónico o fosfórico y tienen un peso molecular comprendido entre 500 y 5.000.000.

1) 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; A₁ 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; R₇ representa un átomo de hidrógeno o un grupo fenilo o bencilo; R₈ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o carboxilo; R₉ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo -CH₂-COOH, fenilo o bencilo.

En la fórmula antes mencionada, un radical alquilo inferior representa preferiblemente un grupo de 1 a 4 átomos de carbono y, en particular, metilo y etilo.

Los polímeros filmógenos 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 HÉRCULES 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 el polietilenglicol, y eventualmente entrecruzados. Dichos polímeros están descritos, en particular, en la patente francesa 1.222.944 y en la solicitud alemana 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° 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 los terpolímeros de vinilpirrolidona, de ácido acrílico y de metacrilato de alquilo C₁-C₂₀, por ejemplo de laurilo, tales como el vendido por la sociedad ISP bajo la denominación ACRYLIDONE LM, y los terpolímeros de ácido metacrílico/acrilato de etilo/acrilato de terc-butilo, tales como el producto vendido bajo la denominación LUVIMER 100 P por la Sociedad BASF.

C) Los copolímeros de ácido crotónico, tales como los que llevan en su cadena unidades de acetato o de propionato de vinilo y eventualmente otros monómeros tales como ésteres alílico o metalílico, éter vinílico o éster vinílico de un ácido carboxílico saturado, lineal o ramificado, de cadena larga hidrocarbonada, 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 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 comercializadas por la sociedad NATIONAL STARCH.

D) Los copolímeros derivados de ácidos o de anhídridos carboxílicos monoinsaturados C₄-C₈ seleccionados entre:

- los copolímeros que incluyen (i) uno o varios ácidos o anhídridos maleico, fumárico o itacónico y (ii) al menos un monómero seleccionado entre los ésteres vinílicos, los éteres vinílicos, los haluros vinílicos, los derivados fenilvinílicos y el ácido acrílico y sus ésteres, estando las funciones anhídrido de estos copolímeros eventualmente monoesterificadas o monoamidadas. Dichos 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 en particular los vendidos bajo las denominaciones GANTREZ AN o ES por la sociedad ISP; y

- los copolímeros que incluyen (i) una o varias unidades de anhídrido maleico, citracónico o itacónico y (ii) uno o varios monómeros seleccionados entre los ésteres alílicos o metalílicos que llevan eventualmente uno o varios grupos acrilamida, metacrilamida o α-olefina, los ésteres acrílicos o metacrílicos, los ácidos acrílico o metacrílico, o vinilpirrolidona, en su cadena, estando las funciones anhídrido de estos copolímeros eventualmente monoesterificadas o monoamidadas.

Estos polímeros están, por ejemplo, descritos en las patentes francesas 2.350.384 y 2.357.241 de la solicitante.

E) Las poliacrilamidas que llevan grupos carboxilato.

Los polímeros que contienen grupos sulfónicos son polímeros que llevan unidades vinilsulfónicas, estirenosulfónicas, naftalenosulfónicas o acrilamidoalquil-sulfónicas.

ES 2 288 026 T3

Estos polímeros pueden ser especialmente elegidos entre:

- las sales del ácido polivinilsulfónico que tienen un peso molecular comprendido 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;

- las sales de ácido poliestirenosulfónico, teniendo las sales de sodio un peso 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.

- las sales de ácidos poliacrilamidasulfónicos, tales como las citadas en la patente EE.UU. 4.128.631, y más en particular el ácido poliacrilamido-etilpropanosulfónico vendido bajo la denominación COSMEDIA POLYMER HSP 1180 por Henkel.

Según la invención, los polímeros filmógenos 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/neodo-decanoato de vinilo vendidos bajo la denominación Résine 28-29-30 por la sociedad NATIONAL STARCH; los polímeros derivados de ácido o anhídrido 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 o MAE 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 copolímero de acetato de vinilo/ácido crotonico injertado con polietilenglicol vendido bajo la denominación ARISTOFLEX A por la sociedad BASF.

