



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 302 749**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**A61K 8/87** (2006.01)

**A61Q 1/02** (2006.01)

**A61Q 5/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01976410 .9**

86 Fecha de presentación : **12.10.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1326908**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2003**

54 Título: **Poliuretanos catiónicos de carácter elástico.**

30 Prioridad: **17.10.2000 FR 00 13264**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.08.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.08.2008**

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

72 Inventor/es: **Mougin, Nathalie**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Poliuretanos catiónicos de carácter elástico.

5 La presente invención se refiere a nuevos poliuretanos catiónicos de carácter elástico, así como a su uso en composiciones cosméticas.

10 La formación de capas y de películas con propiedades elásticas es objeto desde siempre de importantes investigaciones en cosmética. En efecto, la mayor parte de las zonas del cuerpo humano susceptibles de recibir capas cosméticas, tales como la piel, los labios, los cabellos, las pestañas y las uñas están sometidas a deformaciones y tensiones mecánicas importantes. Las películas y capas cosméticas deben poder resistir a estas tensiones y seguir estas deformaciones sin romperse.

15 El empleo de poliuretanos en cosmética se conoce desde hace mucho tiempo y se describe, por ejemplo, en los documentos de las patentes W094/13724, DE 42 41 118 y EP 0 619 111.

20 Sin embargo, los poliuretanos divulgados en estos documentos presentan temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) superiores a la temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ); es decir, a la temperatura ambiente están en estado vítreo y forman películas quebradizas inaceptables para una aplicación cosmética.

En efecto, existen polímeros fisiológicamente aceptables que presentan temperaturas de transición vítrea bajas, como, por ejemplo, los polímeros acrílicos, pero estos polímeros forman generalmente capas muy pegajosas, lo cual es un inconveniente en la mayoría de las aplicaciones cosméticas.

25 La solicitante ha descubierto, de manera sorprendente, un nuevo grupo de poliuretanos fisiológicamente aceptables que forman películas no pegajosas, no quebradizas y capaces de deformaciones plástica y elástica. Estas propiedades viscoelásticas interesantes se deben a la presencia en el polímero de largas unidades de repetición macromoleculares que tienen una temperatura de transición vítrea relativamente baja y que, debido a esto, no se encuentran en estado vítreo a temperatura ambiente.

30 Por consiguiente, la presente invención tiene por objeto poliuretanos catiónicos de carácter elástico, constituidos esencialmente

35 (a1) por unidades de repetición catiónicas derivadas de al menos una amina terciaria que presenta al menos dos funciones reactivas con hidrógeno lábil, estando dicha amina neutralizada al menos parcialmente;

40 (a2) por unidades de repetición no iónicas derivadas de polímeros no iónicos que llevan en sus extremos funciones reactivas con hidrógeno lábil y que tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), medida mediante análisis entálpico diferencial, inferior a  $10^\circ\text{C}$ , escogidas entre copolímeros de etileno y butileno; eventualmente

(a3) por unidades de repetición no iónicas derivadas de compuestos no iónicos monómeros que contienen al menos dos funciones con hidrógeno lábil y

45 (b) por unidades de repetición derivadas de al menos un diisocianato.

Asimismo, la invención tiene por objeto el uso de los poliuretanos catiónicos de carácter elástico descritos previamente en composiciones cosméticas, con el fin de mejorar las propiedades viscoelásticas de las capas y películas cosméticas obtenidas a partir de estas composiciones.

50 En particular, tiene por objeto el uso de estos poliuretanos en lacas y composiciones para el peinado, en lacas de uñas y en composiciones de maquillaje.

Asimismo, la invención tiene por objeto composiciones cosméticas que contienen los poliuretanos catiónicos de carácter elástico mencionados previamente.

55 La invención tiene también por objeto composiciones cosméticas que contienen al menos un poliuretano catiónico de carácter elástico, constituido esencialmente

60 (a1) por unidades de repetición catiónicas derivadas de al menos una amina terciaria que presenta al menos dos funciones reactivas con hidrógeno lábil, estando dicha amina neutralizada al menos parcialmente;

(a2) por unidades de repetición no iónicas derivadas de polímeros no iónicos que llevan en sus extremos funciones reactivas con hidrógeno lábil y que tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), medida mediante análisis entálpico diferencial, inferior a  $10^\circ\text{C}$ ; eventualmente

65 (a3) por unidades de repetición no iónicas derivadas de compuestos no iónicos monómeros que contienen al menos dos funciones con hidrógeno lábil y

(b) por unidades de repetición derivadas de al menos un diisocianato,

representando las unidades de repetición (a1) de 5 a 60% en peso; las unidades de repetición (a2) de 40 a 70% en peso y las unidades de repetición (a3) de 0 a 30% en peso del polímero total, estando presentes las unidades de repetición (b) en una cantidad esencialmente estequiométrica respecto de la suma de las cantidades de las unidades de repetición (a1), (a2) y (a3).

