

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 551**

51 Int. Cl.:

<b>C08F 290/04</b>	(2006.01)	<b>A61Q 1/08</b>	(2006.01)
<b>C08F 290/06</b>	(2006.01)	<b>A61Q 19/04</b>	(2006.01)
<b>C08L 51/08</b>	(2006.01)	<b>A61K 8/893</b>	(2006.01)
<b>C08L 51/00</b>	(2006.01)	<b>A61K 8/91</b>	(2006.01)
<b>A61Q 1/06</b>	(2006.01)	<b>A61K 8/04</b>	(2006.01)
<b>A61Q 1/10</b>	(2006.01)	<b>C08F 265/04</b>	(2006.01)
<b>A61K 8/58</b>	(2006.01)	<b>C08F 265/00</b>	(2006.01)
<b>A61Q 17/04</b>	(2006.01)	<b>C08F 283/06</b>	(2006.01)
<b>A61Q 19/00</b>	(2006.01)		
<b>A61Q 1/02</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2003 PCT/FR2003/003714**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2004 WO04055082**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2003 E 03813190 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 1572137**

54 Título: **Composición cosmética sin transferencia que comprende una dispersión de partículas de un polímero etilénico injertado no siliconado en una fase grasa líquida**

30 Prioridad:

**12.12.2002 FR 0212737**  
**12.12.2002 FR 0215738**  
**12.12.2002 FR 0215739**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.07.2017**

73 Titular/es:

**L'OREAL (100.0%)**  
**14, RUE ROYALE**  
**75008 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**BLIN, XAVIER;**  
**JAGER LEZER, NATHALIE y**  
**LION, BERTRAND**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 627 551 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición cosmética sin transferencia que comprende una dispersión de partículas de un polímero etilénico injertado no siliconado en una fase grasa líquida

5 La presente invención tiene por objeto una composición cosmética que comprende una dispersión de partículas de un polímero etilénico injertado no siliconado en una fase grasa líquida, destinada a ser aplicada sobre las materias queratínicas de seres humanos, como la piel, los labios, las uñas, las fibras queratínicas tales como las pestañas, las cejas o el cabello.

10 La composición según la invención puede ser una composición de maquillaje o una composición de cuidado de las materias queratínicas, en particular de la piel, de los labios y de las fibras queratínicas, en particular de las pestañas, y preferentemente una composición de maquillaje.

15 La composición de maquillaje puede ser un producto de maquillaje de los labios (barra de labios), una base de maquillaje, una sombra de ojos, un colorete, un producto anti-ojeras, un perfilador de ojo, un producto de maquillaje del cuerpo, una máscara, un esmalte de uñas, un producto de maquillaje del cabello.

20 La composición de cuidado puede ser un producto de cuidado de la piel del cuerpo y de la cara, en particular un producto solar, un producto de coloración de la piel (tal como un autobronceador). La composición puede también ser un producto capilar, en particular para el mantenimiento del peinado o el moldeado del cabello o también un producto de cuidado de las pestañas.

25 Las composiciones de barras de labios y de base de maquillaje son habitualmente empleadas para aportar un color estético a los labios o a la piel, en particular a la cara. Estos productos de maquillaje contienen generalmente unas fases grasas tales como unas ceras y unos aceites, unos pigmentos y/o cargas y eventualmente unos aditivos como unos activos cosméticos o dermatológicos.

30 Estas composiciones, cuando son aplicadas sobre la piel, presentan el inconveniente de transferirse, es decir de depositarse al menos en parte, dejando unas marcas, sobre algunos soportes con los que pueden ser puestas en contacto y en particular un vaso, una taza, un cigarrillo, la ropa o la piel. De ellos resulta una persistencia mediocre de la película aplicada, que necesita renovar regularmente la aplicación de la composición de base de maquillaje o de barras de labios. Por otro lado, la aparición de estos rastros inaceptables, en particular en los cuellos de camisa, puede disuadir a algunas mujeres de la utilización de este tipo de maquillaje.

35 Se buscan por lo tanto unas composiciones de maquillaje para los labios y la piel denominadas "sin transferencia" que presentan la ventaja de formar un depósito que no se deposita, al menos en parte, sobre los soportes con los que están puestos en contacto (vaso, ropa, cigarrillo, tejidos).

40 Para limitar la transferencia de las composiciones cosméticas, se conoce emplear unos aceites volátiles, en particular con contenidos superiores al 40% en peso. Estos aceites volátiles presentes en gran cantidad hacen el producto de maquillaje, en particular la barra de labios, incómodo para la usuaria: el depósito de maquillaje confiere una sensación de resequedad y de tirantez.

45 Se conocen también unos productos en forma de dos composiciones distintas a aplicar la una sobre la otra, sobre los labios para obtener un maquillaje sin transferencia. Por ejemplo, el producto LIP FINITY de MAX FACTOR es un producto bi-capa cuya composición de base (denominada base "coat") contiene una resina de silicona y unos aceites volátiles, y la composición de superficie (denominada "top coat") contiene un éster de sacarosa (como se describe en la solicitud WO 97/17057) para mejorar el bienestar del producto de maquillaje de no transferencia. Sin embargo, la aplicación de dos composiciones para maquillarse puede ser inaceptable para algunas usuarias.

50 La solicitud EP-A-0923928 describe una composición cosmética que comprende un polímero dispersable en una fase grasa líquida y cuyas partículas son estabilizadas en superficie con un polímero estabilizante.

55 La presente invención tiene como objetivo proporcionar una nueva vía de formulación de una composición cosmética, en particular de maquillaje, que permite obtener un depósito que tiene buenas propiedades de no transferencia, en particular sin utilizar un porcentaje importante de aceites volátiles, y esto sin requerir la aplicación de dos composiciones distintas para la obtención del resultado.

60 La invención tiene también como objetivo proporcionar una composición cosmética, en particular de maquillaje, que permite obtener un depósito sobre la piel, los labios o las fibras queratínicas comfortable.

65 Los inventores han descubierto que es posible obtener tal composición utilizando una dispersión de partículas de un polímero etilénico injertado no siliconado en una fase grasa líquida tal como se ha descrito a continuación. La composición permite obtener un depósito, en particular un maquillaje de las materias queratínicas, en particular de la piel, de los labios o de las fibras queratínicas, que presenta buenas propiedades de no transferencia. Además, el

depósito obtenido sobre la piel o los labios no provoca sensación de resequeadad o de tirantez para la usuaria: el depósito es por lo tanto confortable.

5 De manera más precisa, la presente invención tiene por lo tanto por objeto una composición cosmética que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos una dispersión de partículas, preferentemente sólidas, de un polímero etilénico injertado no siliconado en una fase grasa líquida tal como se describe a continuación, siendo la composición en particular tal como se define a continuación.

10 Ventajosamente, según un primer modo de realización de la composición según la invención, el polímero es tal que cuando se dispersa en una cantidad suficiente en la composición, esta última es apta para formar un depósito que tiene una transferencia inferior o igual al 35%.

15 Ventajosamente, la composición según la invención es apta para formar un depósito que tiene una transferencia inferior o igual al 30%, preferentemente inferior o igual al 25%, preferentemente inferior o igual al 20%, preferentemente inferior o igual al 15%, preferentemente inferior o igual al 10%, preferentemente inferior o igual al 5%

20 La invención tiene también por objeto un procedimiento cosmético de maquillaje o de cuidado no terapéutico de las materias queratínicas, en particular de la piel, de los labios o de las fibras queratínicas, que comprende la aplicación sobre las materias queratínicas, en particular sobre la piel o los labios, de una composición tal como se ha definido anteriormente.

25 La invención tiene también por objeto la utilización de una composición tal como se ha definido anteriormente para obtener un depósito de no transferencia, en particular un maquillaje, sobre las materias queratínicas, en particular sobre la piel, los labios o las fibras queratínicas.

30 La invención tiene también por objeto la utilización de una dispersión de partículas de un polímero etilénico injertado no siliconado en una fase grasa líquida tal como se ha definido anteriormente, en una composición cosmética que comprende un medio líquido orgánico cosméticamente aceptable, para obtener un depósito, en particular un maquillaje, de no transferencia sobre las materias queratínicas, en particular sobre la piel, los labios o las fibras queratínicas.

35 La transferencia del depósito obtenido con la composición según la invención se determina según el protocolo descrito a continuación.

40 Se precalienta un soporte (rectángulo de 40 mm x 70 mm y 3 mm de grosor) de espuma de polietileno adhesivo sobre una de las caras que tiene una densidad de 33 kg/m<sup>3</sup> (vendida bajo la denominación RE40X70EP3 de la compañía JOINT TECHNIQUE LYONNAIS IND) sobre una placa calefactora mantenida a la temperatura de 40°C para que la superficie del soporte esté mantenida a una temperatura de 33°C ± 1°C.

Dejando el soporte sobre la placa calefactora, se aplica la composición sobre toda la superficie no adhesiva del soporte extendiéndole con la ayuda de un pincel para obtener un depósito de la composición de aproximadamente 15 µm, después se deja secar durante 30 minutos.

45 Después del secado, el soporte está pegado por su cara adhesiva sobre un yunque de un diámetro de 20 mm y provista de un paso de rosca. El conjunto soporte/depósito se recorta después con la ayuda de un sacabocados de un diámetro de 18 mm. El yunque se enrosca después sobre una prensa (STATIF MANUEL IMADA SV-2 de la compañía SOMECO) equipada de un dinamómetro (IMADA DPS-20 de la compañía SOMECO).

50 Se coloca un papel blanco para fotocopidora de 80 g/m<sup>2</sup> sobre el zócalo de la prensa y después se prensa el conjunto soporte/depósito sobre el papel a una presión de 2,5 kg durante 30 segundos. Después de la retirada soporte/depósito, una parte del depósito se ha transferido sobre el papel. Se mide entonces el color del depósito transferido sobre el papel con la ayuda de un colorímetro MINOLTA CR300, estando el color caracterizado por los parámetros colorimétricos L\*, a\*, b\*. Se determinan los parámetros colorimétricos L\*<sub>0</sub>, a\*<sub>0</sub>, b\*<sub>0</sub> del color del papel desnudo utilizado.

55 Se determina entonces la diferencia de color ΔE1 entre el color del depósito transferido con respecto al color del papel desnudo por la relación siguiente.

60 
$$\Delta E1 = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

Por otro lado, se prepara una referencia de transferencia total aplicando la composición directamente sobre un papel idéntico al utilizado anteriormente, a la temperatura ambiente (25°C), extendiendo la composición con la ayuda de un

pinzel y para obtener un depósito de la composición de aproximadamente 15 µm, después se deja secar durante 30 minutos a temperatura ambiente (25°C). Después del secado, se miden directamente los parámetros colorimétricos L\*, a\*, b\* del color del depósito puesto en el papel, que corresponde al color de referencia de la transferencia total. Se determinan los parámetros colorimétricos L\*<sub>0</sub>, a\*<sub>0</sub>, b\*<sub>0</sub> del color del papel desnudo utilizado.

5 Se determina entonces la diferencia de color ΔE2 entre el color de referencia de transferencia total con respecto al color del papel desnudo por la relación siguiente.

$$\Delta E2 = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

10 La transferencia de la composición, expresada en porcentaje, es igual a la relación

$$100 \times \Delta E1 / \Delta E2$$

15 La medición se efectúa sobre 4 soportes seguidos y el valor de transferencia corresponde a la media de las 4 mediciones obtenidas con los 4 soportes.

La composición según la invención comprende una dispersión de partículas de polímero etilénico injertado no siliconado.

20 Por polímero "etilénico" se entiende un polímero obtenido por polimerización de monómeros que comprende una insaturación etilénica.

25 Por polímero injertado no siliconado, se entiende un polímero injertado que contiene mayoritariamente un macromonomero carbonado y que contiene eventualmente como máximo un 7% en peso, preferentemente como máximo un 5% en peso, incluso está libre de macrómero siliconado. La dispersión de polímero etilénico injertado no siliconado está en particular libre de polímero estabilizante distinto de dicho polímero injertado, tales como los descritos en el documento EP749747, y las partículas de polímero etilénico injertado no están por lo tanto estabilizadas en superficie por tales polímeros estabilizantes adicionales. El polímero injertado está por lo tanto dispersado en la fase grasa líquida en ausencia de estabilizante adicional en superficie de las partículas.

30 Por polímero injertado, se entiende un polímero que tiene un esqueleto que comprende al menos una cadena lateral colgante o situada al final de cadena, y preferentemente colgante.

35 Ventajosamente, el polímero etilénico injertado no siliconado comprende un esqueleto etilénico insoluble en dicha fase grasa líquida, y unas cadenas laterales enlazadas de manera covalente a dicho esqueleto y solubles en la fase grasa líquida.

40 El polímero etilénico injertado no siliconado es en particular un polímero no reticulado. En particular, el polímero se obtiene por polimerización de monómeros que comprende un solo grupo polimerizable.

45 Preferentemente, el polímero etilénico injertado no siliconado es un polímero filmógeno. Por polímero "filmógeno" se entiende un polímero apto para formar en sí solo o en presencia de un agente auxiliar de filmación, una película continua, en particular a simple vista y al tacto, y que adhiere sobre un soporte, en particular sobre las materias queratínicas.

Según un modo de realización de la invención, el polímero etilénico injertado es un polímero acrílico injertado.

50 El polímero etilénico injertado no siliconado es en particular susceptible de ser obtenido por polimerización radicalaria en un medio orgánico de polimerización:

- de al menos un monómero etilénico, en particular de al menos un monómero acrílico y eventualmente de al menos un monómero adicional vinílico no acrílico, para formar dicho esqueleto insoluble; y

55 - de al menos un macromonomero que comprende un grupo terminal polimerizable para formar las cadenas laterales, teniendo dicho macromonomero una masa molecular media en peso superior o igual a 200 y el contenido en macromonomero polimerizado representa del 0,05 al 20% en peso del polímero.