Los polímeros filmógenos aniónicos más particularmente preferidos son seleccionados entre el copolímero de éter metilvinílico/anhídrido maleico monoesterificado vendido bajo la denominación GANTREZ ES 425 por la sociedad ISP, el terpolímero de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-terc-butilacrilamida vendido bajo la denominación ULTRAHOLD STRONG por la sociedad BASF, los copolímeros de ácido metacrílico y de metacrilato de metilo vendidos bajo la denominación EUDRAGIT L por la sociedad ROHM PHARMA, 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, el copolímero de ácido metacrílico y de acrilato de etilo vendido bajo la denominación LUVIMER MAEX o MAE por la sociedad BASF y el terpolímero de vinilpirrolidona/ácido acrílico/metacrilato de laurilo vendido bajo la denominación ACRYLIDONE LM por la sociedad ISP.

Los polímeros filmógenos anfotéricos utilizables según la invención pueden ser seleccionados entre los polímeros que llevan unidades B y C repartidas estadísticamente en la cadena polimérica, donde B representa una unidad derivada de un monómero que lleva al menos un átomo de nitrógeno básico y C representa una unidad derivada 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 sulfobetaínas.

B y C pueden también representar una cadena polimérica catiónica que lleva grupos amina primaria, secundaria, terciaria o cuaternaria, en donde al menos uno de los grupos amina lleva un grupo carboxílico o sulfónico unido por medio de un radical hidrocarbonado, o bien B y C forman parte de una cadena polimérica con unidad etilen- α,β -dicarboxílica donde se ha hecho que uno de los grupos carboxílicos reaccione con una poliamina que lleva uno o varios grupos amina primaria o secundaria.

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

(1) Los polímeros que resultan 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 alfa-cloroacrílico, y de un monómero básico derivado de un compuesto vinílico substituido que contiene al menos un átomo básico, tal como más particularmente el dialquilaminoalquilmetacrilato y -acrilato y la dialquilaminoalquilmetacrilamida y -acrilamida. Dichos compuestos están descritos en la patente americana N° 3.836.537.

(2) Los polímeros que llevan unidades derivadas:

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

b) de al menos un comonomero ácido que contiene uno o varios grupos carboxílicos reactivos y

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

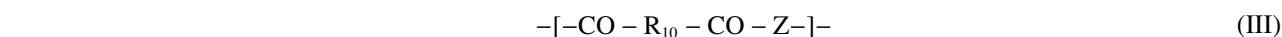
5 Las acrilamidas o metacrilamidas N-substituidas más particularmente preferidas según la invención son los grupos cuyos radicales alquilo contienen de 2 a 12 átomos de carbono, y más particularmente la N-etilacrilamida, la N-terc-butilacrilamida, la N-terc-octilacrilamida, la N-octilacrilamida, la N-decilacrilamida y la N-docecilacrilamida, así como las correspondientes metacrilamidas.

10 Los comonomeros ácidos son seleccionados más en particular entre los ácidos acrílico, metacrílico, crotónico, itacónico, maleico y fumárico, así como los monoésteres de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono de los ácidos o de los anhídridos maleico o fumárico.

15 Los comonomeros básicos preferidos son metacrilatos de aminoetilo, de butilaminoetilo, de N,N'-dimetilaminoetilo y de N-terc-butilaminoetilo.

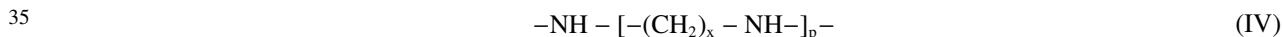
Se utilizan particularmente los copolímeros cuya denominación CTFA (4ª Ed., 1991) es copolímero de octilacrilamida/acrilatos/metacrilato de butilaminoetilo, tales como los productos vendidos bajo la denominación AMPHOMER o LOVOCRYL 47 por la sociedad NATIONAL STARCH.

