

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 291**

51 Int. Cl.:

A61K 8/81	(2006.01)
A61Q 19/00	(2006.01)
A61K 8/06	(2006.01)
C08F 220/06	(2006.01)
C08F 220/12	(2006.01)
C08F 220/28	(2006.01)
C08F 220/58	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2011 PCT/IB2011/003126**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12120330**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2011 E 11810643 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017 EP 2683354**

54 Título: **Procedimiento para espesar una composición cosmética basada a una emulsión alcalina hinchable de un polímero de AMPS y rica en ácido acrílico**

30 Prioridad:

07.03.2011 FR 1151812

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.10.2017

73 Titular/es:

**COATEX (100.0%)
35 rue Ampère
69730 Genay , FR**

72 Inventor/es:

**SOUZY, RENAUD;
SUAU, JEAN-MARC;
KENSICHER, YVES y
GUERRET, OLIVIER**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 638 291 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

5 Procedimiento para espesar una composición cosmética basada a una emulsión alcalina hinchable de un polímero de AMPS y rica en ácido acrílico.

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para espesar una composición cosmética, por medio de la aplicación de una emulsión directa en agua, que sea álcali hidrofóbicamente hinchable, de un polímero de tipo ASE o HASE (por sus siglas en inglés de *Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions*, o Emulsiones alcalinas solubles hidrofóbicamente modificadas), que tanto rica en ácido acrílico y que tiene una cierta cantidad de AMPS. La aplicación de tales emulsiones permite simultáneamente que no haya necesidad de utilizar tensioactivos y disolventes orgánicos distintos del agua, y permite que se genere el fenómeno de espesamiento a un pH por debajo de 7: esta última característica es particularmente ventajosa para las formulaciones destinadas para su uso en contacto con la piel.

15 Actualmente, muchas formulaciones cosméticas están destinadas para su aplicación sobre la piel: lo cual es una característica intrínseca de los productos de belleza, de maquillaje y del cuidado del cuerpo. Obviamente que se desea espesar tales formulaciones en un intervalo de pH que corresponde al de la piel, es decir, valores de entre 5 y 7, y preferiblemente entre 5 y 6,5, y más preferiblemente más entre 5,5 y 6.

20 Hay una serie de soluciones técnicas para este problema, que se pueden clasificar en 4 categorías: aplicación de polímeros de alto peso molecular y en forma de polvo, la técnica conocida como "*back-acid*", que se basa en polímeros acrílicos de emulsión directa de partículas poliméricas en agua, aplicación de otros polímeros, también en forma de emulsiones directas, y finalmente el uso de emulsiones inversas.

25 En la primera categoría, se puede citar el documento EP 1 138 703 A1 que describe una composición cosmética tópica que comprende un polímero de alto peso molecular, con una base de al menos un monómero que tiene un grupo función ácido fuerte copolimerizado libre con al menos un monómero esterificado y terminado por un grupo hidrófobo que tiene de 8 a 30 átomos de carbono. El polímero mencionado anteriormente es un polímero emulsionante, en estado sólido; se puede dispersar en agua y permite espesar la composición que lo contiene, notablemente para para valores de pH cercanos a 5.

30 Sin embargo, estos polímeros tienen las desventajas relacionadas al uso de un polvo: dificultades de transporte y de limpieza, la peligrosidad del producto relacionada con su naturaleza pulverulenta, irritante y carácter particular. Además, estos polímeros deben disolverse en el medio a espesar, mediante la introducción de agentes tensioactivos. Estos últimos constituyen aditivos de formulación adicionales que hacen que la formulación sea más compleja y que puedan interactuar con los tensioactivos ya contenidos en la formulación, creando a veces efectos indeseables (especialmente separación de fases, o formación de insolubles residuales).

35 También se conoce tal y como se describe en el documento WO 01/76552, la técnica denominada como "*back-acid*" (de acuerdo con el término Inglés "*back-acid*"). Este es un procedimiento que consiste en introducir un tensioactivo y un copolímero acrílico alcalino hinchable en un medio acuoso. Lo anterior conlleva a un efecto de espesamiento cuando se neutralizan sus grupos de ácido carboxílico: se crea entonces una red tridimensional que conduce a un aumento en la viscosidad de la fase acuosa. Tal efecto puede activarse en un área de pH próxima a 6, siendo el papel del tensioactivo el mantener el efecto espesante, incluso cuando se reduce el pH.

40 Además del mecanismo iónico mencionado anteriormente, hay un mecanismo asociativo, basado en la presencia de un monómero hidrófobo: esto es lo que se describe en el documento WO 03/62288, que también tiene como objetivo espesar formulaciones con un pH ácido. Lo mismo ocurre con el documento US 4 529 773 A1. Tal y como sucede con el procedimiento "*back-acid*", la presencia de un agente tensioactivo en forma de un producto adicional es por tanto necesario, dando como resultando las desventajas mencionadas anteriormente.