60 La fase grasa líquida puede contener el medio orgánico de polimerización.

El medio orgánico líquido de dispersión, que corresponde al medio en el que se proporciona el polímero injertado,

puede ser idéntico al medio de polimerización.

Sin embargo, el medio de polimerización puede estar sustituido en todo o en parte por otro medio orgánico líquido. Este otro medio orgánico líquido puede ser añadido, después de la polimerización, al medio de polimerización. Este último está después evaporado en todo o en parte.

La fase grasa líquida puede contener unos compuestos líquidos orgánicos diferentes de los presentes en el medio de dispersión. Estos otros compuestos son seleccionados de manera que el polímero injertado se queda en estado de dispersión en la fase grasa líquida.

El medio líquido orgánico de dispersión está presente en la fase grasa líquida de la composición según la invención debido a la introducción en la composición de la dispersión de polímero injertado obtenida.

Fase grasa líquida

La fase grasa líquida comprende, preferentemente de manera mayoritaria uno o varios compuestos orgánicos líquidos (o aceites) tales como se definen a continuación.

En particular, la fase grasa líquida es una fase orgánica líquida no acuosa y no miscible en agua a la temperatura ambiente (25°C).

Se entiende por "compuesto orgánico líquido" un compuesto no acuoso que está en estado líquido a la temperatura ambiente (25 °C) y que fluye por lo tanto por su propio peso.

Se entiende por "compuesto siliconado" un compuesto que contiene al menos un átomo de silicio.

La composición según la invención contiene ventajosamente un aceite volátil tal como se describe a continuación.

Por aceite volátil, se entiende un aceite susceptible de evaporarse de la piel o de los labios en menos de una hora, que tiene en particular una presión de vapor, a temperatura ambiente y presión atmosférica que va de  $10^{-3}$  a 300 mm de Hg (0,13 Pa a 40000 Pa).

El aceite volátil puede ser siliconado o no siliconado. Se puede seleccionar en particular entre el octametilciclotetrasiloxano, el decametilciclopentasiloxano, el dodecametilciclohexasiloxano, el heptametilhexiltrisiloxano, el heptametiloctiltrisiloxano, el octametiltrisiloxano, el decametiltetrasiloxano, el isododecano, el isodecano, el isohexadecano, y sus mezclas.

El aceite volátil está ventajosamente presente en una cantidad que va del 1% al 70% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente que va del 5% al 50% en peso, y preferiblemente que va del 10% al 35% en peso.

La fase grasa líquida puede contener un aceite no volátil tal como se describe a continuación. El aceite no volátil está ventajosamente presente en una cantidad que va del 1% al 80% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente que va del 5% al 60% en peso, y preferiblemente que va del 10% al 50% en peso.

Entre los compuestos orgánicos líquidos o aceites que pueden estar presentes en el medio orgánico líquido de dispersión, se pueden citar:

- los compuestos orgánicos líquidos, en particular no siliconados o siliconados, que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , preferentemente inferior o igual a  $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,

- los monoalcoholes que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$ , y

- sus mezclas.

El parámetro de solubilidad global  $\delta$  según el espacio de solubilidad de HANSEN está definido en el artículo "Solubility parameter values" de Eric A. Grulke, en el trabajo "Polymer Handbook" 3ª edición, capítulo VII, páginas 519-559 por la relación:

$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}$$

en la que:

-  $d_D$  caracteriza las fuerzas de dispersión de LONDON procedentes de la formación de dipolos inducidos durante choques moleculares,

-  $d_P$  caracteriza las fuerzas de interacciones de DEBYE entre dipolos permanentes, y

-  $d_H$  caracteriza las fuerzas de interacciones específica (tipo de uniones hidrógeno, ácido/base, donante/receptor, etc.).

La definición de los disolventes en el espacio de solubilidad tridimensional según Hansen está descrita en el artículo de C.M. Hansen: "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

Entre los compuestos líquidos no acuosos que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de HANSEN inferior o igual a 18 (MPa)<sup>1/2</sup>, se pueden citar los cuerpos grasos líquidos, en particular los aceites, que pueden ser seleccionados entre los aceites naturales o sintéticos, carbonados, incluso hidrocarbonados, eventualmente fluorados, eventualmente ramificados, solos o en mezcla.

Entre estos aceites, se pueden citar los aceites vegetales formados por unos ésteres de ácidos grasos y de polioles, en particular los triglicéridos, tales como el aceite de girasol, de sésamo o de colza, o los ésteres derivados de ácidos o de alcoholes de cadena larga (es decir que tienen de 6 a 20 átomos de carbono), en particular los ésteres de fórmula RCOOR', en la que R representa el resto de un ácido carboxílico que comprende de 7 a 19 átomos de carbono y R' representa una cadena hidrocarbonada que comprende de 3 a 20 átomos de carbono, tales como los palmitatos, los adipatos y los benzoatos, en particular el adipato de diisopropilo.

Se puede citar también los alcanos lineales, ramificados y/o cíclicos, eventualmente volátiles, y en particular unos aceites de parafina, de vaselina, o el poliisobutileno hidrogenado, el isododecano, o también los "ISOPARS", las isoparafinas volátiles. Se pueden citar también los ésteres, los éteres, las cetonas.

Se pueden citar también los aceites siliconados tales como los polidimetilsiloxanos y los polimetilfenilsiloxanos, eventualmente sustituidos por unos grupos alifáticos y/o aromáticos, eventualmente fluorados, o por unos grupos funcionales tales como unos grupos hidroxilos, tioles y/o aminas, y los aceites siliconados volátiles, en particular cíclicos.

En particular, se pueden citar los aceites de silicona, eventualmente ramificadas, volátiles y/o no volátiles.

Por aceite volátil, se entiende un aceite susceptible de evaporarse de la piel o de los labios en menos de una hora, que tiene en particular una presión de vapor, a temperatura ambiente y presión atmosférica que va de 10<sup>-3</sup> a 300 mm de Hg (0,13 Pa a 40000 Pa).

Como aceite siliconado volátil utilizable en la invención, se pueden citar las siliconas lineales o cíclicas que tienen de 2 a 7 átomos de silicio, comprendiendo estas siliconas eventualmente unos grupos alquilo o alcoxi que van de 1 a 10 átomos de carbono. En particular, se puede citar el octametiltetrakisiloxano, el decametiltetrasiloxano, el dodecametilciclohexasiloxano, el heptametilhexiltrisiloxano, el heptametiloctiltrisiloxano, el octametiltrisiloxano, el decametiltetrasiloxano y sus mezclas.

Como aceite siliconado no volátil, se pueden citar los polidialquilsiloxanos no volátiles, tales como los polidimetilsiloxanos (PDMS) no volátiles; los polidimetilsiloxanos que comprenden unos grupos alquilo, alcoxi o fenilo, colgante o en final de cadena siliconada, grupos que tienen de 2 a 24 átomos de carbono; las siliconas feniladas como las feniltrimeticonas, las fenildimeticonas, las feniltrimetisiloxidifenilsiloxanos, las difenildimeticonas, los difenilmetildifeniltrisiloxanos, los polimetilfeniltrisiloxanos; los polisiloxanos modificados por unos ácidos grasos (en particular de C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>), unos alcoholes grasos (en particular de C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) o unos polioxilquilenos (en particular polioxi-etileno y/o polioxi-propileno); los polisiloxanos aminados; los polisiloxanos con grupo hidroxilo; los polisiloxanos fluorados que comprenden un grupo fluorado colgante o en final de cadena siliconada que tienen de 1 a 12 átomos de carbono de la cual todo o parte de los hidrógeno están sustituidos por unos átomos de flúor; y sus mezclas.

Se pueden citar, en particular, como compuestos orgánicos líquidos no siliconados que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a 18 (Mpa)<sup>1/2</sup>:

- los ésteres lineales, ramificados o cíclicos, que tienen al menos 6 átomos de carbono, en particular de 6 a 30 átomos de carbono;

- los éteres que tienen al menos 6 átomos de carbono, en particular de 6 a 30 átomos de carbono; y

- las cetonas que tienen al menos 6 átomos de carbono, en particular de 6 a 30 átomos de carbono.

Por monoalcoholes líquidos que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a 20 (MPa)<sup>1/2</sup>, se entienden los monoalcoholes líquidos grasos alifáticos que tienen de 6 a 30

átomos de carbono, no comprendiendo la cadena hidrocarbonada ningún grupo de sustitución. Como monoalcoholes según la invención, se puede citar el alcohol oleico, el decanol, el octildodecanol y el alcohol linoleico.

5 Medio no siliconado

Según un primer modo de realización, la fase grasa líquida puede ser una fase grasa líquida no siliconada.

10 Se entiende por “fase grasa líquida no siliconada” una fase grasa que comprende uno o varios compuestos orgánicos líquidos o aceites no siliconados, tales como los citados anteriormente, estando dichos compuestos presentes mayoritariamente en la fase grasa líquida, es decir a al menos un 50% en peso, en particular del 50 al 100% en peso, preferentemente del 60% al 100% en peso (por ejemplo del 60 al 99% en peso), o también del 65% al 100% en peso (por ejemplo del 65 al 95% en peso), con respecto al peso total de la fase grasa líquida.

15 Los compuestos orgánicos líquidos no siliconados se pueden seleccionar en particular entre:

- los compuestos orgánicos líquidos no siliconados que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,

20 - los monoalcoholes que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ; y

- sus mezclas.

25 Dicha fase grasa líquida no siliconada puede por lo tanto comprender unos compuestos orgánicos líquidos o aceites siliconados, tales como los citados anteriormente, que pueden estar presentes en una cantidad inferior al 50% en peso, en particular que va del 0,1 al 40% en peso, incluso que va del 1 al 35% en peso, o también que va del 5 al 30% en peso, con respecto al peso total de la fase grasa líquida.

30 Según un modo particular de realización de la invención, la fase grasa líquida no siliconada no contiene compuestos orgánicos líquidos o aceites siliconados.

Cuando la fase grasa líquida es una fase grasa líquida no siliconada, los macromonómeros presentes en el polímero injertado son ventajosamente unos macromonómeros carbonados tales como se describen a continuación.

35 Medio siliconado:

Según un segundo modo de realización de la invención, la fase grasa líquida puede ser una fase grasa líquida siliconada.

40 Se entiende por “fase grasa líquida siliconada” una fase grasa que comprende uno o varios compuestos orgánicos líquidos siliconados o aceites siliconados tales como los descritos anteriormente, estando dichos compuestos presentes mayoritariamente en la fase grasa líquida, es decir en al menos un 50% en peso, en particular del 50 al 100% en peso, preferentemente del 60% al 100% en peso (por ejemplo del 60 al 99% en peso), o también del 65% al 100% en peso (por ejemplo del 65 al 95% en peso), con respecto al peso total de la fase grasa líquida.

Los compuestos orgánicos líquidos siliconados se pueden seleccionar en particular entre:

50 - los compuestos orgánicos líquidos, en particular no siliconados o siliconados, que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ .

Dicha fase grasa líquida siliconada puede por lo tanto eventualmente comprender unos compuestos orgánicos líquidos o aceites no siliconados, tales como se han descrito anteriormente, que pueden estar presentes en una cantidad inferior al 50% en peso, en particular que va del 0,1 al 40% en peso, incluso que va del 1 al 35% en peso, o también que va del 5 al 30% en peso, con respecto al peso total de la fase grasa líquida.

55 Según un modo particular de realización de la invención, la fase grasa líquida siliconada no contiene compuestos orgánicos líquidos no siliconados.

60 Polímero injertado:

La elección de los monómeros que constituyen el esqueleto del polímero, de los macromonómeros, el peso molecular del polímero, la proporción de los monómeros y de los macromonómeros puede llevarse a cabo en función del medio orgánico líquido de dispersión con el fin de obtener ventajosamente una dispersión de partículas de polímeros injertados, en particular una dispersión estable, pudiendo ser efectuada esta elección por el experto en la materia.

Por "dispersión estable", se entiende una dispersión que no es susceptible de formar depósito sólido o desfase líquido/sólido en particular después de una centrifugación, por ejemplo a 4000 rpm durante 15 minutos.

- 5 El polímero etilénico injertado no siliconado que forma las partículas en dispersión comprende por lo tanto un esqueleto insoluble en dicho medio de dispersión y una parte soluble en dicho medio de dispersión.

El polímero etilénico injertado puede ser un polímero estadístico.

- 10 Según la invención, se entiende por "polímero etilénico injertado" un polímero susceptible de ser obtenido por polimerización radicalaria:

- de uno o varios monómeros etilénicos,

- 15 - con uno o varios macromonómeros, en un medio orgánico de polimerización.

Según la invención, se entiende por "polímero acrílico injertado" un polímero susceptible de ser obtenido por polimerización radicalaria:

- 20 - de uno o varios monómeros acrílicos, y eventualmente de uno o varios monómeros adicionales vinílicos no acrílicos,

- con uno o varios macromonómeros, en un medio orgánico de polimerización.

- 25 Ventajosamente, los monómeros acrílicos representan del 50 al 100% en peso, preferentemente del 55 al 100% en peso (en particular del 55 al 95% en peso), preferiblemente del 60 al 100% en peso (en particular del 60 al 90% en peso) de la mezcla monómeros acrílicos + monómeros vinílicos no acrílicos eventuales.

- 30 Preferentemente, los monómeros acrílicos se seleccionan entre los monómeros cuyo homopolímero es insoluble en el medio de dispersión considerado, es decir que el homopolímero está en forma sólida (o no disuelta) a una concentración superior o igual al 5% en peso a temperatura ambiente (20°C) en dicho medio de dispersión.