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



donde R_{10} representa un radical 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 radical derivado de la adición de uno cualquiera de dichos ácidos con una amina bis-primaria o bis-secundaria, y Z significa un radical de una polialquilenpoliamina bis-primaria o mono- o bis-secundaria y representa preferiblemente:

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

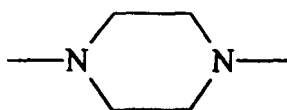


donde $x=2$ y $p=2$ ó 3, o bien $x=3$ y $p=2$,

40 cuyo radical deriva de dietilentriamina, trietilentetra- amina o dipropilenti- amina;

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

45



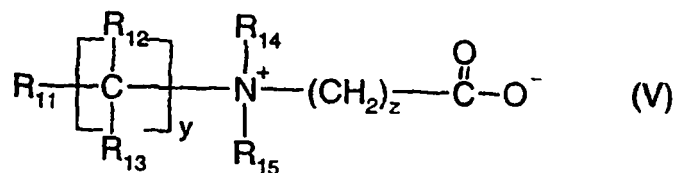
55 c) en proporciones de un 0 a un 20% molar, el radical $-NH-(CH_2)_6-NH-$ que deriva de hexametildiamina, estando estas poliaminoaminas entrecruzadas por adición de un agente entrecruzante bifuncional seleccionado entre las epihalohidrinatas, los diepóxidos, los dianhídridos y los derivados bis-insaturados, 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 cloroacético o de una alcanosultona o de sus sales.

60 Los ácidos carboxílicos saturados son seleccionados preferiblemente entre ácidos de 6 a 10 átomos de carbono, tales como ácido adípico, 2,2,4-trimetiladípico y 2,4,4-trimetiladípico y tereftálico y ácidos con doble unión etilénica, como, por ejemplo, ácido acrílico, metacrílico e itacónico.

Las alcanosultonas utilizadas en la alquilación son preferiblemente propano- o butanosultona y las sales de los agentes de alquilación son preferiblemente sales de sodio o de potasio.

65

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

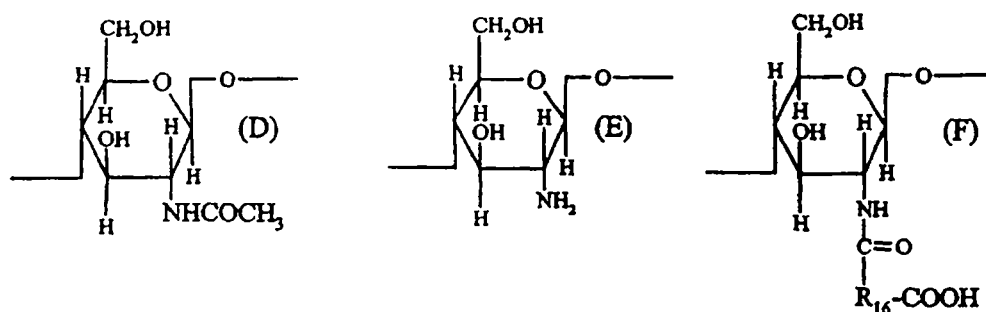


donde R_{11} representa un grupo insaturado polimerizable, tal como un grupo acrilato, metacrilato, acrilamida o metacrilamida; y y y z representan un número entero de 1 a 3; R_{12} y R_{13} representan un átomo de hidrógeno, metilo, etilo o propilo; R_{14} y R_{15} representan un átomo de hidrógeno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

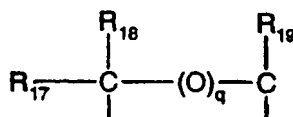
Los polímeros que contienen tales unidades pueden igualmente llevar unidades derivadas de monómeros no zwitteriónicos, tales como acrilato o metacrilato de dimetil- o dietilaminoetilo, o alquilacrilatos o -meta-crilatos, acrilamidas o metacrilamidas o acetato de vinilo.