Los poliuretanos de carácter elástico de la presente invención, gracias a su carga catiónica, presentan la ventaja de tener una excelente afinidad por los sustratos queratínicos tales como los cabellos, las uñas y la capa córnea de la epidermis, a los cuales la queratina confiere una carga negativa.

El uso de los poliuretanos catiónicos de carácter elástico de la presente invención en lacas y composiciones de peinado permite mejorar la flexibilidad y suavidad del peinado, es decir, permite obtener un aspecto elástico de los cabellos más natural que el obtenido con los polímeros fijadores habituales.

Se pueden utilizar estos poliuretanos para cubrir las uñas con una película protectora brillante resistente a las agresiones mecánicas. Su incorporación en las lacas o esmaltes de uñas mejora la resistencia a los choques de las mismas y retrasa el desenchado o descascarillado.

Los poliuretanos catiónicos descritos previamente se pueden utilizar también para mejorar la resistencia de las composiciones de maquillaje de la piel, de los labios y de las faneras (estructuras permanentes de la piel). En efecto, los productos de maquillaje que contienen estos polímeros se adhieren bien a la piel y a las faneras y las capas obtenidas siguen las deformaciones de los sustratos queratínicos y no tiran de la piel.

En todas estas aplicaciones se obtienen productos no pegajosos.

Como se ha indicado previamente, los poliuretanos catiónicos de carácter elástico de la presente invención están constituidos esencialmente por tres tipos de unidades de repetición que son

(a1) unidades de repetición catiónicas derivadas de al menos una amina terciaria que presenta al menos dos funciones reactivas con hidrógeno lábil, estando dicha amina terciaria neutralizada, al menos parcialmente;

(a2) unidades de repetición no iónicas derivadas de polímeros no iónicos que llevan en sus extremos funciones reactivas con hidrógeno lábil y que tienen una temperatura de transición vítrea (Tg), medida mediante análisis entálpico diferencial, inferior a 10°C y

(b) unidades de repetición derivadas de al menos un diisocianato.

Se entienden por funciones reactivas con hidrógeno lábil funciones capaces, tras la salida de un átomo de hidrógeno, de formar enlaces covalentes con las funciones isocianato de los compuestos que forman las unidades de repetición (b). Como ejemplo de tales funciones se pueden citar los grupos hidroxilo, amina primaria (-NH<sub>2</sub>) o amina secundaria (-NHR), o incluso los grupos tiol (-SH).

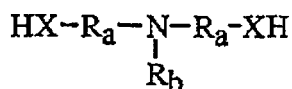
La policondensación de compuestos que llevan estas funciones reactivas con hidrógeno lábil con diisocianatos da, según la naturaleza de las funciones reactivas que llevan el hidrógeno lábil (-OH, -NH<sub>2</sub>, -NHR o -SH), respectivamente poliuretanos, poliureas o politiouretanos. Con el fin de simplificar, todos estos polímeros se agrupan en la presente solicitud bajo el término de poliuretanos.

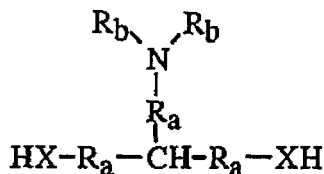
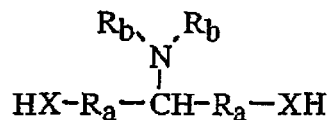
Cuando las aminas terciarias que forman las unidades de repetición (a1) llevan más de dos funciones con hidrógeno lábil, los poliuretanos obtenidos presentan una estructura ramificada.

En un modo de realización preferido de los poliuretanos de la presente invención, los compuestos aminados terciarios que forman las unidades de repetición catiónicas (a1) no presentan más que dos funciones reactivas con hidrógeno lábil y, en consecuencia, los poliuretanos obtenidos por policondensación tienen una estructura esencialmente lineal.

Por supuesto también es posible utilizar una mezcla de compuestos aminados difuncionales que contienen una proporción baja de compuestos aminados que lleven más de dos funciones reactivas con hidrógeno lábil.