45 También se conocen una serie de documentos que describen la aplicación de otros polímeros de emulsión. En este sentido, el documento EP 0 824 914 B1 describe un polímero que contiene un monómero catiónico de amina. El efecto espesante deseado se obtendrá con un pH ácido a través de la ionización del monómero catiónico de amina. En el documento WO 2004/024779, la cationicidad del polímero prevista la proporciona un monómero vinílico amino sustituido. Con este caso también es posible espesar un medio acuoso con un pH ácido.

50 Sin embargo, es bien conocida la toxicidad de los polímeros catiónicos sobre la fauna acuática: desafortunadamente los encontramos al final de su ciclo de vida en nuestros ríos, en los que se descargan a través de las redes de agua doméstica.

65

Por último, se conocen las emulsiones inversas y sus aplicaciones como agentes espesantes en el campo de la cosmética, tal y como se describe en los documentos WO 2004/063228A1 y GB 2422605 A1. Sin embargo, estas estructuras requieren la presencia de agentes tensioactivos y disolventes para mejorar su estabilidad, planteándose entonces nuevamente las desventajas mencionadas anteriormente.

5

Así, continuando con su investigación con el fin de espesar composiciones acuosas, especialmente con valores de pH por debajo de 7, a la vez que se superan los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior, el solicitante ha desarrollado un proceso de espesamiento utilizando estructuras originales. Éstas son emulsiones directas en agua de polímeros (met)acrílicos alcalinos hinchables, los cuales tienen tres características esenciales:

10

- la ausencia de agentes tensioactivos y disolventes orgánicos distintos del agua,

15

- la presencia mayoritaria de ácido acrílico en comparación con el ácido metacrílico,

- y la presencia de una cantidad de un monómero particular que es ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (o, AMPS, CAS N.º.: 40623-75-4).

20

Estos productos permiten ventajosamente espesar una formulación cosmética, sin introducir sin embargo en ella, nuevos tensioactivos o disolventes orgánicos distintos del agua. Además, es posible desencadenar el fenómeno de espesamiento en un intervalo de pH entre 5 y 7, sin necesidad de utilizar la técnica "back-acid".

25

No obstante, no había conocimiento de cómo producir emulsiones solubles en álcali y ricas en ácido acrílico y libres de agentes tensioactivos y disolventes orgánicos distintos del agua, antes de descubrir la importancia de AMPS en tales emulsiones. Es la presencia de una cierta cantidad de este último, lo que permite la realización de tales productos, las virtudes ya mencionadas y particularmente ventajosas en el campo de la cosmética, especialmente para espesar formulaciones con un pH inferior a 7, especialmente entre 5 y 6,5, más preferiblemente entre 5,5 y 6. Estas emulsiones fueron descritas por primera vez en las solicitudes de patente francesa aún sin publicar y con números de solicitud FR 10 55080 y FR 10 55077.

30

El solicitante especifica que la expresión "emulsión directa de un polímero en agua" se refiere a una dispersión estable y homogénea de partículas de polímero en agua (no se refiere aquí para el tipo de aceite en agua o emulsiones de agua en aceite, que implica la existencia de dos fases distintas, una acuosa y otra oleosa). En cuanto a la expresión "polímero hinchable en álcali", significa que dicho polímero es capaz, cuando el medio es alcalino, para incorporar una cantidad de agua de forma tal que no exista una formación de gel y por lo tanto un aumento de la viscosidad.

35

Las emulsiones descritas en la presente solicitud se refieren a dos grandes familias de espesantes: los del tipo ASE (emulsión hinchable en medio alcalino) y los de tipo HASE (por sus siglas en inglés de *Hydrophobically modified Alkali-Soluble Emulsions*, o emulsiones alcalinas solubles hidrófobamente modificadas). Los primeros designan copolímeros de ácido de ácido (met) acrílico con un éster insoluble en agua de estos ácidos, y los segundos designan copolímeros con una base de ácido (met) acrílico de un éster insoluble en agua de ácido (met) acrílico y un monómero que tiene grupos hidrófobos denominados grupos "asociativos". Estos copolímeros también pueden reticularse.

45

Los mecanismos de acción de estos productos, y en particular el carácter hinchable de álcali de estas emulsiones y su capacidad para espesar un medio acuoso con un pH próximo a la neutralidad, se han descrito en los documentos WO 2007/144721 y en la "*Practical guide to associative thickeners*" (Proceedings of the Annual Meeting Technical Program of the FSCT, 2000, 78th, 644-702). Los agentes espesantes del tipo ASE y HASE se fabrican generalmente en forma de emulsiones directas del polímero hinchable en álcali en agua, cuyo contenido de producto activo varía entre el 10% y el 45% de su peso total.