A modo de ejemplo, se pueden citar el copolímero de metacrilato de metilo/dimetilcarboximetilamonio-etilmetacrilato de metilo, 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 D en proporciones del 0 al 30%, la unidad E en proporciones del 5 al 50% y la unidad F en proporciones del 30 al 90%, entendiéndose que, en esta unidad F, R_{16} representa un radical de fórmula:



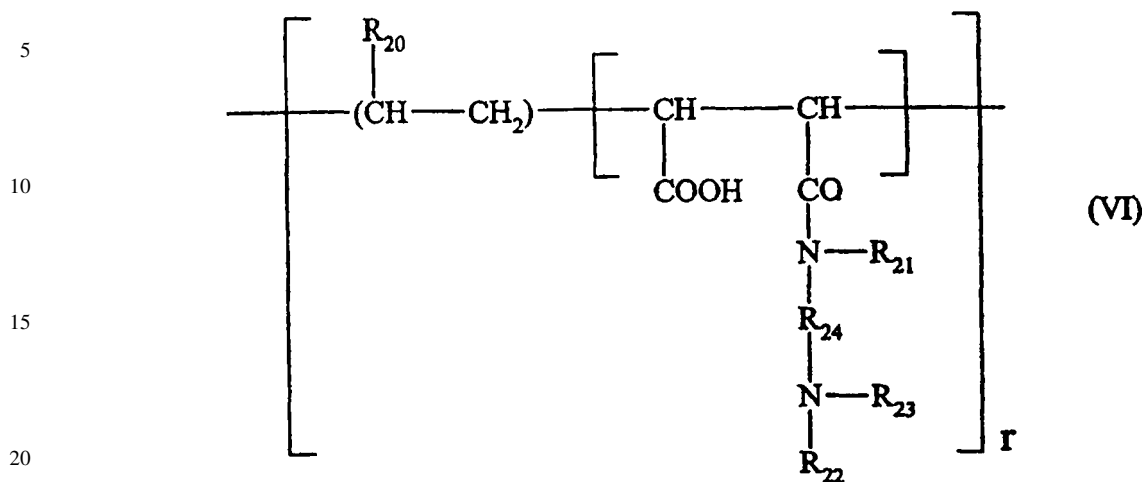
donde:

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 uno al menos de los radicales R_{17} , R_{18} y R_{19} en este caso 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-carboxi-alquilación 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 (VI), por ejemplo descritos en la patente francesa 1.400.366:



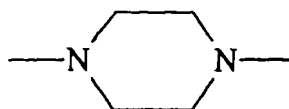
25 donde R_{20} representa un átomo de hidrógeno, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ o fenilo; R_{21} representa hidrógeno o un radical alquilo inferior, tal como metilo o etilo; R_{22} representa hidrógeno o un radical alquilo inferior, tal como metilo o etilo; R_{23} representa un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

30 (8) Polímeros anfotéricos de tipo $-\text{D}-\text{X}-\text{D}-\text{X}-$, seleccionados entre:

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



40 donde D representa un radical

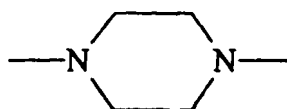


50 y X representa el símbolo E o E'; E y E', idénticos o diferentes, representan un radical bivalente, que es un radical alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta 7 átomos de carbono en la cadena principal, no substituida o substituida por grupos hidroxilo, y que puede llevar además átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre y de 1 a 3 anillos aromáticos y/o heterocíclicos, estando presentes los átomos de oxígeno, nitrógeno y 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;

55 b) los polímeros de fórmula



65 donde D representa un radical



y X 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 de hasta 7 átomos de carbono en la cadena

principal, substituido o no por uno o varios grupos hidroxilo, y que lleva 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(C₁-C₅) 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 vinilcaprolactama.

Los polímeros filmógenos anfotéricos particularmente preferidos según la invención son los de la familia (3), tales como los copolímeros cuya denominación CTFA es copolímero de octilacrilamida/acrilatos/metacrilato de butilaminoetilo, tales como los productos vendidos bajo las denominaciones AMPHOMER, AMHOMER LV 71 o LOVO-CRYL 47 por la sociedad NATIONAL STARCH, y los de la familia (4), tales como el copolímero de metacrilato de metilo/dimetilcarboximetilamonioetilmecrilato de metilo, por ejemplo vendido bajo la denominación DIAFORMER Z301 por la sociedad SANDOZ.