Macromonómeros:

- 35 Según la invención, se entiende por "macromonómero que tiene un grupo terminal polimerizable" cualquier polímero que comprende, en uno solo de sus extremos, un grupo terminal polimerizable apto para reaccionar durante la reacción de polimerización con los monómeros acrílicos y eventualmente los monómeros vinílicos no acrílicos adicionales que constituyen el esqueleto. El macromonómero permite formar las cadenas laterales del polímero acrílico injertado. El grupo polimerizable del macromonómero puede ser ventajosamente un grupo con insaturación etilénica susceptible de polimerizarse por vía radicalaria con los monómeros que constituyen el esqueleto.

40

El macrómero es un macrómero carbonado.

- 45 Por "macrómero carbonado" se entiende un macromonómero no siliconado, y en particular un macromonómero oligómero obtenido por polimerización de monómeros no siliconados con insaturación etilénica, y principalmente por polimerización de monómeros acrílicos y/o vinílicos no acrílicos.

- 50 Por "macromonómero siliconado" se entiende un macromonómero organopolisiloxano, y en particular un macromonómero poldimetilsiloxano.

Preferentemente, el macromonómero se selecciona entre los macromonómeros cuyo homopolímero es soluble en el medio de dispersión considerado, es decir completamente disuelto a una concentración superior o igual al 5% en peso y a temperatura ambiente en dicho medio de dispersión.

- 55 Así, el polímero acrílico injertado comprende un esqueleto (o cadena principal) constituido por una cadena de unidades acrílicas que resulta de la polimerización en particular de uno o varios monómeros acrílicos y de las cadenas laterales (o injertos) procedentes de la reacción de los macromonómeros, siendo dichas cadenas laterales enlazadas de manera covalente a dicha cadena principal.

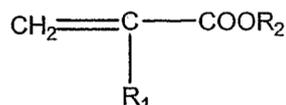
- 60 El esqueleto (o cadena principal) es insoluble en el medio de dispersión considerado, mientras que las cadenas laterales (o injertos) son solubles en dicho medio de dispersión.

Los monómeros:

Por "monómeros acrílicos" se entiende, en la presente solicitud de los monómeros, seleccionados entre el ácido (met)acrílico, los ésteres del ácido (met)acrílico (denominados también los (met)acrilatos), las amidas del ácido (metacrílico) (denominados también las (met)acrilamidas).

5 Como monómero acrílico susceptible de ser empleado para formar el esqueleto insoluble del polímero, se pueden citar, solo o en mezcla, los monómeros siguientes, así como sus sales:

- (i) los (met)acrilatos de fórmula:



10

en la que:

- R<sub>1</sub> designa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

15

- R<sub>2</sub> representa un grupo seleccionado entre:

20

- un grupo alquilo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, pudiendo comprender dicho grupo en su cadena uno o varios heteroátomos seleccionado entre O, N y S; y/o que puede comprender uno o varios sustituyentes seleccionados entre -OH, los átomos de halógeno (F, Cl, Br, I) y -NR'R'' con R' y R'' idénticos o diferentes seleccionados entre los alquilos lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y/o que puede estar sustituido con al menos un grupo polioxialquileo, en particular con alquileo de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, en particular polioxietileno y/o polioxipropileno, estando dicho grupo polioxialquileo constituido por la repetición de 5 a 30 unidades oxialquileo;

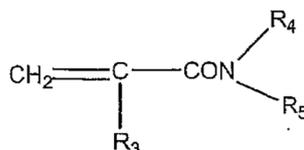
25

- un grupo alquilo cíclico que comprende de 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo comprender dicho grupo en su cadena uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N y S, y/o que puede comprender uno o varios sustituyentes seleccionados entre OH y los átomos de halógeno (F, Cl, Br, I);

30

A título de ejemplos de R<sub>2</sub>, se puede citar el grupo metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, metoxietilo, etoxietilo, metoxi-polioxietileno 350 OE, trifluoroetilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo, dimetilaminopropilo.

- (ii) las (met)acrilamidas de fórmula:



35

en la que:

- R<sub>3</sub> designa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

40

- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, que puede comprender uno o varios sustituyentes seleccionados entre -OH, los átomos de halógeno (F, Cl, Br, I) y -NR'R'' con R' y R'' idénticos o diferentes seleccionados entre los alquilos lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o

45

- R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno y R<sub>5</sub> representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo.

A título de ejemplos de grupos alquilos que pueden constituir R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub>, se pueden citar n-butilo, t-butilo, n-propilo, dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo, dimetilaminopropilo.

50

- (iii) los monómeros (met)acrílicos que comprenden al menos una función ácido carboxílico, fosfórico o sulfónico, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido acrilamidopropanosulfónico.

55

Entre estos monómeros acrílicos, se pueden citar muy particularmente los (met)acrilatos de metilo, de etilo, de propilo, de butilo, de isobutilo; los (met)acrilatos de metoxietilo o de etoxietilo; el metacrilato de trifluoroetilo; el metacrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dietilaminoetilo, el metacrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de

2-hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el acrilato de 2-hidroxietilo; la dimetilaminopropilmetacrilamida; y sus sales; y sus mezclas.

5 Preferentemente, los monómeros acrílicos se seleccionan entre el acrilato de metilo, el acrilato de metoxietilo, el metacrilato de metilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el ácido (met)acrílico, el metacrilato de dimetilaminoetilo, y sus mezclas.

Entre los monómeros adicionales vinílicos no acrílicos, se pueden citar:

10 - los ésteres vinílicos de fórmula:  $R_6\text{-COO-CH=CH}_2$

en la que  $R_6$  representa un grupo alquilo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 6 átomos, o un grupo alquilo cíclico que comprende de 3 a 6 átomos de carbono y/o un grupo aromático, por ejemplo de tipo bencénico, antracénico, y naftalénico;

15 - los monómeros vinílicos no acrílicos que comprenden al menos una función ácido carboxílico, fosfórico o sulfónico, tales como el ácido crotonico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido esterenosulfónico, el ácido vinilbenzoico, el ácido vinilfosfórico, y sus sales;

20 - los monómeros vinílicos no acrílicos que comprenden al menos una función amina terciaria, tales como la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina;

- y sus mezclas.

25 Ventajosamente, los monómeros acrílicos presentes en el polímero injertado comprenden al menos el ácido (met)acrílico y al menos un monómero seleccionado entre los (met)acrilatos y las (met)acrilamidas descritos anteriormente en los puntos (i) y (ii). Preferentemente, los monómeros acrílicos comprenden al menos el ácido (met)acrílico y al menos un monómero seleccionado entre los (met)acrilatos de alquilo de  $C_1\text{-}C_3$ . El ácido (met)acrílico puede estar presente en una cantidad de al menos un 5% en peso, con respecto al peso total del polímero, en particular que va del 5% al 80% en peso, preferentemente de al menos un 10% en peso, en particular que va del 10% en peso al 70% en peso, preferiblemente de al menos un 15% en peso, en particular que va del 15% al 60% en peso.

35 Entre las sales, se pueden citar las obtenidas por neutralización de los grupos ácidos con la ayuda de base inorgánicas tales como el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de amonio o de bases orgánicas de tipo alcanoles aminas como la monoetanolamina, la dietanolamina, la trietanolamina, el 2-metil-2-amino-1-propanol.

40 Se pueden citar también las sales formadas por neutralización de las unidades amina terciaria, por ejemplo con la ayuda de ácido mineral u orgánico. Entre los ácidos minerales, se puede citar el ácido sulfúrico o el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, yodhídrico, el ácido fosfórico, el ácido bórico. Entre los ácidos orgánicos, se pueden citar los ácidos que comprenden uno o varios grupos carboxílico, sulfónico, o fosfónico. Puede tratarse de ácidos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos o también de ácidos aromáticos. Estos ácidos pueden comprender, además, uno o varios heteroátomos seleccionados entre O y N, por ejemplo en la forma de grupos hidroxilos. Se puede citar en particular el ácido acético o el ácido propiónico, el ácido tereftálico, así como el ácido cítrico y el ácido tártrico.

50 Según un modo de realización de la invención, el polímero etilénico injertado no contiene monómeros vinílicos no acrílicos adicionales tales como se han descrito anteriormente. En este modo de realización, el esqueleto insoluble del polímero etilénico injertado está formado únicamente de monómeros acrílicos tales como se han descrito anteriormente.

Se entiende que estos monómeros acrílicos no polimerizados pueden ser solubles en el medio de dispersión considerado, pero el polímero formado con estos monómeros es insoluble en el medio de dispersión.

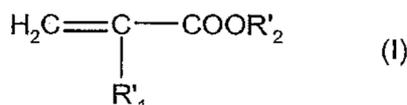
55 Como monómero acrílico principal, se puede utilizar el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el metacrilato de etilo, el acrilato de n-propilo, el metacrilato de n-propilo, el acrilato de iso-propilo y el metacrilato de isopropilo, y sus mezclas.

Se prefiere muy particularmente el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo.

60 Los monómeros acrílicos adicionales se pueden seleccionar entre:

- el ácido (met)acrílico y sus sales,

65 - los (met)acrilatos de fórmula (I) y sus sales:



en la que:

- 5 - R'<sub>1</sub> designa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;
- R'<sub>2</sub> representa
- 10 - un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, comprendiendo dicho grupo en su cadena uno o varios átomos de oxígeno y/o comprende uno o varios sustituyentes seleccionados entre
- -OH, los átomos de halógeno (F, Cl, Br, I) y -NR'R'' con R' y R'' idénticos o diferentes seleccionados entre los alquilos lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;
- 15 - un grupo alquilo cíclico que comprende de 3 a 6 átomos de carbono, pudiendo comprender dicho grupo en su cadena uno o varios átomos de oxígeno y/o que puede comprender uno o varios sustituyentes seleccionados entre OH y los átomos de halógeno (F, Cl, Br, I);
- y sus mezclas.
- 20 A título de ejemplos de R'<sub>2</sub>, se puede citar el grupo metoxietilo, etoxietilo, trifluoroetilo; 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo, dimetilaminopropilo.
- Entre estos monómeros acrílicos adicionales, se pueden citar muy particularmente el ácido (met)acrílico, los (met)acrilatos de metoxietilo o de etoxietilo; el metacrilato de trifluoroetilo; el metacrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dietilaminoetilo, el metacrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el acrilato de 2-hidroxietilo, sus sales, y sus mezclas.
- 25 Se prefiere muy particularmente el ácido acrílico, el ácido metilacrílico.
- 30 Los macromonómeros comprenden a uno de los extremos de la cadena un grupo terminal polimerizable apto para reaccionar durante la polimerización con los monómeros acrílicos y eventualmente los monómeros vinílicos adicionales, para formar las cadenas laterales del polímero etilénico injertado. Dicho grupo terminal polimerizable puede ser en particular un grupo vinilo o (met)acrilato (o (met)acriloxi), y preferentemente un grupo (met)acrilato.
- 35 Los macromonómeros se seleccionan preferiblemente entre los macromonómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) inferior o igual a 25°C, en particular que va de -100°C a 25°C, preferentemente que va de -80°C a 0°C.
- 40 Los macromonómeros tienen una masa molecular media en peso superior o igual a 200, preferentemente superior o igual a 300, preferiblemente superior o igual a 500, y más preferiblemente superior a 600.
- Preferentemente, los macromonómeros tienen una masa molecular media en peso (M<sub>w</sub>) que va de 200 a 100 000, preferentemente que va de 500 a 50 000, preferiblemente que va de 800 a 20 000, más preferiblemente que va de 800 a 10000, y aún más preferiblemente que va de 800 a 6000.
- 45 En la presente solicitud, las masas molares medias en peso (M<sub>w</sub>) y en número (M<sub>n</sub>) son determinadas por cromatografía líquida por permeación de gel (disolvente THF, curva de calibrado establecida con unos calibrados de poliestireno lineal, detector refractométrico).
- 50 Como macromonómeros carbonados, se pueden citar en particular:
- (i) los homopolímeros y los copolímeros (met)acrilato de alquilo lineal o ramificado en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, que presentan un grupo terminal polimerizable seleccionado entre los grupos vinilo o (met)acrilato entre los cuales se pueden citar en particular: los macromonómeros de poli(acrilato de etil-2 hexilo) con extremo mono(met)acrilato; los macromonómeros de poli(acrilato de dodecilo) o de poli(metacrilato de dodecilo) a extremo mono(met)acrilato; los macromonómeros de poli(acrilato de estearilo) o de poli(metacrilato de estearilo) con extremo mono(met)acrilato.
- 55 Talos macromonómeros son descritos en particular en las patentes EP895467 y EP96459 y en el artículo Gillman K.F., Polimer Letters, Vol 5, página 477-481 (1967).
- 60 Se pueden citar en particular los macromonómeros a base de poli(acrilato de etil-2-hexilo) o de poli(acrilato de dodecilo) con extremo mono(met)acrilato.