Las aminas terciarias que forman las unidades de repetición catiónicas (a1) se escogen preferentemente entre los compuestos que corresponden a una de las siguientes fórmulas:





en las que:

cada  $R_a$  representa de manera independiente un grupo alquileo de 1 a 6 átomos de carbono, lineal o ramificado; un grupo cicloalquileo de 3 a 6 átomos de carbono o un grupo arileno, pudiendo ser sustituidos todos ellos por uno o varios átomos de halógeno y tener uno o varios heteroátomos escogidos entre O, N, P y S;

cada  $R_b$  representa de manera independiente un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo, pudiendo ser sustituidos todos ellos por uno o varios átomos de halógeno y tener uno o varios heteroátomos escogidos entre O, N, P y S y cada X representa de manera independiente un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NH o  $NR_c$ , donde  $R_c$  representa un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono.

Como aminas terciarias especialmente preferidas para la obtención de los poliuretanos catiónicos de carácter elástico de la presente invención se pueden citar la N-metildietanolamina y la N-terbutildietanolamina.

Las aminas terciarias que forman las unidades de repetición catiónicas (a1) de los poliuretanos de la presente invención pueden ser también polímeros con funciones de amina terciaria que llevan en sus extremos funciones reactivas con hidrógeno lábil. La masa molar promedio en peso de estos polímeros con funciones de amina terciaria está comprendida, preferentemente entre 400 y 10 000.

Como ejemplo de tales polímeros de funciones amina apropiados se pueden citar los poliésteres obtenidos en la policondensación de N-metildietanolamina con el ácido adípico.

Como se ha indicado previamente, las aminas terciarias que forman las unidades de repetición catiónicas (a1) se neutralizan parcial o totalmente mediante un agente de neutralización adecuado, especialmente ácidos minerales u orgánicos tales como los ácidos clorhídrico, bromhídrico, ácidos carboxílicos y en particular los ácidos monocarboxílicos tales como los ácidos acético, propiónico, benzoico, láctico, esteárico y oleico o poliácidos. Eventualmente, el ácido orgánico puede llevar otras funciones tales como OH (ácido cítrico, ácido salicílico).

La neutralización de las funciones de amina terciaria por un ácido adecuado es diferente de la cuaternización de estas funciones con ayuda de un agente de cuaternización y no debe confundirse con ésta.

El segundo tipo de unidades de repetición que forman los poliuretanos de la presente invención son unidades de repetición macromoleculares, denominadas unidades de repetición (a2) derivadas de polímeros no iónicos que llevan en sus extremos funciones reactivas con hidrógeno lábil y que tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), medida por análisis entálpico diferencial, inferior a  $10^\circ\text{C}$ .

Las propiedades viscoelásticas de los poliuretanos son especialmente ventajosas cuando las unidades de repetición (a2) se derivan de polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a  $0^\circ\text{C}$  e, incluso mejor, inferior a  $-10^\circ\text{C}$ .

Preferentemente, estos polímeros tienen una masa molar promedio en peso comprendida entre 400 et 10 000 y, más particularmente, entre 1000 y 5000.

Los polímeros no iónicos susceptibles de formar las unidades de repetición no iónicas (a2) se escogen por ejemplo entre poliéteres, poliésteres, polisiloxanos, copolímeros de etileno y de butileno, policarbonatos y polímeros fluorados.

Muy especialmente se prefieren los poliéteres y entre ellos, el poli(tetrametilenóxido).

Los diisocianatos que forman las unidades de repetición (b) incluyen diisocianatos alifáticos, alicíclicos o aromáticos.

Se escogen diisocianatos preferidos entre diisocianato de metilendifenilo, diisocianato de metilenciclohexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de butano y diisocianato de hexilo. Por supuesto, estos diisocianatos se pueden utilizar solos o en forma de mezcla de dos o varios de ellos.

## ES 2 302 749 T3

Como se ha indicado previamente, los poliuretanos catiónicos de carácter elástico de la presente invención pueden contener, además de las unidades de repetición (a1), (a2) y (b), obligatoriamente presentes en los poliuretanos de la presente invención, una cierta fracción de unidades de repetición (a3) derivadas de compuestos no iónicos monómeros que contienen al menos dos funciones con hidrógeno lábil.

Estas unidades de repetición (a3) se derivan, por ejemplo, de neopentilglicol, hexaetilenglicol o aminoetanol.

El parámetro físico que caracteriza las propiedades viscoelásticas de los poliuretanos catiónicos descritos anteriormente es su recuperación tras fluencia en tracción. Esta recuperación tras fluencia de las propiedades iniciales se determina mediante ensayo de fluencia que consiste en estirar rápidamente una probeta hasta una tasa de elongación predeterminada, en relajar después la tensión y en medir la longitud de la probeta.