Los polímeros filmógenos no iónicos utilizables según la presente invención son seleccionados, por ejemplo, entre:

- los homopolímeros de vinilpirrolidona;

- los copolímeros de vinilpirrolidona y de acetato de vinilo;

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

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

- 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;

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

- los copolímeros de polietileno y de anhídrido maleico;

- 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, tales 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 APPRETAN N 9213 ó N 9212;

- 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 B por la sociedad NIPPON ZEON o los propuestos bajo la denominación CJ 0601 B 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 acrilato de alquilo y de uretano, tales como el producto 8538-33 de 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 UNIPLECTINE 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 C_1-C_6 . Se pueden mencionar a modo de ejemplo los grupos hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxibutilo.

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

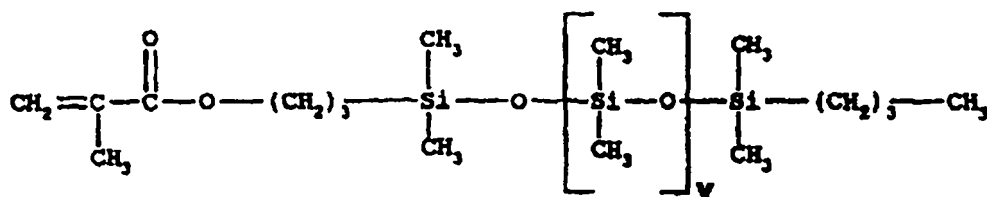
Tales gomas de guar no iónicas eventualmente modificadas por grupos hidroxialquilo son, por ejemplo, vendidas bajo las denominaciones comerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60 y JAGUAR HP120, JAGUAR DC 293 y JAGUAR HP 105 por la sociedad MEYHALL, o bajo la denominación GALACTASOL 4H4FD2 por la sociedad AQUALON.

Los radicales alquilo de los polímeros no iónicos tienen de 1 a 6 átomos de carbono, salvo mención en contrario.

Según la invención, también se pueden utilizar los polímeros filmógenos de tipo siliconado injertados que tienen una porción de polisiloxano y una porción constituida por una cadena orgánica no siliconada, constituyendo una de las dos porciones la cadena principal del polímero y estando la otra injertada sobre dicha cadena principal. Estos polímeros están, por ejemplo, descritos en las solicitudes de patente EP-A-0.412.704, EP-A-0.412.707, EP-A-0.640.105 y WO 95/00578, EP-A-0.582.152 y WO 93/23009 y en las patentes EE.UU. 4.693.935, EE.UU. 4.728.571 y EE.UU. 4.972.037. Estos polímeros son preferiblemente aniónicos o no iónicos.

Tales polímeros son, por ejemplo, los copolímeros susceptibles de ser obtenidos por polimerización de radicales a partir de la mezcla de monómeros constituida por:

- a) de un 50 a un 90% en peso de acrilato de terc-butilo,
- b) de un 0 a un 40% en peso de ácido acrílico y
- c) de un 5 a un 40% en peso de macrómero siliconado de fórmula:



siendo v un número de 5 a 700 y siendo calculados los porcentajes en peso con respecto al peso total de los monómeros.

Otros ejemplos de polímeros siliconados injertados son especialmente polidimetilsiloxanos (PDMS) sobre los cuales se hallan injertadas, por medio de un eslabón de enlace de tipo tiopropileno, unidades poliméricas mixtas de tipo ácido poli(met)acrílico y de tipo poli(met)acrilato de alquilo, y polidimetilsiloxanos (PDMS) sobre los cuales se hallan injertadas, por medio de un eslabón de enlace de tipo tiopropileno, unidades poliméricas de tipo poli(met)acrilato de isobutilo.

Se pueden utilizar también como polímeros filmógenos (B) poliuretanos funcionalizados o no, siliconados o no, diferentes de los policondensados (A).

El medio de distribución, que forma parte del dispositivo de frasco bomba, está generalmente constituido por al menos una bomba que funciona para la aspiración y/o el retroceso del líquido y del aire. Esta bomba está controlada por un cabezal de distribución, que incluye a su vez un conducto por el cual se vaporiza la composición.

Según la invención, se utiliza ventajosamente un dispositivo de frasco bomba que administra una cantidad de composición comprendida entre 120 y 170 μl cuando el usuario aplica 1 presión sobre el botón pulsador, y preferiblemente una cantidad de composición comprendida entre 140 y 160 μl .