- 5 - (ii) las poliolefinas que tienen un grupo terminal con insaturación etilénica, en particular que tienen un grupo terminal (met)acrilato. Como ejemplo de tales poliolefinas, se pueden citar en particular los macromonómeros siguientes, entendiéndose que tienen un grupo terminal (met)acrilato: los macromonómeros de polietileno, los macromonómeros de polipropileno, los macromonómeros de copolímero polietileno/polipropileno, los macromonómeros de copolímero polietileno/polibutileno, los macromonómeros de poliisobutileno; los macromonómeros de polibutadieno; los macromonómeros de poliisopreno; los macromonómeros de polibutadieno; los macromonómeros de poli(etileno/butileno)-poliisopreno;
- 10 Tales macromonómeros están descritos en particular en el documento US5625005 que menciona unos macromonómeros etileno/butileno y etileno/propileno con grupo terminal reactivo (met)acrilato.
- 15 Se puede citar en particular el metacrilato de poli(etileno/butileno), tal como el comercializado bajo la denominación Kraton Liquid L-1253 por Kraton Polimers.
- Preferentemente, el macromonómero polimerizado (que constituye las cadenas laterales del polímero injertado) representa del 0,1 al 15% en peso del peso total del polímero, preferiblemente del 0,2 al 10% en peso, y más preferiblemente del 0,3 al 8% en peso.
- 20 Como polímero etilénico injertado particularmente preferido dispersado en una fase grasa líquida no siliconada, se pueden utilizar los obtenidos por polimerización:
- 25 - del acrilato de metilo y del macromonómero polietileno/polibutileno con grupo terminal metacrilato (en particular Kraton L-1253), en particular en un disolvente seleccionado entre el isododecano, el isononanoato de isononilo, el octildodecanol, el malato de diisoestearilo, un benzoato de alquilo de C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> (tal como Finsolv TN);
- del acrilato de metoxietilo y del macromonómero polietileno/polibutileno con grupo terminal metacrilato (en particular Kraton L-1253), en particular en el isododecano;
- 30 - de los monómeros acrilato de metilo/metacrilato de metilo y del macromonómero polietileno/polibutileno con grupo terminal metacrilato (en particular Kraton L-1253), en particular en el isododecano;
- de los monómeros acrilato de metilo / ácido acrílico y del macromonómero polietileno/polibutileno con grupo terminal metacrilato (en particular Kraton L-1253), en particular en el isododecano;
- 35 - de los monómeros acrilato de metilo/metacrilato de dimetilaminoetilo y del macromonómero polietileno/polibutileno con grupo terminal metacrilato (en particular Kraton L-1253), en particular en el isododecano;
- de los monómeros acrilato de metilo / metacrilato de 2-hidroxietilo y del macromonómero polietileno/polibutileno con grupo terminal metacrilato (en particular Kraton L-1253), en particular en el isododecano.
- 40 Preferentemente, el polímero injertado tiene una masa molecular media en peso (Mw) comprendida entre 10 000 y 300 000, en particular entre 20 000 y 200 000, mejor aún entre 25 000 y 150 000.
- 45 Gracias a las características antes mencionadas, en un medio orgánico de dispersión dada, los polímeros tienen la capacidad de replegarse sobre sí mismo, formando así unas partículas de forma sustancialmente esférica, con, en el contorno de estas partículas, las cadenas laterales desplegadas, que aseguran la estabilidad de estas partículas. Tales partículas que resultan de las características del polímero injertado tienen la particularidad de no aglomerarse en dicho medio y por lo tanto de autoestabilizarse y formar una dispersión de partículas de polímero particularmente estable.
- 50 En particular, los polímeros etilénicos injertados de la dispersión, pueden formar unas partículas nanométricas, de tamaño medio que va de 10 a 400 nm, preferentemente de 20 a 200 nm.
- 55 Debido a este tamaño muy bajo, las partículas de polímero injertado en dispersión son particularmente estables y por lo tanto poco susceptibles de formar unos aglomerados.
- La dispersión de polímero injertado puede por lo tanto ser una dispersión estable y no forma sedimentos, cuando está dispuesta durante un tiempo prolongado (por ejemplo 24 horas) a temperatura ambiente (25°C).
- 60 Preferentemente, la dispersión de partículas de polímero injertado presenta un porcentaje de materia seca (o extracto seco) en polímero que puede ir del 40% al 70% en peso de materia seca, en particular que va del 45% al 65% en peso.
- 65 Se puede preparar la dispersión de partículas de polímero injertado mediante un procedimiento que comprende una etapa de copolimerización radicalaria, en un medio orgánico de polimerización, de uno o varios monómeros acrílicos

tales como se han definido anteriormente con uno o varios macromonómeros tales como se han definido anteriormente.

5 Como se ha indicado anteriormente, el medio orgánico líquido de dispersión puede ser idéntico o diferente del medio de polimerización.

De manera clásica, la copolimerización se puede efectuar en presencia de un iniciador de polimerización. Los iniciadores de polimerización pueden ser unos cebadores radicalarios. De manera general, tal iniciador de polimerización se puede seleccionar entre los compuestos orgánicos peroxidados tales como el dilauroilperóxido, el dibenzoilperóxido, el terc-butil peroxi-2-etilhexanoato; los compuestos dinitrogenados tales como el azobisisobutironitrilo, el azobisdimetilvalero-nitrilo.

La reacción puede también ser iniciada con la ayuda de fotoiniciadores o por una radiación tal como unos UV, unos neutrones o por plasma.

15 De manera general, para realizar este procedimiento, se introduce, en un reactor de tamaño apropiado a la cantidad de polímero que se va a realizar, al menos una parte del medio orgánico de polimerización, una parte de los monómeros acrílicos y/o vinílicos adicionales que constituirá, después de la polimerización, el esqueleto insoluble, la totalidad del macromonómero (que constituirá las cadenas laterales del polímero) y una parte del iniciador de polimerización. En esta fase de introducción, el medio de reacción forma un medio relativamente homogéneo.

El medio de reacción se agita después y se calienta hasta una temperatura para obtener una polimerización de los monómeros y macromonómeros. Tras un cierto tiempo, el medio inicialmente homogéneo y límpido conduce a una dispersión de aspecto lechoso. Se añade después una mezcla constituida de la parte que queda de monómeros y del iniciador de polimerización. Después de un tiempo adecuado, durante el cual la mezcla se calienta bajo agitación, el medio se estabiliza en forma de una dispersión lechosa, siendo la dispersión que comprende unas partículas de polímeros estabilizados en el medio en el que se han creado dicha estabilización, debido a la presencia en el polímero, de cadenas laterales solubles en dicho medio de dispersión.

30 El polímero injertado puede estar presente en la composición según la invención en una cantidad de materia seca (o materia activa) que va del 1 al 70% en peso con respecto al peso total de la composición, mejor del 5 al 60% en peso, preferentemente que va del 6 al 45%, y mejor que va del 8 al 40% en peso.

La composición según la invención puede también comprender al menos cuerpos grasos sólidos a temperatura ambiente, en particular seleccionados entre las ceras, los cuerpos grasos pastosos, las gomas y sus mezclas. Estos cuerpos grasos pueden ser de origen animal, vegetal, mineral o sintético.

#### Cera

40 La composición según la invención puede comprender una cera o una mezcla de ceras.

La cera considerada en el ámbito de la presente invención es de manera general un compuesto lipófilo, sólido a temperatura ambiente (25°C), con cambio de estado sólido/líquido reversible, que tiene un punto de fusión superior o igual a 30°C, que puede ir hasta 120°C.

45 Llevando la cera al estado líquido (fusión), es posible hacerla miscible a los aceites y formar una mezcla homogénea microscópicamente, pero devolviendo la temperatura de la mezcla a la temperatura ambiente, se obtiene una recristalización de la cera en los aceites de la mezcla.

50 En particular, las ceras que convienen a la invención pueden presentar un punto de fusión superior a 45° aproximadamente y en particular superior a 55°C.

El punto de fusión de la cera se puede medir con la ayuda de un calorímetro de barrido diferencial (D.S.C.), por ejemplo el calorímetro vendido bajo la denominación DSC 30 por la compañía METLER.

55 El protocolo de medición es el siguiente:

Una muestra de 15 mg de producto dispuesta en un crisol se somete a una primera subida en temperatura que va de 0°C a 120°C, a la velocidad de calentamiento de 10°C/minuto, después se enfría de 120°C a 0°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y finalmente se somete a una segunda subida en temperatura que va de 0°C a 120°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto. Durante la segunda subida en temperatura, se mide la variación de la diferencia de potencia absorbida por el crisol vacío y por el crisol que contiene la muestra de producto en función de la temperatura. El punto de fusión del compuesto es el valor de la temperatura que corresponde al vértice del pico de la curva que representa la variación de la diferencia de potencia absorbida en función de la temperatura.

Las ceras susceptibles de ser utilizadas en las composiciones según la invención son seleccionadas entre las ceras, sólidas y rígidas a temperatura ambiente, de origen animal, vegetal, mineral o de síntesis y sus mezclas.

5 La cera puede también presentar una dureza que va de 0,05 MPa a 30 MPa, y preferentemente que va de 6 MPa a 15 MPa. La dureza se determina mediante la medición de la fuerza en compresión medida a 20°C con la ayuda del texturómetro vendido bajo la denominación TA-TX2i por la compañía RHEO, equipado de un cilindro de acero inoxidable de un diámetro de 2 mm que se desplaza a la velocidad de medición de 0,1 mm/s, y que penetra en la cera a una profundidad de penetración de 0,3 mm.

10 El protocolo de medición es el siguiente:

15 La cera se funde a una temperatura igual al punto de fusión de la cera +20°C. La cera fundida se vierte en un recipiente de 30 mm de diámetro y de 20 mm de profundidad. La cera se recristaliza a temperatura ambiente (25°C) durante 24 horas, después la cera se conserva durante al menos 1 hora a 20°C antes de efectuar la medición de dureza. El valor de la dureza es la fuerza de compresión máxima medida dividida por la superficie del cilindro del texturómetro en contacto con la cera.

20 Se pueden utilizar en particular las ceras hidrocarbonadas como la cera de abejas, la cera de lanolina, y las ceras de insectos de China; la cera de arroz, la cera de Carnauba, la cera de Candelilla, la cera de Ouricurry, la cera de Alfa, la cera de fibras de corcho, la cera de caña de azúcar, la cera de Japón y la cera de zumaque; la cera de Montana, las ceras microcristalinas, las parafinas y la ozoquerita; las ceras de polietileno, las ceras obtenidas por síntesis de Fisher-Tropsch y los copolímeros cerosos así como sus ésteres.

25 Se pueden citar también las ceras obtenidas por hidrogenación catalítica de aceites animales o vegetales que tienen unas cadenas grasas, lineales o ramificadas, de C8-C32.

30 Entre estas, se pueden citar en particular el aceite de jojoba hidrogenado, el aceite de jojoba isomerizado, tal como el aceite de jojoba parcialmente hidrogenado isomerizado trans fabricado o comercializado por la compañía Desert Whale bajo la referencia comercial ISO-JOJOBA-50<sup>®</sup>, el aceite de girasol hidrogenado, el aceite de ricino hidrogenado, el aceite de copra hidrogenado y el aceite de lanolina hidrogenado, el tetraestearato de di-(trimetilol-1,1,1-propano) vendido bajo la denominación "HEST 2T-4S" por la compañía HETERENE, el tetrabeheato de di-(trimetilol-1,1,1 propano) vendido bajo la denominación HEST 2T-4B por la compañía HETERENE.

35 Se pueden citar también las ceras de silicona como las alquil o alcoxi-dimeticona, que tienen de 16 a 45 átomos de carbono, y las ceras fluoradas.

40 Se puede utilizar también la cera obtenida por hidrogenación de aceite de oliva esterificado con el alcohol estearílico vendido bajo la denominación de "PHYTOWAX Olive 18 L 57" o también las ceras obtenidas por hidrogenación de aceite de ricino esterificado con el alcohol cetílico vendidas bajo la denominación de "PHYTOWAX ricin 16L64 y 22L73" por la compañía SOPHIM. Tales ceras son descritas en la solicitud FR-A-2792190.

45 Según un modo de realización particular, las composiciones conformes a la invención pueden comprender al menos una cera denominada pegajosa, es decir que posee un efecto pegajoso superior o igual a 0,7 N.s y una dureza inferior o igual a 3,5 MPa.

La utilización de una cera pegajosa puede permitir en particular la obtención de una composición cosmética que se aplica fácilmente sobre las fibras queratínicas, que tiene un buen agarre sobre las fibras queratínicas y que conduce a la formación de un maquillaje liso, homogéneo y espesante.

50 La cera pegajosa utilizada puede poseer en particular un efecto pegajoso que va de 0,7 N.s a 30 N.s, en particular superior o igual a 1 N.s, en particular que va de 1 N.s a 20 N.s, en particular superior o igual a 2 N.s, en particular que va de 2 N.s a 10 N.s, y particularmente que va de 2 N.s a 5 N.s.

55 La pegajosidad de la cera se determina mediante la medición de la evolución de la fuerza (fuerza de compresión o fuerza de estiramiento) en función del tiempo, a 20°C con la ayuda del texturómetro vendido bajo la denominación "TA-TX2i<sup>®</sup>" por la compañía RHEO, equipado de un móvil de polímero acrílico en forma de cono que forma un ángulo de 45°.

60 El protocolo de medición es el siguiente:

65 La cera se funde a una temperatura igual al punto de fusión de la cera +10°C. La cera fundida se vierte en un recipiente de 25 mm de diámetro y de 20 mm de profundidad. La cera se recristaliza a temperatura ambiente (25°C) durante 24 horas, de tal manera que la superficie de la cera sea plana y lisa, después la cera se conserva durante al menos 1 hora a 20°C antes de efectuar la medición de la pegajosidad.

El móvil del texturómetro se desplaza a la velocidad de 0,5 mm/s, después penetra en la cera hasta una profundidad

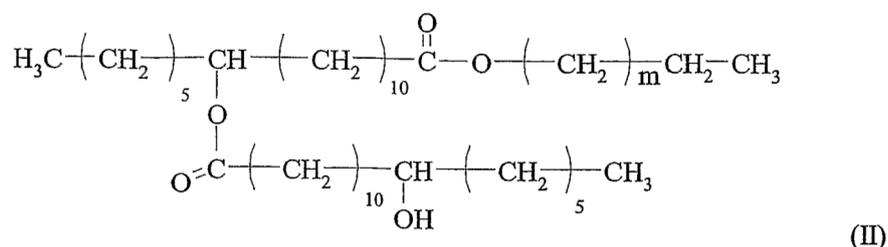
de penetración de 2 mm. Cuando el móvil ha penetrado en la cera a la profundidad de 2 mm, el móvil se mantiene fijo durante 1 segundo (que corresponde al tiempo de relajación) y después se retira a la velocidad de 0,5 mm/s.