El ensayo de fluencia utilizado para la caracterización de los poliuretanos catiónicos con carácter elástico de la presente invención se desarrolla de la siguiente manera:

Se utiliza, como probeta, una película de poliuretano que tiene un grosor de  $500 \pm 50$  mm, cortada en tiras de 80 mm x 15 mm. Esta película de copolímero se obtiene por secado, a una temperatura de  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  y a una humedad relativa de  $50 \pm 5\%$ , de una disolución o dispersión al 3% en peso de dicho poliuretano en agua y/o en etanol.

Cada tira se fija entre dos tenazas, separadas entre sí  $50 \pm 1$  mm una de la otra, y se estira a una velocidad de 20 mm/minuto (en las condiciones de temperatura y humedad relativa previamente descritas) hasta un alargamiento del 50% ( $\epsilon_{\text{max}}$ ), es decir, hasta 1,5 veces su longitud inicial. Se libera entonces la tensión ajustando una velocidad de retorno igual a la velocidad de tracción, es decir, 20 mm/minuto, y se mide el alargamiento de la probeta (expresado en % respecto de la longitud inicial) inmediatamente tras el retorno a carga nula ( $\epsilon_i$ ).

La recuperación de las propiedades iniciales tras la fluencia ( $R_i$ ) se calcula mediante la fórmula siguiente:

$$R_i (\%) = ((\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_i) / \epsilon_{\text{max}}) \times 100$$

Los poliuretanos catiónicos de carácter elástico de la presente invención tienen preferentemente una recuperación instantánea ( $R_i$ ), medida en las condiciones indicadas previamente, comprendida entre 5% y 95%, en particular comprendida entre 20% y 90% e idealmente entre 35 y 85%.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros no iónicos que forman las unidades de repetición (a2) y de los poliuretanos catiónicos de la presente invención se mide mediante análisis entálpico diferencial (DSC, differential scanning calorimetry o calorimetría diferencial de barrido) según la norma ASTM D3418-97.

Los poliuretanos catiónicos de carácter elástico de la presente invención presentan, preferentemente, al menos dos temperaturas de transición vítrea, de las cuales al menos una es inferior a  $10^\circ\text{C}$ , preferentemente inferior a  $0^\circ\text{C}$  e incluso todavía mejor inferior a  $-10^\circ\text{C}$  y al menos otra es superior o igual a la temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ).

La recuperación instantánea y, por consiguiente, las propiedades viscoelásticas de los poliuretanos de la presente invención dependen de las fracciones de las diferentes unidades de repetición monoméricas (a1), (a2), (a3) y (b).

La fracción de unidades de repetición (a1) debe ser suficiente para conferir a los polímeros su carga positiva responsable de su buena afinidad por los sustratos queratínicos. Las unidades (a2) deben representar una fracción en peso suficiente para que los poliuretanos presenten al menos una temperatura de transición vítrea inferior a  $10^\circ\text{C}$  y no formen películas quebradizas.

De manera general, las unidades de repetición (a1) representan de 1 a 90%, preferentemente de 5 a 60% en peso; las unidades de repetición (a2) de 10 a 80%, preferentemente de 40 a 70% en peso, y las unidades (a3), de 0 a 50% en peso, preferentemente de 0 a 30% en peso del polímero total.

Las unidades de repetición (b) están presentes en una cantidad esencialmente estequiométrica respecto de la suma de las unidades (a1), (a2) y (a3). En efecto, la obtención de poliuretanos que tienen masas molares importantes supone un número de funciones isocianato prácticamente idéntico al número de funciones de hidrógeno lábil. La persona conocedora de la técnica sabrá escoger un eventual exceso molar de uno u otro tipo de función para ajustar la masa molar al valor deseado.

Como se ha indicado previamente, los poliuretanos catiónicos de carácter elástico se pueden incorporar en numerosas composiciones cosméticas de las cuales ellos mejoran las propiedades cosméticas.

La cantidad de poliuretano presente en las diferentes composiciones depende, por supuesto, del tipo de composición y de las propiedades buscadas y puede variar dentro de una gama muy amplia, generalmente comprendida entre 0,5 y 90% en peso, preferentemente entre 1 y 50% en peso, referida a la composición cosmética final.

## ES 2 302 749 T3

Cuando los poliuretanos catiónicos de carácter elástico se incorporan en lacas para cabello, su concentración está comprendida generalmente entre 0,5 y 15% en peso. En las lacas o esmaltes de uñas representan generalmente de 0,5 a 40% en peso de la composición y las composiciones de maquillaje de la piel, de los labios y de las faneras contienen generalmente de 0,5 a 20% en peso de los poliuretanos de la presente invención.