Según la invención, el diámetro de las gotitas es medido para una temperatura de la composición próxima a 20°C en el interior del dispositivo de frasco bomba. En la práctica, se pone el dispositivo de frasco bomba a temperatura ambiente y se mide el diámetro de las gotitas a 20 cm del conducto.

Los policondensados utilizados según la invención pueden ser solubles en el medio cosméticamente aceptable o también formar una dispersión en este medio. La dispersión puede incluir entonces al menos un 0,05% de tensioactivo que permita dispersar y mantener en dispersión el policondensado.

ES 2 288 026 T3

Según la invención, se puede utilizar cualquier tipo de tensioactivo en dicha dispersión, pero preferiblemente un tensioactivo no iónico. El tamaño medio de las partículas del policondensado en la dispersión está preferiblemente comprendido entre 0,1 y 1 micra.

5 La composición según la invención contiene ventajosamente, en proporción relativa en peso con respecto al peso total de la composición, entre un 0,1 y un 30% del policondensado (A) que tiene al menos una secuencia de poliuretano y/o poliurea, más ventajosamente entre un 0,5 y un 20% y aún más ventajosamente entre un 1 y un 10% de este policondensado.

10 La composición según la invención contiene ventajosamente, en proporción relativa en peso con respecto al peso total de la composición, entre un 0,1 y un 30% del polímero filmógeno (B), más ventajosamente entre un 0,5 y un 20% y aún más ventajosamente entre un 1 y un 10% del polímero filmógeno (B).

Puede incluir un solvente orgánico adicional, en una proporción que varía entre el 0,5 y el 80%.

15 Según la invención, el solvente orgánico es especialmente seleccionado dentro del grupo consistente en los alcoholes C1 a C4, tales como el etanol o el isopropanol, la acetona, la metiletilcetona, el acetato de metilo, el acetato de butilo, el acetato de etilo, el dimetoxietano, el dietoxietano y sus mezclas. Preferiblemente, se utiliza el etanol.

20 Las composiciones según la invención pueden además contener aditivos cosméticos convencionales seleccionados especialmente entre los cuerpos grasos, los agentes espesantes, los suavizantes, los agentes antiespumantes, los agentes hidratantes, los agentes antitranspirantes, los agentes alcalinizantes, los colorantes, los pigmentos, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos, los polímeros distintos de los de la invención, las siliconas volátiles o no, especialmente las siliconas aniónicas, los polioles, las proteínas y las vitaminas.

25 La invención podrá ser mejor comprendida con ayuda del ejemplo no limitativo siguiente.

Ejemplo

30 Se compara la calidad de la pulverización obtenida por medio de frascos bomba según la invención y la obtenida con frascos bomba de la técnica anterior.

Los tres frascos bomba según la invención contienen todos la misma composición I, que incluye un poliuretano, y difieren entre sí por los medios de distribución.

35 Composición I

- Policondensado de poliéster de ácido láctico/etilenglicol P (MIS-EG) - ácido dimetilolpropanoico (DMPA) - diisocianato de isoforona	6,6
- Polidimetil/metilsiloxano con grupos propiltio-3-metilacrilato/metilacrilato/ácido metacrílico vendido por 3M bajo la denominación VS80	0,1 g m.a.
- Aminometilpropanol	cs neutralización
- Etanol	40%
- Agua desmineralizada	100%

50 m.a. significa materia activa.

Los frascos bomba según la técnica anterior contienen composiciones fijadoras sin poliuretano, a saber, Mighty Mist[®], comercializado por l'Oréal, y Pantène[®], comercializado por Procter & Gamble.

55 Para el acondicionamiento de las composiciones, se utilizan los dispositivos:

- Euromist 140, comercializado por Seaquist y que administra 140 µl de composición para 1 presión ejercida por el usuario.

60 - Euromist 160, comercializado por Seaquist y que administra 160 µl de composición para 1 presión ejercida por el usuario.

65 - Perfect PZ11/140, comercializado por Valois, que administra 140 µl de composición para 1 presión ejercida por el usuario.