5 Durante el tiempo de relajación, la fuerza (fuerza de compresión) disminuye fuertemente hasta volverse nula y después, durante la retirada del móvil, la fuerza (fuerza de estiramiento) se vuelve negativa para después aumentar de nuevo hacia el valor 0. La pegajosidad corresponde a la totalidad de la curva de la fuerza en función del tiempo para la parte de la curva que corresponde a los valores negativos de la fuerza (fuerza de estiramiento). El valor de la pegajosidad se expresa en N.s.

10 La cera pegajosa que puede ser utilizada tiene generalmente una dureza inferior o igual a 3,5 MPa, en particular que va de 0,01 MPa a 3,5 MPa, en particular que va de 0,05 MPa a 3 MPa, o incluso que va de 0,1 MPa a 2,5 MPa.

La dureza se mide según el protocolo descrito anteriormente.

15 Como cera pegajosa, se puede utilizar un (hidroxiesteariloxi)estearato de alquilo de C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> (comprendiendo el grupo alquilo de 20 a 40 átomos de carbono), solo o en mezcla, en particular un 12-(12'-hidroxiesteariloxi)estearato de alquilo de C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>, de fórmula (II):



20 en la que m es un número entero que va de 18 a 38, o una mezcla de compuestos de fórmula (II).

Tal cera se vende en particular bajo las denominaciones "Kester Wax K 82 P®" y "Kester Wax K 80 P®" por la compañía KOSTER KEUNEN.

25 Las ceras citadas anteriormente presentan generalmente un punto de fusión que empieza por debajo de 45°C.

30 La o las ceras puede(n) estar presente(s) en forma de una microdispersión acuosa de cera. Se entiende por microdispersión acuosa de cera, una dispersión acuosa de partículas de cera, en la que el tamaño de dichas partículas de cera es inferior o igual a aproximadamente 1 µm.

Las microdispersiones de cera son unas dispersiones estables de partículas coloidales de cera, y están descritas en particular en "Microemulsions Theory and Practice", L.M. Prince Ed., Academic Press (1977) páginas 21-32.

35 En particular, estas microdispersiones de cera pueden ser obtenidas por fusión de la cera en presencia de un tensioactivo, y eventualmente de una parte del agua, y después por adición progresiva de agua caliente con agitación. Se observa la formación intermedia de una emulsión de tipo agua en aceite, seguida de una inversión de fase con obtención final de una microemulsión de tipo aceite en agua. En el enfriamiento, se obtiene una microdispersión estable de partículas coloidales sólidas de cera.

40 Las microdispersiones de cera pueden también ser obtenidas por agitación de la mezcla de cera, de tensioactivo y de agua con la ayuda de un medio de agitación tal como los ultrasonidos, el homogeneizador de alta presión, las turbinas.

45 Las partículas de la microdispersión de cera tienen preferentemente unas dimensiones medias inferiores a 1 µm (en particular que va de 0,02 µm a 0,99 µm), preferentemente inferiores a 0,5 µm (en particular que va de 0,06 µm a 0,5 µm).

50 Estas partículas están constituidas esencialmente de una cera o de una mezcla de ceras. Sin embargo, pueden comprender en proporción minoritaria unos aditivos grasos oleosos y/o pastosos, un tensioactivo y/o un aditivo/activo liposoluble habitual.

Por cuerpo graso pastoso, se entiende un compuesto graso lipófilo que comprende a la temperatura de 23°C una fracción líquida y una fracción sólida.

55 Dicho compuesto pastoso tiene preferentemente una dureza a 20°C que va de 0,001 a 0,5 MPa, preferentemente de 0,002 a 0,4 MPa.

La dureza se mide según un método de penetración de una sonda en una muestra de compuesto y en particular con la ayuda de un analizador de textura (por ejemplo el TA-XT2i de Rhéo) equipado de un cilindro de acero inoxidable de 2 mm de diámetro. La medición de la dureza se efectúa a 20°C en el centro de 5 muestras. El cilindro se introduce en cada muestra a una pre-velocidad de 1 mm/s después a una velocidad de medición de 0,1 mm/s, siendo la profundidad de penetración de 0,3 mm. El valor recogido de la dureza es el del pico máximo.

La fracción líquida del compuesto pastoso, medida a 23°C representa preferentemente del 9 al 97% en peso del compuesto. Esta fracción líquida a 23°C representa preferentemente entre el 15 y el 85%, más preferentemente entre el 40 y el 85% en peso. La fracción líquida en peso del compuesto pastoso a 23°C es igual a la relación de la entalpía de fusión consumida a 23°C sobre la entalpía de fusión del compuesto pastoso.

La entalpía de fusión del compuesto pastoso es la entalpía consumida por el compuesto para pasar del estado sólido al estado líquido. Se dice que el compuesto pastoso está en el estado sólido cuando la totalidad de su masa está en forma sólida cristalina. Se dice que el compuesto pastoso está en el estado líquido cuando la totalidad de su masa está en forma líquida.

La entalpía de fusión del compuesto pastoso es igual a la zona debajo de la curva del termograma obtenido con la ayuda de un calorímetro de barrido diferencial (D.S.C.), tal como el calorímetro vendido bajo la denominación MDSC 2920 por la compañía TA instrument, con una subida de temperatura de 5 o 10°C por minuto, según la norma ISO 11357-3:1999. La entalpía de fusión del compuesto pastoso es la cantidad de energía necesaria para hacer pasar el compuesto del estado sólido al estado líquido. Se expresa en J/g. La entalpía de fusión consumida a 23°C es la cantidad de energía absorbida por la muestra para hacer pasar del estado sólido al estado que presenta a 23°C constituido de una fracción líquida y de una fracción sólida.

La fracción líquida del compuesto pastoso, medida a 32°C representa preferentemente del 30 al 100% en peso del compuesto, preferentemente del 80 al 100%, más preferentemente del 90 al 100% en peso del compuesto. Cuando la fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32°C es igual a 100%, la temperatura del final del intervalo de fusión del compuesto pastoso es inferior o igual a 32°C.

La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32°C es igual a la relación de la entalpía de fusión consumida a 32°C sobre la entalpía de fusión del compuesto pastoso. La entalpía de fusión consumida a 32°C se calcula de la misma manera que la entalpía de fusión consumida a 23°C.

Las gomas son generalmente unos polidimetilsiloxanos (PDMS) de alto peso molecular o unas gomas de celulosa o unos polisacáridos y los cuerpos pastosos son generalmente unos compuestos hidrocarbonados como las lanolinas y sus derivados o también PDMS.

La naturaleza y la cantidad de los cuerpos sólidos dependen de las propiedades mecánicas y de las texturas buscadas. A título indicativo, la composición puede contener del 0,1 al 50% en peso de ceras, con respecto al peso total de la composición, mejor del 1 al 40% y aún mejor del 5 al 30% en peso.

La composición puede comprender, además del polímero en dispersión en la fase grasa líquida descrita anteriormente según la invención, un polímero adicional tal como un polímero filmógeno. Según la presente invención, se entiende por "polímero filmógeno" un polímero apto para formar en sí solo o en presencia de un agente auxiliar de filmación, una película continua y adherente sobre un soporte, en particular sobre las materias queratínicas.

Entre los polímeros filmógenos utilizables en la composición de la presente invención, se pueden citar los polímeros sintéticos, de tipo radicalar o de tipo policondensado, los polímeros de origen natural y sus mezclas. Como polímero filmógeno, se pueden citar en particular los polímeros acrílicos, los poliuretanos, los poliésteres, las poliamidas, las poliureas, los polímeros celulósicos como la nitrocelulosa.

La composición según la invención puede también comprender una o unas materias colorantes seleccionadas entre los colorantes hidrosolubles, y las materias colorantes pulverulentas como los pigmentos, los nácares y las lentejuelas bien conocidas por el experto en la materia. Las materias colorantes pueden estar presentes, en la composición, en un contenido que va del 0,01% al 50% en peso, con respecto al peso de la composición, preferentemente del 0,01% al 30% en peso.

Por pigmentos, se debe de entender unas partículas de cualquier forma, blancas o coloreadas, minerales u orgánicas, insolubles en el medio fisiológico, destinadas a teñir la composición.

Por nácares, se debe de entender unas partículas de cualquier forma irisada, en particular producidas por algunos moluscos en su concha o bien sintetizadas.

Los pigmentos pueden ser blancos o coloreados, minerales y/u orgánicos. Se pueden citar, entre los pigmentos

minerales, el dióxido de titanio, eventualmente tratado en superficie, los óxidos de circonio o de cerio, así como los óxidos de zinc, de hierro (negro, amarillo o rojo) o de cromo, el violeta de manganeso, el azul ultramar, el hidrato de cromo y el azul férrico, los polvos metálicos como el polvo de aluminio, el polvo de cobre. Entre los pigmentos orgánicos, se pueden citar el negro de carbón, los pigmentos de tipo D&Cy las lacas a base de carmín de cochinilla, de bario, estroncio, calcio, aluminio.

Se pueden citar también los pigmentos con efecto, tales como las partículas que comprenden un sustrato orgánico o mineral, natural o sintético, por ejemplo el vidrio, las resinas acrílicas, el poliéster, el poliuretano, el polietileno tereftalato, las cerámicas o las alúminas, estando dicho sustrato recubierto o no de sustancia metálicas como el aluminio, el oro, la plata, el platino, el cobre, el bronce, o de óxidos metálicos como el dióxido de titanio, el óxido de hierro, el óxido de cromo y sus mezclas.

Los pigmentos nacarados se pueden seleccionar entre los pigmentos nacarados blancos tales como la mica recubierta de titanio, o de oxiclورو de bismuto, los pigmentos nacarados teñidos tales como la mica titanio recubierta con óxidos de hierro, la mica titanio recubierta con, en particular, azul férrico o el óxido de cromo, la mica titanio recubierta con un pigmento orgánico del tipo antes citado, así como los pigmentos nacarados a base de oxiclورو de bismuto. Se pueden utilizar también los pigmentos interferenciales, en particular con cristales líquidos o multicapas.

En particular, se ha constatado que la utilización de la dispersión de partículas de un polímero etilénico injertado no siliconado en una fase grasa líquida, tal como se ha descrito anteriormente, en una composición cosmética que comprende unas materias colorantes pulverulentas, en particular unos pigmentos, permite una buena dispersión de dichos pigmentos (sin sedimentación) y por lo tanto una buena estabilidad y una buena homogeneidad del color en el tiempo de la composición según la invención.

Por eso, un objeto de la presente invención es una composición cosmética que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, una dispersión de partículas de un polímero etilénico injertado no siliconado en una fase grasa líquida y una materia colorante pulverulenta, en particular en forma de pigmentos.

Los colorantes liposolubles son, por ejemplo, el rojo Sudán, el D&C Red 17, el D&C Green 6, el  $\beta$ -caroteno, el aceite de soja, el marrón Sudán, el D&C Yellow 11, el D&C Violet 2, el D&C orange 5, el amarillo quinoleína, la bija. Los colorantes hidrosolubles son, por ejemplo, el zumo de remolacha, el azul de metileno, la sal disódica de amapola, la sal disódica de verde de alizarina, el amarillo de quinoleína, la sal trisódica de amaranto, la sal disódica de tartracina, la sal monosódica de rodamina, la sal disódica de fucsina, la xantofila.

La composición según la invención puede comprender al menos una carga, en particular en una cantidad que va del 0,01% al 50% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente que va del 0,01% al 30% en peso. Por cargas, se debe de entender unas partículas de cualquier forma, incoloras o blancas, minerales o de síntesis, insolubles en el medio de la composición sea cual sea la temperatura a la que la composición está fabricada. Estas cargas sirven en particular para modificar la reología o la textura de la composición.

Las cargas pueden ser minerales u orgánicas de cualquier forma, plaquetarias, esféricas u oblongas, sea cual sea la forma cristalográfica (por ejemplo hoja, cúbica, hexagonal, ortorrómbica, etc.). Se puede citar el talco, la mica, la sílice, el caolín, los polvos de poliamida (Nylon<sup>®</sup>) (Orgasil<sup>®</sup> de Atochem), de poli- $\beta$ -alanina y de polietileno, los polvos de polímeros de tetrafluoroetileno (Teflon<sup>®</sup>), la lauroil-lisina, el almidón, el nitruro de boro, las microesferas huecas poiméricas expandidas tales como las de cloruro de polivinilideno/acronitrilo como Expancel<sup>®</sup> (Nobel Industrie), de copolímeros de ácido acrílico (Polytrap<sup>®</sup> de la compañía Dow Corning) y las microperlas de resina de silicona (Tospearls<sup>®</sup> de Toshiba, por ejemplo), las partículas de poliorganosiloxanos elastómeros, el carbonato de calcio precipitado, el carbonato y el hidrocbonato de magnesio, la hidroxiapatita, las microesferas de sílice huecas (Silica Beads<sup>®</sup> de Maprecos), las microcápsulas de vidrio o de cerámica, los jabones metálicos derivados de ácidos orgánicos carboxílicos que tienen de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo el estearato de zinc, de magnesio o de litio, el laurato de zinc, el miristato de magnesio.

La composición según la invención puede también contener unos ingredientes habitualmente utilizados en cosmética, tales como las vitaminas, los espesantes, los gelificantes, los oligoelementos, los suavizantes, los secuestrantes, los perfumes, los agentes alcalinizantes o acidificantes, los conservantes, los filtros solares, los tensioactivos, los anti-oxidantes, las fibras, los agentes anticaída del cabello, los agentes de cuidado de la pestaña, los agentes anticaspas, los agentes propulsores, o sus mezclas.