Asimismo, se puede pensar en la utilización de los poliuretanos catiónicos de carácter elástico de la presente invención en forma pura por ejemplo para formar una película protectora sobre las uñas.

### Ejemplo 1

#### *Síntesis de un poliuretano catiónico de carácter elástico*

Se introducen en un reactor termostatzado provisto de un sistema de agitación mecánica y de un refrigerante los monómeros y disolvente siguientes:

- 1 mol de una mezcla de monómeros de tipo diol, es decir, de una mezcla de N-metildietanolamina y de poli(tetrametilenóxido) de masa molar promedio en peso igual a 1400, siendo las proporciones molares relativas de estos dos tipos de monómeros las indicadas en la tabla 1 que va más adelante en el texto y

- una cantidad de metiletilcetona tal que la concentración en monómeros de tipo diol sea igual a 75% en peso.

Se calienta la mezcla bajo agitación hasta una temperatura de 70°C, luego se introduce gota a gota con agitación, durante aproximadamente 2 horas, un débil exceso molar, es decir 1,03 moles de diisocianato de isoforona. Después de esta adición, se observa un aumento de la temperatura hasta reflujo del disolvente.

A intervalos regulares se toma una muestra de la cual se saca un espectro de absorción IR para seguir la desaparición de la banda correspondiente a las funciones isocianato ( $2260\text{ cm}^{-1}$ ).

Cuando la banda de absorción de las funciones -NCO ya no disminuye, lo que es generalmente el caso al cabo de aproximadamente 5 horas, se deja enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y luego se diluye con acetona hasta una concentración en polímero de aproximadamente 40% en peso.

Luego se añaden a la mezcla obtenida 20 ml de etanol a fin de desactivar las funciones -NCO residuales y se continúa la agitación a temperatura ambiente hasta la desaparición total de las funciones -NCO, es decir, de la banda de absorción IR a  $2260\text{ cm}^{-1}$ .

Se añade una disolución de ácido clorhídrico (2 moles/l) en una cantidad tal que se neutralicen los grupos amino a la tasa deseada. Después, se eliminan los diferentes disolventes orgánicos (metiletilcetona, acetona y alcohol) por destilación a vacío a una temperatura de 40°C.

Tras eliminar la fase orgánica, se añade a la disolución acuosa del polímero una cantidad de agua suficiente para obtener una concentración de polímero en agua de aproximadamente 25% en peso.

Se preparan de la manera previamente descrita tres poliuretanos distintos (PU1, PU2 et PU3) que presentan, respectivamente, una proporción molar N-metildietanolamina/poli(tetrametilenóxido) igual a 2, 3 y 4.

La tabla 1 que va a continuación muestra la composición molar teórica y las características fisicoquímicas de los tres polímeros obtenidos.

TABLA 1

	Unidades de repetición (a1) <sup>1)</sup> (moles)	Unidades de repetición (a2) <sup>2)</sup> (moles)	Unidades de repetición (b) <sup>3)</sup> (moles)	Índice de amina teórico	Masa molar promedio en peso <sup>4)</sup>
PU1	2	1	3	48	36 600
PU2	3	1	4	63	35 400
PU3	4	1	5	75	16 800

## ES 2 302 749 T3

TABLA 1 (continuación)

	pH de la disolución	Extracto seco de la disolución acuosa	Aspecto de la disolución acuosa	Temperatura de transición vítrea <sup>5)</sup>
PU1	3,3	23 % en peso	límpida	-78 y +30 °C
PU2	2,1	24 % en peso	límpida	-79 y +48 °C
PU3	1,7	23 % en peso	límpida	-80 y +23 °C

<sup>1)</sup> N-metildietanolamina

<sup>2)</sup> poli(tetrametilenóxido) que tiene una masa promedio en peso de 1400, comercializado con la denominación Terathane® 1400 por la empresa DUPONT.

<sup>3)</sup> diisocianato de isoforona

<sup>4)</sup> medida mediante cromatografía por permeación de gel en THF, detección por refractometría.

<sup>5)</sup> ASTM D3418-97

### Ejemplo 2

#### Preparación de composiciones capilares (lacas)

Se preparan tres composiciones capilares que contienen cada una, en un dispositivo aerosol, 65 g de dimetiléter y 35 g de una mezcla agua/etanol (1:2) que contiene 3% en peso de uno de los tres poliuretanos catiónicos de carácter elástico sintetizados en el ejemplo 1.

Se obtienen composiciones fácilmente aplicables sobre los cabellos.

### Ejemplo 3

#### Evaluación de las propiedades cosméticas de las composiciones capilares

Se aplican sobre mechas de cabellos naturales de 5,4 g, 3 g de cada una de las composiciones de peinado preparadas en el ejemplo 2 y luego se dejan secar durante 1 hora.