Se evalúa el diámetro medio de las gotitas que salen de los frascos bomba, así como los diámetros mínimo y máximo. En la siguiente tabla 1 se resumen los resultados.

TABLA 1

	Diámetro medio (μm)	Diámetro mínimo (μm)	Diámetro máximo (μm)
Composición I + Euromist 140	72	67	74
Composición I + Euromist 160	74	72	76
Composición I + Perfect PZ11/140	78	76	86
Mighty Mist [®] + Euromist 140	85	81	89
Pantène [®] + Euromist 160	89	85	92

Resulta de ello que frascos bomba según la presente invención proporcionan gotitas más finas que los frascos bomba según la técnica anterior. Los frascos bomba según la invención procuran, pues, una pulverización más homogénea del producto sobre el cabello que los frascos bomba de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de frasco bomba consistente en un reservorio que contiene una composición capilar, así como en medios de distribución de la composición, **caracterizado** por el hecho de que:

(i) la composición contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un policondensado (A) que incluye al menos una secuencia de poliuretano y al menos un polímero filmógeno (B) diferente de (A), y

(ii) siendo seleccionados los polímeros (A) y (B) y el dispositivo de forma que se obtengan, a la salida del dispositivo, gotitas de composición de diámetro medio inferior o igual a $80\ \mu\text{m}$;

el policondensado se forma por una distribución de bloques, obteniéndose esta distribución a partir de:

(1) al menos un compuesto que contiene dos o más de dos átomos de hidrógeno activos por molécula;

(2) al menos un diol o una mezcla de dioles que contienen radicales ácidos o sus sales;

(3) al menos un di- o poliisocianato.

Y los compuestos (1) son seleccionados entre el grupo consistente en los poliesteres.

El diámetro de las gotitas es medido para una temperatura de la composición próxima a 20°C en el interior del dispositivo de frasco bomba y el diámetro de las gotitas es medido a 20 cm del conducto.

2. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por contener la composición un solvente orgánico.

3. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** por ser el compuesto (2) un ácido 2,2-hidroximetilcarboxílico.

4. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** por seleccionar el compuesto (3) dentro del grupo consistente en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de toluileno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de metilen-di-p-fenilo, metilenbis(4-ciclohexilisocianato), diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-dimetil-4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, mezclas de diisocianato de 2,4- y de 2,6-tolueno, 2,2'-dicloro-4,4'-diisocianato difenilmetano, 2,4-dibromo-1,5-diisocianato naftaleno, 1,4-diisocianato butano, hexano-1,6-diisocianato y ciclohexano-1,4-diisocianato.

5. Dispositivo según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que el policondensado se forma a partir de al menos un compuesto suplementario que tiene un esqueleto siliconado y que es seleccionado dentro del grupo consistente en los polisiloxanos, los polialquilsiloxanos o los poliarilsiloxanos, especialmente los polietilsiloxanos, los polimetilsiloxanos y los polifenilsiloxanos, que llevan eventualmente cadenas hidrocarbonadas injertadas sobre los átomos de silicio.

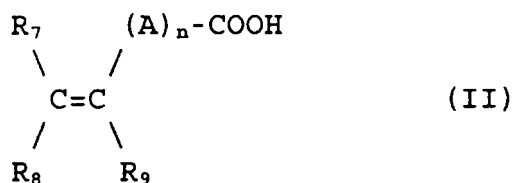
6. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por incluir la composición, en proporción relativa en peso, entre un 0,1 y un 30% del policondensado (A), preferiblemente entre un 0,5 y un 20% y más ventajosamente aún entre un 1 y un 10%.

7. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por incluir la composición, en proporción relativa en peso, entre un 0,1 y un 30% del polímero filmógeno (B), preferiblemente entre un 0,5 y un 20% y más ventajosamente aún entre un 1 y un 10%.

8. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por incluir la composición un solvente orgánico adicional presente en una concentración relativa en peso comprendida entre el 0,5 y el 80%.

9. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por ser el polímero filmógeno (B) un polímero aniónico seleccionado entre:

- los polímeros que llevan unidades carboxílicas derivadas de monómeros de mono- o diácidos carboxílicos insaturados de 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; R₇ representa un átomo de hidrógeno o un grupo fenilo o bencilo; R₈ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior o carboxilo; R₉ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo inferior, un grupo -CH₂-COOH, fenilo o bencilo;

- los polímeros que incluyen unidades derivadas de ácido sulfónico, tales como unidades vinilsulfónicas, estireno-sulfónicas o acrilamidoalquilsulfónicas.

10. Dispositivo según la reivindicación anterior, **caracterizado** por seleccionar el polímero filmógeno aniónico entre:

- los copolímeros de ácido acrílico, tales como el terpolímero de ácido acrílico/acrilato de etilo/N-terc-butilacrilamida;

- 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/neodo-decanoato de vinilo;

- los polímeros derivados de ácido o anhídrido maleico, fumárico o itacónico con ésteres vinílicos, éteres vinílicos, haluros vinílicos, derivados fenilvinílicos, el ácido acrílico y sus ésteres, tales como el copolímero de éter metilvinílico/anhídrido maleico monoesterificado;

- los copolímeros de ácido metacrílico y de metacrilato de metilo;

- el copolímero de ácido metacrílico y de acrilato de etilo;

- el copolímero de acetato de vinilo/ácido crotonico;

- el terpolímero de acetato de vinilo/ácido crotonico/polietilenglicol.

11. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** por ser el polímero filmógeno (B) un polímero anfotérico seleccionado entre los polímeros que llevan unidades derivadas:

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

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

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

12. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** por ser el polímero filmógeno (B) un polímero no iónico seleccionado entre:

- las polialquinoxazolininas,

- los homopolímeros de acetato de vinilo,

- los copolímeros de acetato de vinilo y de éster acrílico,

- los copolímeros de acetato de vinilo y de etileno,

- los copolímeros de acetato de vinilo y de éster maleico,

- los copolímeros de polietileno y de anhídrido maleico,

- los homopolímeros de acrilatos de alquilo y los homopolímeros de metacrilatos de alquilo,

- los copolímeros de ésteres acrílicos, tales como, por ejemplo, los copolímeros de acrilatos de alquilo y de metacrilatos de alquilo,

- los copolímeros de acrilonitrilo y de un monómero no iónico seleccionado, por ejemplo, entre butadieno y (met)acrilatos de alquilo y

- los copolímeros de acrilato de alquilo y de uretano.

ES 2 288 026 T3

13. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** por ser el polímero filmógeno (B) un polímero catiónico seleccionado entre:

- el copolímero de acrilamida y de metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado con el sulfato de dimetilo,
- los copolímeros de acrilamida y de cloruro de metacriloiloxietiltrimetilamonio,
- el copolímero de acrilamida y de metosulfato de metacriloiloxietiltrimetilamonio,
- los copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo cuaternizados o no,
- los terpolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo/vinilcaprolactama/vinilpirrolidona,
- y el copolímero de vinilpirrolidona/metacrilamida de dimetilaminopropilo cuaternizado.

14. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** por ser el polímero filmógeno (B) un polímero siliconado injertado que tiene una porción de polisiloxano y una porción constituida por una cadena orgánica no siliconada.

15. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** por ser el polímero filmógeno (B) un poliuretano funcionalizado o no, siliconado o no, diferente de (A).

16. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por administrar una cantidad de composición comprendida entre 120 y 170 μ l cuando el usuario aplica 1 presión sobre el botón pulsador, y preferiblemente una cantidad de composición comprendida entre 140 y 160 μ l.

17. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** por contener la composición además aditivos cosméticos convencionales seleccionados dentro del grupo consistente en los cuerpos grasos, los agentes espesantes, los suavizantes, los agentes antiespumantes, los agentes hidratantes, los agentes antitranspirantes, los agentes alcalinizantes, los colorantes, los pigmentos, los perfumes, los conservantes, los tensioactivos, las siliconas volátiles o no, especialmente las siliconas aniónicas, los polioles, las proteínas y las vitaminas.

18. Procedimiento capilar para dar forma al peinado o mantenerlo, **caracterizado** por consistir en la utilización de un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

19. Utilización de un dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 para la fabricación de un producto de peinado.