Por "fibra", se debe entender un objeto de longitud L y de diámetro D tal que L sea muy superior a D, siendo D el diámetro del círculo en el que se inscribe la sección de la fibra. En particular, la relación L/D (o factor de forma) se selecciona del intervalo que va de 3,5 a 2500, en particular de 5 a 500, y más particularmente de 5 a 150.

En particular, las fibras tienen una longitud que va de 1  $\mu$ m a 10 mm, preferentemente de 0,1 mm a 5 mm y mejor de 0,3 mm a 3 mm.

Las fibras utilizables en la composición de la invención se pueden seleccionar entre las fibras rígidas o no rígidas, pueden ser de origen sintético o natural, mineral u orgánico.

5 A título de fibras utilizables en la composición según la invención, se pueden citar las fibras no rígidas, tales como las fibras de poliamida (Nylon®) o las fibras rígidas tales como las fibras de poliimida-amida como las vendidas bajo las denominaciones "KERMEL", "KERMEL TECH" por la compañía RHODIA o de poli-(p-fenilen-tereftalamida) (o de aramida) en particular vendidas bajo la denominación Kevlar® por la compañía DUPONT DE NEMOURS.

10 Las fibras pueden estar presentes en la composición según la invención en una cantidad que va del 0,01% al 10% en peso, mejor del 0,5% al 5% en peso con respecto al peso total de la composición.

Los gelificantes utilizables en las composiciones según la invención pueden ser unos gelificantes hidrófilos, lipófilos, orgánicos o minerales, poliméricos o moleculares.

15 Como gelificante lipófilo mineral, se pueden citar las arcillas eventualmente modificadas como las hectoritas modificadas por un cloruro de amonio de ácido graso de C<sub>10</sub> a C<sub>22</sub>, como la hectorita modificada por cloruro de di-estearil di-metil amonio tal como, por ejemplo, la comercializada bajo la denominación de "Bentone 38V®" por la compañía ELEMENTIS.

20 Se puede citar también la sílice pirogenada eventualmente tratada hidrófoba en superficie, cuyo tamaño de partículas es inferior a 1 µm. En efecto, es posible modificar químicamente la superficie de la sílice, por reacción química que genera una disminución del número de grupos silanol presentes en la superficie de la sílice. Se puede sustituir en particular unos grupos silanol por unos grupos hidrófobos: se obtiene entonces una sílice hidrófoba. Los grupos hidrófobos pueden ser:

- unos grupos trimetilsiloxilo, que son obtenidos en particular por tratamiento de sílice pirogenada en presencia de hexametildisilazano. Unas sílices así tratadas son denominadas "Silica sililato" según el CFTA (6<sup>o</sup> edición, 1995). Están por ejemplo comercializadas bajo las referencias "Aerosil R812®" por la compañía DEGUSSA, "CAB-O-SIL TS-530®" por la compañía CABOT,

35 - unos grupos dimetilsiloxilo o polidimetilsiloxano, que son obtenidos en particular por tratamiento de sílice pirogenada en presencia de polidimetilsiloxano o del dimetildiclorosilano. Unas sílices así tratadas son denominadas "Siica dimetil sililato" según el CFTA (6<sup>o</sup> edición, 1995). Están por ejemplo comercializadas bajo las referencias "Aerosil R972®", y "Aerosil R974®" por la compañía DEGUSSA, "CAB-O-SIL TS-610®" y "CAB-O-SIL TS-720®" por la compañía CABOT.

La sílice pirogenada hidrófoba presenta en particular un tamaño de partículas que puede ser de nanométrica a micrométrica, por ejemplo que va de aproximadamente 5 a 200 nm.

40 Los gelificantes lipófilos orgánicos poliméricos son, por ejemplo, los organopolisiloxanos elastoméricos parcial o totalmente reticulados, de estructura tridimensional, como los comercializados bajo las denominaciones de "KSG6®", "KSG16®" y de "KSG18®" por la compañía SHIN-ETSU, de "Trefil E-505C®" y "Trefil E-506C®" por la compañía DOW-CORNING, de "Gransil SR-CYC®", "SR DMF10®", "SR-DC556®", "SR 5CYC gel®", "SR DMF 10 gel®" y de "SR DC 556 gel®" por la compañía GRANT INDUSTRIES, de "SF 1204®" y de "JK 113®" por la compañía GENERAL ELECTRIC; la etilcelulosa como la vendida bajo la denominación de "Ethocel®" por la compañía DOW CHEMICAL; los galactomananos que comprenden de uno a seis, y en particular de dos a cuatro, grupos hidroxilo por osa, sustituidos por una cadena alquilo saturada o no, como la goma de guar alquilada por unas cadenas alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> y en particular de C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub> y sus mezclas. Los copolímeros secuenciados de tipo "dibloque" o "tribloque" de tipo poliestireno/poliisopreno, poliestireno/polibutadieno tales como los comercializados bajo la denominación de "Luvitol HSB®" por la compañía BASF, de tipo poliestireno/copoli(etileno-propileno) tales como los comercializados bajo la denominación de "Kraton®" por la compañía SHELL CHEMICAL CO o también del tipo poliestireno/copoli(etileno-butileno).

55 Entre los gelificantes lipófilos que pueden ser utilizados en las composiciones según la invención, se pueden citar también los ésteres de dextrina y de ácido graso, tales como los palmitatos de dextrina, en particular tales como los comercializados bajo las denominaciones de "Rheopearl TL®" o "Rheopearl KL®" por la compañía CHIBA FLOUR.

Los gelificantes lipófilos pueden estar presentes en la composición según la invención en una cantidad que va del 0,05 al 40% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 0,5 al 20% y mejor del 1 al 15% en peso.

Como gelificante hidrófilo o hidrosoluble, se pueden citar:

65 - los homo- o copolímeros de ácidos acrílico o metacrílico o sus sales y sus ésteres y en particular los productos

vendidos bajo las denominaciones "VERSCOL F" ou "VERSCOL K" por la compañía ALLIED COLLOID, "UTRAHOLD 8" por la compañía CIBA-GEIGY, los ácidos poliacrílicos de tipo SYNTHALEN K,

5 - los copolímeros de ácido acrílico y de acrilamida vendidos en forma de sus sales de sodio bajo las denominaciones "RETEN" por la compañía HERCULES, el polimetacrilato de sodio vendido bajo la denominación "DARVAN N°7" por la compañía VANDERBILT, las sales de sodio de ácidos polihidroxicarboxílicos vendidos bajo la denominación "HYDAGEN F" por la compañía HENKEL,

10 - los copolímeros ácidos poliacrílico/acrilatos de alquilo de tipo PEMULEN,

- el AMPS (ácido poliacrilamidometil propano sulfónico neutralizado parcialmente con amoniaco y altamente reticulado) comercializado por la compañía CLARIANT,

15 - los copolímeros AMPS/acrilamida de tipo SEPIGEL o SIMULGEL comercializados por la compañía SEPPIC, y

- los copolímeros AMPS/metacrilatos de alquilo polioxietilenados (reticulados o no) y sus mezclas.

Como otros ejemplos de polímeros gelificantes hidrosolubles, se pueden citar:

20 - las proteínas como las proteínas de origen vegetal tales como las proteínas de trigo, de soja; las proteínas de origen animal tales como las queratinas, por ejemplo los hidrolizados de queratina y las queratinas sulfónicas;

- los polímeros de quitina o de quitosán aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos;

25 - los polímeros de celulosa tales como la hidroxietilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la metilcelulosa, la etilhidroxietilcelulosa, la carboximetilcelulosa, así como los derivados cuaternizados de la celulosa;

30 - los polímeros vinílicos, como las polivinilpirrolidonas, los copolímeros del éter metilvinílico y del anhídrido málico, el copolímero del acetato de vinilo y del ácido crotónico, los copolímeros de vinilpirrolidona y de acetato de vinilo; los copolímeros de vinilpirrolidona y de caprolactamo; el alcohol polivinílico;

35 - los poliuretanos asociativos tales como el polímero C<sub>16</sub>-OE<sub>120</sub>-C<sub>16</sub> de la compañía SERVO DELDEN (comercializado bajo el nombre de SER AD FX1100, molécula con función uretano y peso molecular medio en peso de 1300), siendo OE una unidad oxietilenada, el Rhéolate 205 con función urea vendido por la compañía RHEOX o también el Rhéolate 208 o 204 (siendo estos polímeros vendidos en forma pura) o el DW 1206B de RHOM & HAAS de cadena alquilo de C<sub>20</sub> y a unión uretano, vendido al 20% en materia seca en agua. Se pueden utilizar también unas soluciones o dispersiones de estos poliuretanos asociativos en particular en agua o en medio hidroalcohólico. A título de ejemplo de tales polímeros se pueden citar el SER AD FX1010, el SER AD FX1035 y el SER AD 1070 de la compañía SERVO DELDEN, el Rhéolate 255, el Rhéolate 278 y el Rhéolate 244 vendido por la compañía RHEOX. Se puede utilizar también el producto DW 1206F y el DW 1206J, así como el Acrysol RM 184 o el Acrysol 44 de la compañía RHOM & HAAS, o también el Borchigel LW 44 de la compañía BORCHERS,

40 - los polímeros de origen natural, eventualmente modificados, tales como:

45 - las gomas arábicas, la goma guar, los derivados de xantano, la goma de karaya;

- los alginatos y los carragenanos;

50 - los glicoaminoglicanos, el ácido hialurónico y sus derivados;

- la resina shellac, la goma de sandárica, las damaras, los elemíes, los copales;

- el ácido desoxirribonucleico;

55 - los mucopolisacáridos tales como el ácido hialurónico, los condroitinas sulfato, y sus mezclas.

Los gelificantes hidrófilos pueden estar presentes en la composición según la invención en una cantidad que va del 0,05 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 0,5 al 10% y mejor del 0,8 al 5% en peso.

60 La composición según la invención puede contener unos agentes tensioactivos emulsionantes presentes en particular en una proporción que va del 0,5 al 30% en peso con respecto al peso total de la composición, mejor del 2 al 15% y mejor del 3 al 10%. Estos agentes tensioactivos se pueden seleccionar entre unos agentes tensioactivos aniónicos, catiónicos o no iónicos. Se puede referirse al documento "Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER", volumen 22, p.333-432, 3ª edición, 1979, WILEY, para la definición de las propiedades y de las funciones (emulsionante) de los tensioactivos, en particular p. 347-377 de esta referencia, para los tensioactivos aniónicos y no

iónicos.

Los tensioactivos utilizados preferiblemente en la composición según la invención se seleccionan entre:

- 5 a) los agentes tensioactivos no iónicos de HLB superior o igual a 8 a 25°C, utilizados solos o en mezcla; se pueden citar en particular:
- los éteres oxietilenados y/u oxipropilenados (que pueden comprender de 1 a 150 grupos oxietilenados y/o oxipropilenados) de glicerol;
  - 10 - los éteres oxietilenados y/u oxipropilenados (que pueden comprender de 1 a 150 grupos oxietilenados y/u oxipropilenados) de alcoholes grasos (en particular de alcohol de C8-C24, y preferentemente de C12-C18) tales como el éter oxietilenado del alcohol cetearílico de 30 grupos oxietilenados (nombre CTFA "Cetareth-30") y el éter oxietilenado de la mezcla de alcoholes grasos de C12-C15 que comprende 7 grupos oxietilenados (nombre CTFA "C12-15 Pareth-7" comercializado bajo la denominación "NEODOL 25-7"<sup>®</sup> por SHELL CHEMICALS;
  - 15 - los ésteres de ácido graso (en particular de ácido en C8-C24, y preferentemente en C16-C22) y de polietilenglicol (que pueden comprender de 1 a 150 unidades de etilenglicol) tales como el estearato de PEG-50 y el monoestearato de PEG-40 comercializado bajo el nombre de MYRJ 52P por la compañía ICI UNIQUEMA;
  - 20 - los ésteres de ácido graso (en particular de ácido en C8-C24, y preferentemente en C16-C22) y de los éteres de glicerol oxietilenados y/o oxipropilenados (que puede comprender de 1 a 150 grupos oxietilenados y/o oxipropilenados), como el monoestearato de PEG-200 glicerilo vendido bajo la denominación "Simulsol 220 TM" por la compañía SEPPIC; el estearato de glicerilo polietoxilado de 30 grupos de óxido de etileno como el producto TAGAT S vendido por la compañía GOLDSCHMIDT, el oleato de glicerilo polietoxilado de 30 grupos de óxido de etileno como el producto TAGAT O vendido por la compañía GOLDSCHMIDT, el cocoato de glicerilo polietoxilado de 30 grupos de óxido de etileno como el producto VARIONIC LI 13 vendido por la compañía SHEREX, el isoestearato de glicerilo polietoxilado de 30 grupos de óxido de etileno como el producto TAGAT L vendido por la compañía GOLDSCHMIDT y el laurato de glicerilo polietoxilado de 30 grupos de óxido de etileno como el producto TAGAT I de la compañía GOLDSCHMIDT;
  - 25 - los ésteres de ácido graso (en particular de ácido de C8-C24, y preferentemente de C16-C22) y de los éteres de sorbitol oxietilenados y/o oxipropilenados (que pueden comprender de 1 a 150 grupos oxietilenados y/u oxipropilenados), como el polisorbato 60 vendido bajo la denominación "Tween 60" por la compañía UNIQUEMA;
  - 30 - el dimeticona copoliol, tal como el vendido bajo la denominación "Q2-5220" por la compañía DOW CORNING;
  - 35 - el dimeticona copoliol benzoato (FINSOLV SLB 101 y 201 de la compañía FINTEX);
  - 40 - los copolímeros de óxido de propileno y de óxido de etileno, también denominados policondensados OE/Op como por ejemplo los policondensados tribloque polietilenglicol / polipropileno glicol / polietilenglicol vendidos bajo las denominaciones "SYNPERONIC" como los "SYNPERONIC PE/ L44" y "SYNPERONIC PE/F127" por la compañía ICI, y sus mezclas.
  - 45 - y sus mezclas.
- b) los agentes tensioactivos no iónicos de HLB inferior a 8 a 25 °C, eventualmente asociados a uno o varios agentes tensioactivos no iónicos de HLB superior a 8 a 25 °C, tales como se citan anteriormente tales como:
- 50 - los ésteres y éteres de osas tales como estearato de sacarosa, cocoato de sacarosa, estearato de sorbitán y sus mezclas como el Arlatone 2121 comercializado por la compañía ICI;
  - los ésteres de ácidos grasos (en particular de ácido de C8-C24, y preferiblemente de C16-C22) y de polioliol, en particular de glicerilo de sorbitol, tales como el estearato de glicerilo, el estearato de glicerilo tal como el producto vendido bajo la denominación TEGIN M por la compañía GOLDSCHMIDT, laurato de glicerilo tal como el producto vendido bajo la denominación IMMITOR 312 por la compañía HULS, estearato de poligliceril-2, triestearato de sorbitán, ricinoleato de glicerilo;
  - 55 - la mezcla de ciclometicona/dimeticona copoliol vendida bajo la denominación "Q2-3225C" por la compañía DOW CORNING.
  - 60
- c) Los tensioactivos aniónicos tales como:
- las sales de ácidos grasos de C<sub>16</sub>-C<sub>30</sub> en particular las que derivan de las aminas, como el estearato de trietanolamina;
  - 65