Un panel de 10 personas evalúa visualmente las propiedades cosméticas de las mechas así tratadas, dando notas que van de 0 a 50 (correspondiendo una nota de 50 a la obtención de la propiedad cosmética buscada).

Los resultados obtenidos se reúnen en la tabla 2.

TABLA 2

	PU1	PU2	PU3
Elasticidad	40	40	40
Ausencia de empolvado	50	40	45
Brillo	40	40	40
Suavidad	30	40	40
Ausencia de pequeñas motas	40	45	40
Calidad del tacto	20	30	40

## ES 2 302 749 T3

### Ejemplo 4

#### *Medida de la capacidad de recuperación instantánea*

- 5 Se preparan películas de poliuretano a partir de dispersiones al 3% en peso de cada uno de los poliuretanos del ejemplo 1 en una mezcla agua/etanol (1/2). La tabla 4 que va a continuación recoge los valores de recuperación instantánea (expresados en %) medida en las siguientes condiciones:

10 grosor de la película:  $500 \pm 50$  mm,

dimensión de las tiras: 80 mm x 15 mm,

condiciones de secado:  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ , humedad relativa de  $50 \pm 5\%$ ,

15 distancia entre dos tenazas:  $50 \pm 1$  mm,

velocidad de estiramiento = velocidad de retorno: 20 mm/minuto

20 La recuperación de las propiedades iniciales tras la fluencia ( $R_i$ ) se calcula mediante la fórmula siguiente:

$$R_i (\%) = ((\varepsilon_{\max} - \varepsilon_i) / \varepsilon_{\max}) \times 100$$

25 TABLA 3

Poliuretano	Recuperación instantánea
PU1	40 %
PU2	63 %
PU3	48 %



## REIVINDICACIONES

1. Poliuretanos catiónicos de carácter elástico, **caracterizados** porque están constituidos esencialmente

(a1) por unidades de repetición catiónicas derivadas de al menos una amina terciaria que presenta al menos dos funciones reactivas con hidrógeno lábil, estando dicha amina neutralizada al menos parcialmente;

(a2) por unidades de repetición no iónicas derivadas de polímeros no iónicos que llevan en sus extremos funciones reactivas con hidrógeno lábil y que tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), medida mediante análisis entálpico diferencial, inferior a  $10^\circ\text{C}$ , escogidas entre los copolímeros de etileno y butileno; eventualmente

(a3) por unidades de repetición no iónicas derivadas de compuestos no iónicos monómeros que contienen al menos dos funciones con hidrógeno lábil y

(b) por unidades de repetición derivadas de al menos un diisocianato.

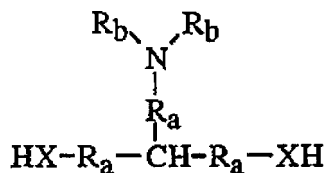
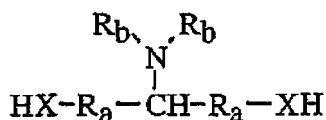
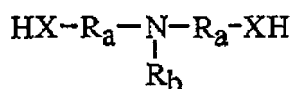
2. Poliuretanos catiónicos de carácter elástico según la reivindicación 1, **caracterizados** porque los polímeros no iónicos que forman las unidades de repetición no iónicas (a2) presentan una temperatura de transición vítrea, medida mediante análisis entálpico diferencial, inferior a  $0^\circ\text{C}$  y, preferentemente, inferior a  $-10^\circ\text{C}$ .

3. Poliuretanos catiónicos de carácter elástico según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizados** porque presentan al menos dos temperaturas de transición vítreas ( $T_g$ ) diferentes, siendo inferior al menos una de estas  $T_g$  a  $10^\circ\text{C}$  y siendo al menos otra superior o igual a  $20^\circ\text{C}$ .

4. Poliuretanos catiónicos de carácter elástico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque presentan una recuperación inmediata de las propiedades iniciales tras la fluencia comprendida entre 5 y 95%, preferentemente entre 20 y 90% y en particular entre 35 y 85% en peso.

5. Poliuretanos catiónicos de carácter elástico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque las unidades de repetición catiónicas (a1) se derivan de al menos una amina terciaria, neutralizada al menos parcialmente, que presenta dos funciones reactivas con hidrógeno lábil.