- las sales de ácidos grasos polioxietilenados en particular las que derivan de las aminas o las sales alcalinas, y sus mezclas;
  - 5 - los ésteres fosfóricos y sus sales tales como el "DEA oleth-10 phosphate" (Crodafos N 10N de la compañía CRODA);
  - los sulfosuccinatos tales como el "Disodium PEG-5 citrate lauryl sulfosuccinate" y el "Disodium ricinoleamido MEA sulfosuccinate"
  - 10 - los alquilétersulfatos tales como el lauril éter sulfato de sodio;
  - los isetionatos;
  - 15 - los acilglutamatos tales como el "Disodium hydrogenated tallow glutamate" (AMISOFT HS-21 R comercializado por la compañía AJINOMOTO) y sus mezclas. Es muy particularmente para la invención el estearato de trietanolamina. Este último se obtiene generalmente por simple mezcla de ácido esteárico y de trietanolamina.
- Se utilizan preferentemente unos tensioactivos que permiten la obtención de emulsión aceite en agua o cera en agua.
- 20 Por supuesto, el experto en la materia tendrá cuidado en seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios y/o sus cantidades, de tal manera que las propiedades ventajosas de la composición correspondiente según la invención no sean, o no lo sean sustancialmente, alteradas por la adición considerada.
- 25 La composición según la invención puede comprender un medio acuoso, que constituye una fase acuosa, que puede formar la fase continua de la composición.
- La fase acuosa puede estar constituida esencialmente de agua; puede también comprender una mezcla de agua y de disolvente miscible en agua (miscibilidad en agua superior al 50% en peso a 25°C), como los monoalcoholes inferiores que tienen de 1 a 5 átomos de carbono tales como el etanol, el isopropanol, los glicoles que tienen de 2 a 8 átomos de carbono tales como el propilenglicol, el etilenglicol, el 1,3-butilenglicol, el dipropilenglicol, las cetonas de C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, los aldehídos de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y sus mezclas.
- 30 La fase acuosa (agua y eventualmente el disolvente miscible en agua) puede estar presente, en una cantidad que va del 0,1% al 95% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente va del 1 % al 80% en peso.
- 35 La composición según la invención puede presentarse en particular en forma de suspensión, de dispersión, de solución, de gel, de emulsión, en particular emulsión aceite en agua (H/E) o agua en aceite (E/H), o múltiple (E/H/E o poliol/H/E o H/E/H), en forma de crema, de pasta, de espuma, de dispersión de vesículas, en particular de lípidos iónicos o no, de loción bifásica o multifásica, de spray, de polvo, de pasta, en particular de pasta flexible (en particular de pasta que tiene una viscosidad dinámica a 25°C del orden de 0,1 a 40 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 200 s<sup>-1</sup>, después de 10 minutos de medición en geometría cono/plano). La composición puede ser anhidra, por ejemplo puede tratarse de una pasta o de una barra anhidra. La composición puede ser una composición no aclarada.
- 40 El experto en la materia podrá seleccionar la forma galénica apropiada, así como su método de preparación, en base a sus conocimientos generales, teniendo en cuenta por un lado la naturaleza de los constituyentes utilizados, en particular de su solubilidad en el soporte y, por otro lado la aplicación prevista para la composición.
- 45 Según otro aspecto, la invención se refiere también a un conjunto cosmético que comprende:
- 50 i) un recipiente que delimita al menos un compartimiento, siendo dicho recipiente cerrado por un elemento de cierre; y
- 55 ii) una composición dispuesta al interior de dicho compartimiento, siendo la composición conforme a una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- El recipiente puede ser en cualquier forma adecuada. Puede estar en particular en forma de frasco, de tubo, de bote, de estuche, de caja, de bolsa o de maletín.
- 60 El elemento de cierre puede estar en forma de tapón amovible, de tapa, de opérculo, de tira desgarrable, o de una cápsula, en particular del tipo que comprende un cuerpo fijado al recipiente y una carcasa articulada sobre el cuerpo. Puede también estar en forma de un elemento que asegura el cierre selectivo del recipiente, en particular una bomba, una válvula o un obturador.
- 65 El recipiente puede estar asociado a un aplicador, en particular en forma de una brocha que comprende una

- disposición de cerdas mantenidas por un hilo trenzado. Tal brocha trenzada está descrita en particular en la patente US 4 887 622. Puede estar también en forma de un peine que comprende una pluralidad de elementos de aplicación, obtenidos en particular por moldeo. Tales peines se describen por ejemplo en la patente FR 2 796 529. El aplicador puede estar en forma de un pincel, tal como se describe por ejemplo en la patente FR 2 722 380.
- 5 El aplicador puede estar en forma de un bloque de espuma o de elastómero, de un rotulador, o de una espátula. El aplicador puede estar libre (borla o esponja) o solidario de una varilla portada por el elemento de cierre, tal como se describe por ejemplo en la patente US 5 492 426. El aplicador puede ser solidario del recipiente, tal como se describe por ejemplo en la patente FR 2 761 959.
- 10 El producto puede estar contenido directamente en el recipiente, o indirectamente. A título de ejemplo, el producto puede estar dispuesto en un soporte impregnado, en particular en forma de una toallita húmeda o de un tampón, y dispuesto (por unidad o varias) en una caja o en una bolsita. Tal soporte que incorporan el producto se describe por ejemplo en la solicitud WO 01/03538.
- 15 El elemento de cierre puede estar acoplado al recipiente por roscado. Alternativamente, el acoplamiento entre el elemento de cierre y el recipiente se realiza de otra manera que por roscado, en particular mediante un mecanismo de bayoneta, por encajado, presión, soldadura, encolado, o por atracción magnética. Por "encajado" se entiende en particular cualquier sistema que implica el franqueo de un burlete o de un cordón de material por deformación elástica de una porción, en particular del elemento de cierre, después por retorno a la posición no tensionada
- 20 elásticamente de dicha porción tras el paso del burlete o del cordón.
- El recipiente puede estar al menos en parte realizado de material termoplástico. A título de ejemplos de materiales termoplásticos, se puede citar el polipropileno o el polietileno.
- 25 Alternativamente, el recipiente se realiza de material no termoplástico, en particular de vidrio o de metal (o aleación).
- El recipiente puede ser de paredes rígidas o de paredes deformables, en particular en forma de un tubo o de un frasco tubo.
- 30 El recipiente puede comprender unos medios destinados a provocar o facilitar la distribución de la composición. A título de ejemplo, el recipiente puede ser de paredes deformables con el fin de provocar la salida de la composición en respuesta a una sobrepresión en el interior del recipiente, cuya sobrepresión es provocada por aplastamiento elástico (o no elástico) de las paredes del recipiente. Alternativamente, en particular cuando el producto está en forma de barra, este último puede ser arrastrado por un mecanismo de pistón. Siempre en el caso de una barra, en particular de producto de maquillaje (barra de labios, base de maquillaje, etc.) el recipiente puede comprender un mecanismo, en particular de cremallera, o con una varilla roscada, o con una rampa helicoidal, y apto para desplazar una barra en dirección de dicha abertura. Tal mecanismo se describe por ejemplo en la patente FR 2 806 273 o en la patente FR 2 775 566. Tal mecanismo para un producto líquido se describe en la patente FR 2 727 609.
- 40 El recipiente puede estar constituido de un maletín con un fondo que delimita al menos un alojamiento que contiene la composición, y una tapa, en particular articulada sobre el fondo, y apta para recubrir al menos en parte dicho fondo. Tal caja se describe por ejemplo en la solicitud WO 03/018423 o en la patente FR 2 791 042.
- 45 El recipiente puede estar equipado de un escurridor dispuesto en la proximidad de la abertura del recipiente. Tal escurridor permite escurrir el aplicador y eventualmente la varilla del cual puede ser solidario. Tal escurridor se describe por ejemplo en la patente FR 2 792 618.
- La composición puede estar a la presión atmosférica en el interior del recipiente (a temperatura ambiente) o presurizada, en particular mediante un gas propulsor (aerosol). En este último caso, el recipiente está equipado de una válvula (de tipo de las utilizadas para los aerosoles).
- 50 El contenido de las patentes o solicitudes de patentes citadas anteriormente está incorporado por referencia en la presente solicitud.
- 55 La invención se ilustra en detalles mediante los ejemplos descritos a continuación.
- Ejemplo 1 y 2: preparación de dispersión de partículas de polímero
- 60 Los ejemplos 1 y 2 ilustran la preparación de polímeros conformes a la invención, aptos para formar una dispersión de partículas en un medio orgánico considerado.
- En estos ejemplos, se determina, después de la preparación de dicha dispersión, las masas molares medias en peso ( $M_w$ ) y en número ( $M_n$ ) del polímero, la temperatura de transición vítrea del polímero, el porcentaje de materia seca (o extracto seco) de la dispersión y el tamaño de las partículas de polímeros.
- 65 Las masas molares medias en peso ( $M_w$ ) y en número ( $M_n$ ) son determinadas por cromatografía líquida por

permeación de gel (disolvente THF, curva de calibrado establecida con unos calibrados de poliestireno lineal, detector refractométrico).

5 La medición de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se efectúa según la norma ASTM D3418-97, por análisis entálpico diferencial (DSC "Differential Scanning Calorimetry") sobre calorímetro, en un intervalo de temperatura comprendido entre  $-100^\circ\text{C}$  y  $+150^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en unos crisoles de aluminio de  $150\ \mu\text{l}$ . La preparación de los crisoles se realiza de la siguiente manera: en un crisol de aluminio de  $150\ \mu\text{l}$  se introducen  $100\ \mu\text{l}$  de la dispersión obtenida y se deja el disolvente evaporarse durante 24h a temperatura ambiente y a 50% de humedad relativa. Se renueva la operación y después se introduce el crisol en el calorímetro Mettler DSC30.

15 El porcentaje de materia seca (o extracto seco), es decir el contenido en materia no volátil, se puede medir de diferentes maneras: se pueden citar por ejemplo los métodos por secado en horno o los métodos por secado por exposición a una radiación infrarroja.

20 Preferentemente, el porcentaje de materia seca de la dispersión de polímero obtenida se mide por calentamiento de la muestra mediante unos rayos infrarrojos de  $2\ \mu\text{m}$  a  $3,5\ \mu\text{m}$  de longitud de onda. Las sustancias contenidas en la composición, que posee una presión de vapor elevada se evaporan bajo el efecto de esta radiación. La medición de la pérdida de peso de la muestra permite determinar el extracto seco de la composición. Estas mediciones se realizan mediante un desecador a infrarrojos comercial LP16 de Mettler. Esta técnica está perfectamente descrita en la documentación del aparato proporcionado por Mettler.

25 El protocolo de medición es el siguiente: se extiende aproximadamente 1g de la dispersión en una copela metálica. Esta, después de la introducción en el desecador, se somete a una consigna de temperatura de  $120^\circ\text{C}$  durante una hora. La masa húmeda de la muestra, que corresponde a la masa inicial y la masa seca de la muestra, que corresponde a la masa después de la exposición a las radiaciones, se miden mediante una balanza de precisión.

El porcentaje de materia seca se calcula de la siguiente manera:

30 Extracto seco =  $100 \times (\text{materia seca} / \text{masa húmeda})$ .

35 Los tamaños de partículas se pueden medir mediante diferentes técnicas: se puede citar en particular las técnicas de difusión de la luz (dinámicas o estáticas), los métodos por contador Coulter, las mediciones por velocidad de sedimentación (ligada al tamaño por la ley de Stokes) y la microscopía. Estas técnicas permiten medir un diámetro de partículas y para algunas de ellas una distribución granulométrica.

40 Preferentemente, los tamaños y las distribuciones de tamaños de las partículas de las composiciones según la invención se miden por difusión estática de la luz mediante un granulómetro comercial de tipo MasterSizer 2000 de Malvern. Los datos son tratados en base a la teoría de difusión de Mie. Esta teoría, exacta para unas partículas isotrópicas, permite determinar en el caso de partículas no esféricas, un diámetro "efectivo" de partículas. Esta teoría está descrita en particular en la obra de Van de Hulst, H.C., "Light Scattering by Small Particles," capítulos 9 y 10, Wiley, New York, 1957.