6. Poliuretanos catiónicos de carácter elástico según la reivindicación 5, **caracterizados** porque las unidades de repetición catiónicas (a1) se derivan de una amina terciaria que corresponde a una de las fórmulas siguientes:



en las que:

cada  $\text{R}_a$  representa de manera independiente un grupo alquileo de 1 a 6 átomos de carbono, lineal o ramificado; un grupo cicloalquileo de 3 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo, pudiendo ser sustituidos todos ellos por uno o varios átomos de halógeno y tener uno o varios heteroátomos escogidos entre O, N, P y S;

cada  $\text{R}_b$  representa de manera independiente un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo, pudiendo ser sustituidos todos ellos por uno o varios átomos de halógeno y tener uno o varios heteroátomos escogidos entre O, N, P y S y

cada X representa de manera independiente un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NH o  $\text{NR}_c$ , donde  $\text{R}_c$  representa un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono.

7. Poliuretanos catiónicos de carácter elástico según la reivindicación 5, **caracterizados** porque las unidades de repetición catiónicas (a1) se derivan de la N-metildietanolamina y de la N-terbutildietanolamina.

8. Poliuretanos catiónicos de carácter elástico según la reivindicación 5, **caracterizados** porque las unidades de repetición catiónicas (a1) se derivan de polímeros con funciones de amina terciaria, que llevan en sus extremos funciones reactivas con hidrógeno lábil, escogidas entre -OH, -NH<sub>2</sub>, -NR<sub>c</sub> o -SH y que tienen una masa molecular promedio en peso comprendida entre 400 y 10 000, estando definido R<sub>c</sub> como en la reivindicación 6.

9. Poliuretanos catiónicos de carácter elástico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los polímeros que forman las unidades de repetición no iónicas (a2) tienen una masa molar promedio en peso comprendida entre 400 y 10 000, preferentemente entre 1000 y 5000.

10. Poliuretanos catiónicos de carácter elástico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque las unidades de repetición (b) se derivan de diisocianatos escogidos entre: diisocianato de metilendifenilo, diisocianato de metilenciclohexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de butano y diisocianato de hexilo.

11. Poliuretanos catiónicos de carácter elástico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque los compuestos no iónicos que forman las unidades de repetición no iónicas (a3), eventualmente presentes, se escogen entre neopentilglicol, hexaetilenglicol y aminoetanol.

12. Poliuretanos catiónicos de carácter elástico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizados** porque las unidades de repetición (a1) representan de 1 a 90%, preferentemente de 5 a 60% en peso; las unidades de repetición (a2), de 10 a 80%, preferentemente de 40 a 70% en peso, y las unidades de repetición (a3) de 0 a 50% en peso, preferentemente de 0 a 30% en peso del polímero total, estando presentes las unidades de repetición (b) en una cantidad esencialmente estequiométrica respecto de la suma de las unidades de repetición (a1), (a2) y (a3).

13. Composición cosmética que contiene al menos un poliuretano catiónico de carácter elástico, constituido esencialmente

(a1) por unidades de repetición catiónicas derivadas de al menos una amina terciaria que presenta al menos dos funciones reactivas con hidrógeno lábil, estando dicha amina neutralizada al menos parcialmente;

(a2) por unidades de repetición no iónicas derivadas de polímeros no iónicos que llevan en sus extremos funciones reactivas con hidrógeno lábil y que tienen una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>), medida mediante análisis entálpico diferencial, inferior a 10°C; eventualmente

(a3) por unidades de repetición no iónicas derivadas de compuestos no iónicos monómeros que contienen al menos dos funciones con hidrógeno lábil y

(b) por unidades de repetición derivadas de al menos un diisocianato, representando las unidades de repetición (a1) de 5 a 60% en peso; las unidades de repetición (a2) de 40 a 70% en peso y las unidades de repetición (a3) de 0 a 30% en peso del polímero total, estando presentes las unidades de repetición (b) en una cantidad esencialmente estequiométrica respecto de la suma de las cantidades de las unidades de repetición (a1), (a2) y (a3).

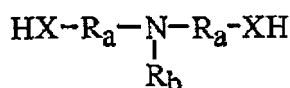
14. Composición cosmética según la reivindicación 13, **caracterizada** porque los polímeros no iónicos que forman las unidades de repetición no iónicas (a2) presentan una temperatura de transición vítrea, medida mediante análisis entálpico diferencial, inferior a 0°C y, preferentemente, inferior a -10°C.

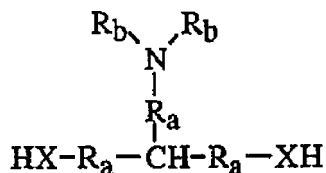
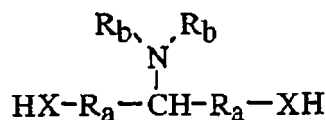
15. Composición cosmética según las reivindicaciones 13 o 14, **caracterizada** porque los poliuretanos catiónicos de carácter elástico presentan al menos dos temperaturas de transición vítreas (T<sub>g</sub>) diferentes, siendo inferior al menos una de estas T<sub>g</sub> a 10°C y siendo al menos otra superior o igual a 20°C.

16. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizada** porque los poliuretanos catiónicos de carácter elástico presentan una recuperación inmediata de las propiedades iniciales tras la fluencia comprendida entre 5 y 95%, preferentemente entre 20 y 90% y en particular entre 35 y 85% en peso.

17. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizada** porque las unidades de repetición catiónicas (a1) se derivan de al menos una amina terciaria, neutralizada al menos parcialmente, que presenta dos funciones reactivas con hidrógeno lábil.

18. Composición cosmética según la reivindicación 17, **caracterizada** porque las unidades de repetición catiónicas (a1) se derivan de una amina terciaria que corresponde a una de las fórmulas siguientes:





en las que:

cada  $R_a$  representa de manera independiente un grupo alquileo de 1 a 6 átomos de carbono, lineal o ramificado; un grupo cicloalquileo de 3 a 6 átomos de carbono o un grupo arileno, pudiendo ser sustituidos todos ellos por uno o varios átomos de halógeno y tener uno o varios heteroátomos escogidos entre O, N, P y S;

cada  $R_b$  representa de manera independiente un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo, pudiendo ser sustituidos todos ellos por uno o varios átomos de halógeno y tener uno o varios heteroátomos escogidos entre O, N, P y S y

cada X representa de manera independiente un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo NH o  $NR_c$ , donde  $R_c$  representa un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono.

19. Composición cosmética según la reivindicación 18, **caracterizada** porque las unidades de repetición catiónicas (a1) se derivan de la N-metildietanolamina y de la N-terbutildietanolamina.

20. Composición cosmética según la reivindicación 17, **caracterizada** porque las unidades de repetición catiónicas (a1) se derivan de polímeros con funciones de amina terciaria, que llevan en sus extremos funciones reactivas con hidrógeno lábil, escogidas entre -OH, -NH<sub>2</sub>, -NR<sub>c</sub> o -SH y que tienen una masa molecular promedio en peso comprendida entre 400 y 10 000, estando definido R<sub>c</sub> como en la reivindicación 18.

21. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20, **caracterizada** porque los polímeros que forman las unidades de repetición no iónicas (a2) se escogen entre poliéteres, poliésteres, polisiloxanos, copolímeros de etileno y de butileno, policarbonatos o polímeros fluorados.

22. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 21, **caracterizada** porque los polímeros que forman las unidades de repetición no iónicas (a2) tienen una masa molar promedio en peso comprendida entre 400 y 10 000, preferentemente entre 1000 y 5000.

23. Composición cosmética según la reivindicación 13 a 22, **caracterizada** porque las unidades de repetición no iónicas (a2) se derivan de poli(tetrametilenoóxido).

24. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 23, **caracterizada** porque las unidades de repetición (b) se derivan de diisocianatos escogidos entre: diisocianato de metilendifenilo, diisocianato de metilenciclohexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de butano y diisocianato de hexilo.

25. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 24, **caracterizada** porque los compuestos no iónicos que forman las unidades de repetición no iónicas (a3), eventualmente presentes, se escogen entre neopentilglicol, hexaetilenglicol y aminoetanol.

26. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 25, **caracterizada** porque se trata de una laca para cabellos y porque contiene de 0,5 a 15% en peso de poliuretano catiónico tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 25.

27. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 25, **caracterizada** porque se trata de una laca o esmalte de uñas y porque contiene de 0,5 a 40% en peso de poliuretano catiónico tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 25.

28. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 25, **caracterizada** porque se trata de una composición de maquillaje de la piel, de los labios y de las faneras y porque contiene de 0,5 a 20% en peso de poliuretano catiónico tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 25.

## ES 2 302 749 T3

29. Uso de los poliuretanos catiónicos de carácter elástico según una de las reivindicaciones 1 a 12 en una laca para cabellos.

5 30. Uso de los poliuretanos catiónicos de carácter elástico según una de las reivindicaciones 1 a 12 en una laca o esmalte para uñas.

31. Uso de los poliuretanos catiónicos de carácter elástico según una de las reivindicaciones 1 a 12 para formar una película protectora sobre las uñas.

10 32. Uso de los poliuretanos catiónicos de carácter elástico según una de las reivindicaciones 1 a 12 en una composición de maquillaje de la piel, de los labios y de las faneras.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65