45 La composición se caracteriza por su diámetro "efectivo" medio en volumen  $D[4,3]$ , definido de la manera siguiente:

$$D[4,3] = \frac{\sum_i V_i \cdot d_i^4}{\sum_i V_i}$$

50 en la que  $V_i$  representa el volumen de las partículas de diámetro efectivo  $d_i$ . Este parámetro está descrito en particular en la documentación técnica del granulómetro.

Las mediciones se realizan a  $25^\circ\text{C}$ , en una dispersión de partículas diluida, obtenida a partir de la composición de la manera siguiente: 1) dilución de un factor 100 con agua, 2) homogeneización de la solución, 3) reposo de la solución durante 18 horas, 4) recuperación del sobrenadante homogéneo blanquecino.

55 El diámetro "efectivo" se obtiene tomando un índice de refracción de 1,33 para el agua y un índice de refracción medio de 1,42 para las partículas.

Ejemplo 1

60 Este ejemplo ilustra la preparación de una dispersión de partículas de un polímero en isododecano, siendo dicho polímero obtenido por polimerización de acrilato de metilo y el macromonomero correspondiente a un copolímero polietileno/polibutileno con grupo terminal metacrilato (Kraton L-1253).

En un reactor, se cargan 2 kg de heptano, 2 kg de isododecano, 2,8 kg de acrilato de metilo y 1,2 kg de macromonómero de tipo copolímero de polietileno/polibutileno con grupo terminal metacrilato (Kraton L-1253) y 320 g de tertio butil peroxi-2-etilhexanoato (Trigonox 21S).

Se agita y se calienta la mezcla de reacción a temperatura ambiente a 90°C en 1 hora. Después de 15 minutos a 90°C, se observa un cambio de aspecto del medio de reacción, que pasa de un aspecto transparente a un aspecto lechoso. Se mantiene el calentamiento bajo agitación durante 15 minutos suplementarios y después se añade gota a gota durante 1 hora una mezcla constituida por 16 kg de acrilato de metilo y 200 g de Trigonox 21S.

Se deja después el calentamiento durante 4 horas a 90°C y después se destila el heptano del medio de reacción. Al final de esta operación de destilación, se obtiene una dispersión de partículas de polímero así preparado estable en elisododecano.

El polímero injertado comprende un 6% en peso de macromonómero con respecto al peso del polímero.

Las características del polímero y de las partículas formadas por dicho polímero son las siguientes:

- Masa molecular peso  $M_w = 119900$

- Masa molecular número  $M_n = 16300$

- Índice de polidispersabilidad ( $M_w/M_n$ ) = 7,37

- Transición vítrea: 10°C por DSC Mettler;

- Extracto seco: 52,4% en isododecano, realizado por termoequilibrio;

- Granulometría: 46 nm con polidispersabilidad de 0,05 realizada sobre Malvern Autosizer Lo-C a 25°C

La estabilidad de la dispersión obtenida se pone en evidencia mediante la realización del protocolo de estabilidad siguiente: en un tubo de hemólisis, se colocan 8 ml de la dispersión realizada y se centrifuga a 4000 rpm durante 15 minutos con la ayuda de una centrifugadora Jouan C100-S5. Al final de 15 minutos, se constata que no hay desfase, lo que demuestra que la dispersión es estable.

#### Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación de un polímero que forma una dispersión de partículas en un disolvente carbonado, siendo dicho polímero obtenido por polimerización de acrilato de metilo, de ácido acrílico y el macromonómero correspondiente a un copolímero polietileno/polibutileno con grupo terminal metacrilato (Kraton L-1253).

En un reactor de 1 litro, se cargan 200 g de heptano, 200 g de isododecano, 28 g de acrilato de metilo y 12 g de macromonómero de tipo copolímero de polietileno/polibutileno con grupo terminal metacrilato (Kraton L-1253) y 3,2 g de tertio butil peroxi-2-etilhexanoato (Trigonox 21S).

Se agita y se calienta la mezcla de reacción a temperatura ambiente a 90°C durante 1 hora. Después de 15 minutos a 90°C, se observa un cambio de aspecto del medio de reacción, que pasa de un aspecto transparente a un aspecto lechoso. Se mantiene el calentamiento bajo agitación durante 15 minutos suplementarios, después se añade gota a gota durante 1 hora una mezcla constituida por 150 g de acrilato de metilo, 10 g de ácido acrílico y 2 g de Tribonox 21S.

Se deja después el calentamiento durante 4 horas a 90°C, después se destila el heptano del medio de reacción. Al final de esta operación de destilación, se obtiene una dispersión de partículas de polímero así preparado estable en el isododecano.

El polímero injertado comprende 6% en peso de macromonómero con respecto al peso del polímero.

Las características del polímero y de las partículas formadas por dicho polímero son las siguientes:

- Masa molecular peso  $M_w=143639$

- Masa molecular número  $M_n=23965$

- Índice de polidispersabilidad ( $M_w/M_n$ )= 5.99

- Extracto seco teórico: 51,3% en el isododecano

- Granulometría: 48 nm con polidispersabilidad de 0,04 realizada en Malvern Autosizer Lo-C a 25°C;

5 Después de la realización del protocolo de estabilidad conforme al ejemplo 1, se constata que la dispersión obtenida es estable.

Ejemplo 3: Barra de labios

Ingredientes Nombre INCI	% másico
Octildodecanol	11,75
VP Copolímero de eicoseno	15
Polietileno (cera de polietileno PM 500)	13
Pigmentos	10,25
Dispersión de polímero del ejemplo 1	50

10 En un cazo, se introduce la cera, la fase oleosa y los pigmentos en forma de un triturado en la fase oleosa que contiene PVP eicoseno. La mezcla se pone a fundir a 100°C bajo agitación Rayneri. Cuando la preparación es líquida, se deja el conjunto a 100°C durante 40 minutos. Se introducen entonces los ingredientes volátiles o que contienen unos disolventes volátiles. El cazo se cubre para limitar las evaporaciones y la mezcla se agita bajo agitación durante 10 minutos. La fórmula se vierte entonces a 42°C antes de ser colocada en el congelador. Se desmoldea cuando la temperatura del molde es de aproximadamente 4°C.

La transferencia de esta fórmula se ha medido según el protocolo descrito anteriormente. Es igual a  $1,85 \pm 0,1$ .

20 Ejemplo 4: Barra de labios

Ingredientes	% másico
Pigmentos	8,20
Poliisobuteno hidrogenado (Parleam)	5,18
Ácido polihidroxiesteárico	0,21
C30-C50 alcoholes	2
Polietileno (cera de polietileno PM 500)	10
Sacarosa acetato isobutirato	5
Dispersión de polímero del ejemplo 1	68,82
Perfume	csp 100

Modo de realización

25 En un cazo, bajo agitación Rayneri, se introducen las ceras, las pastas pigmentarias y el éster de sacarosa, se coloca a 105°C, se deja girar durante 30 minutos, después se añaden los nácares, se añade después la dispersión de polímero y el perfume, se deja girar 10 minutos, después se vierte en un molde a 42°C. Se coloca el molde en el congelador y se desmoldea cuando el molde está a aproximadamente 4°C.

30 La transferencia medida según el protocolo descrito anteriormente es igual a 1,2.

Ejemplo 5: barra de labios

Ingredientes Nombre INCI	% másico
Octildodecanol	11,75
VP copolímero de eicoseno	15
Polietileno (cera de polietileno PM 500)	13
Pigmentos	10,25
Dispersión de polímero del ejemplo 2	50

35 Esta composición se ha preparado según el mismo modo de realización que aquel del ejemplo 1.

Ejemplo 6: máscara

Fase A	
Cera de Candelilla	15%
Ácido esteárico	5,8%
Dispersión de polímero del ejemplo 2	10%
Fase B	

## ES 2 627 551 T3

Trietanolamina	2,9%
Hidroxietilcelulosa	0,9%
Goma arábica	3,5%
Óxido de hierro negro	8%
Conservantes	csp%
Agua	csp 100

Modo de realización:

Esta composición se puede preparar de manera estándar por formación en caliente de una emulsión cera en agua.

5 Se calienta la fase grasa (fase A) que contiene la cera y el ácido esteárico hasta la fusión completa del conjunto de los constituyentes. Después, la dispersión de polímero del ejemplo 2 y los pigmentos son incorporados bajo agitación a la fase oleosa. Paralelamente, la fase acuosa (fase B) que contiene el neutralizante (trietanolamina) y los polímeros gelificantes se llevan a una temperatura al menos igual a la temperatura de la fase grasa. La fase acuosa se adiciona después en la fase oleosa, bajo fuerte agitación (3000 rpm), para formar la emulsión en caliente. La agitación y la temperatura son mantenidas durante aproximadamente 30 minutos.

10

Una agitación moderada con pala se aplica después hasta volver a la temperatura ambiente.

15

## REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, una dispersión de partículas de un polímero acrílico injertado no siliconado en una fase grasa líquida,  
5  
siendo dicho polímero acrílico injertado un polímero susceptible de ser obtenido por polimerización radicalaria:
- de uno o varios monómeros acrílicos que comprende al menos el ácido (met)acrílico y al menos un monómero seleccionado entre los (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,  
10
  - con el metacrilato de poli(etileno/butileno) como macromonómero(s) carbonado que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 200 y el contenido en macromonómero polimerizado representando del 0,05 al 20% en peso del polímero, en un medio orgánico de polimerización.
2. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el ácido (met)acrílico está presente en una cantidad de al menos un 5% en peso, con respecto al peso total del polímero, en particular que va del 5% al 80% en peso, preferentemente de al menos un 10% en peso, en particular que va del 10% en peso al 70% en peso, preferiblemente de al menos un 15% en peso, en particular que va del 15% al 60% en peso.  
15
3. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero acrílico injertado no contiene monómero vinílico no acrílico adicional.  
20
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el macromonómero tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 300, preferiblemente superior o igual a 500, y más preferiblemente superior a 600.  
25
5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el macromonómero tiene una masa molecular media en peso (Mw) que va de 300 a 100000, preferentemente que va de 500 a 50000, preferiblemente que va de 800 a 20000, más preferiblemente que va de 800 a 10000, y aún más preferiblemente que va de 800 a 6000.  
30
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el macromonómero carbonado polimerizado representa del 0,1 al 15% en peso del peso total del polímero, preferentemente del 0,2 al 10% en peso, y preferiblemente del 0,3 al 8% en peso.  
35
7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero acrílico injertado tiene una masa molecular media en peso (Mw) comprendida entre 10000 y 300000, en particular entre 20000 y 200000, mejor aún entre 25000 y 150000.  
40
8. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de polímero etilénico injertado tienen un tamaño medio que va de 10 a 400 nm, preferentemente que va de 20 a 200 nm.
9. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero etilénico injertado es un polímero filmógeno.  
45
10. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero injertado no siliconado contiene mayoritariamente un macromonómero carbonado y contiene eventualmente como máximo un 7% en peso de macromonómero siliconado.
11. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero injertado no siliconado está libre de macromonómero siliconado.  
50
12. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero etilénico injertado no siliconado comprende un esqueleto etilénico insoluble en dicha fase grasa líquida y unas cadenas laterales enlazadas de manera covalente a dicho esqueleto y solubles en dicha fase grasa líquida.  
55
13. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero etilénico está dispersado en ausencia de estabilizante adicional en superficie de las partículas.
14. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el polímero etilénico injertado está presente en una cantidad de materia seca que va del 1 al 70% en peso con respecto al peso total de la composición, mejor del 5 al 60% en peso, preferentemente que va del 6 al 45% y mejor del 8 al 40% en peso.  
60
15. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la fase grasa líquida comprende un compuesto orgánico líquido seleccionado entre:  
65

- los compuestos orgánicos líquidos que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ,
- 5 - los monoalcoholes que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de Hansen inferior o igual a  $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ; y
- sus mezclas.
- 10 16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende un aceite volátil seleccionado entre el isododecano, el isodecano, el isohexadecano.
- 15 17. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada por que el hecho de que el aceite volátil está presente en una cantidad que va del 1% al 70% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente que va del 5% al 50% en peso, y preferiblemente que va del 10% al 35% en peso.
- 20 18. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la fase grasa líquida es una fase grasa líquida no siliconada que no contiene compuestos orgánicos líquidos siliconados.
- 25 19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende al menos un cuerpo graso sólido a temperatura ambiente seleccionado entre las ceras, los cuerpos pastosos, las gomas y sus mezclas.
- 30 20. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende una materia colorante.
- 35 21. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende un ingrediente cosmético seleccionado entre los polímeros filmógenos adicionales, las vitaminas, los espesantes, los gelificantes, los oligoelementos, los suavizantes, los secuestrantes, los perfumes, los agentes alcalinizantes o acidificantes, los conservantes, los filtros solares, los tensioactivos, los antioxidantes, las fibras, los agentes anticaída del cabello, los agentes de cuidado de la pestaña, los agentes anticaspas, los agentes propulsores, o sus mezclas.
- 40 22. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que es una barra de labios o una máscara.
- 23. Procedimiento cosmético de maquillaje o de cuidado no terapéutico de las materias queratínicas, en particular de la piel o de los labios, que comprende la aplicación sobre las materias queratínicas, en particular la piel o los labios, de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.
- 24. Procedimiento cosmético de maquillaje o de cuidado no terapéutico de las fibras queratínicas, en particular de las pestañas que comprende la aplicación sobre las fibras queratínicas, en particular las pestañas, de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.