50

El proceso de síntesis correspondiente se describe notablemente en las siguientes publicaciones: "Synthesis of an alkali-swelling emulsion and its effect on the rate of polymer diffusion in poly(vinyl acetate-butyl acrylate) latex films" (Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43 (22), pp. 5632-5642), "Structural and rheological properties of hydrophobically modified alkali-soluble emulsion solutions" (Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2002, 40(18), pp. 1985-1994). También es objeto de muchas solicitudes de patente (EP 0 089 213A1, EP 0 646 606A1, EP 0 979 833A1 con respecto a ASE y EP 0 013 836A1, WO 93 / 2454A1, US 4 268 641A1, US 4 421 902A1, US 3 915 921A1 respecto de las HASE).

55

60

De este modo, un primer objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para espesar una formulación cosmética, mediante el contacto de dicha formulación con una emulsión acuosa directa de un polímero, seguido por la regulación del pH a un valor entre 5 y 7, preferentemente entre 5 y 6,5, muy preferentemente entre 5,5 y 6, caracterizado porque dicha emulsión está exenta de tensioactivos y

65

ES 2 638 291 T3

disolventes orgánicos distintos del agua, y porque dicho polímero consiste, expresado en% en peso de cada uno de los monómeros:

- 5 a) de 20% a 60% en peso de ácido metacrílico y ácido acrílico,
- b) de 40% a 80% en peso de al menos un monómero seleccionado entre acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y sus mezclas,
- 10 c) de 0,05% a 22% en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
- d) de 0 a 1% en peso de al menos un monómero reticulante,

el total de a) + b) + c) + d) es igual a 100%, ó

- 15 a) de 20% a 60% en peso de ácido metacrílico y ácido acrílico,
- b) de 40% a 80% en peso de al menos un monómero elegido entre acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y sus mezclas,
- 20 c) de 0,5% a 25% en peso de un monómero que contiene un grupo hidrófobo,
- d) de 0,05% a 22% en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
- 25 e) de 0 a 1% en peso de al menos un monómero reticulante,

el total de a) + b) + c) + d) + e) es igual a 100%,

- 30 el % en peso de ácido acrílico en comparación con el peso total de los ácidos acrílico y metacrílico está entre el 50% y el 100%, preferentemente entre el 80% y el 100%, muy preferentemente entre el 98% y el 100% y extremadamente preferentemente donde este porcentaje (%) es igual a 100% (no hay por lo tanto ácido metacrílico).

El primer tipo de composición indicada anteriormente es una emulsión del tipo ASE que es rica en ácido acrílico y la segunda es una emulsión del tipo HASE que es rica en ácido acrílico.

- 35 Este procedimiento se caracteriza también porque el monómero que contiene un grupo hidrófobo tiene la fórmula general $R - (EO)_m - (PO)_n - R'$, en donde:

- 40 - m y n designan números enteros inferiores o iguales a 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,
- 45 - R designa un grupo polimerizable y, preferentemente, el grupo metacrilato o metacriluretano,
- R' designa un grupo hidrofóbico que tiene al menos 6 y como máximo 36 átomos de carbono.

- 50 Este procedimiento también se caracteriza porque el monómero reticulante se selecciona de entre dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanetriacrilato, dialilftalato, alilo acrilato, los alilo maleatos, metilen bisacrilamida, metilen bismetacrilamida, tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos y los ésteres acrílicos, metacrílicos y ésteres metacrilato obtenidos a partir de polioles.

- 55 Este procedimiento también se caracteriza porque la emulsión acuosa tiene un contenido de sólidos de entre el 10% y el 50% en peso seco de polímero, comparado con su peso total.

- Este procedimiento también se caracteriza porque la emulsión tiene un tamaño de partícula de entre 50 nm y 500 nm.

- 60 Este procedimiento también se caracteriza porque el polímero tiene una masa molar con un peso promedio comprendido entre 20 000 g/mol y 1.000.000 g/mol.

- Finalmente, este procedimiento se caracteriza porque la formulación cosmética se elige entre las formulaciones que contienen al menos un tensioactivo, y notablemente entre las destinadas a aplicarse sobre la piel (cremas para cuidado de la piel, productos de maquillaje, agentes espumantes, champús, etc.).

- 65 Los siguientes ejemplos facilitan una mejor comprensión de la invención, sin limitar sin embargo su alcance.

EJEMPLOS**5 Ejemplo 1**

Este ejemplo se refiere al espesamiento de agua a un pH de 5,5.

10 Se ensayaron 3 emulsiones del tipo HASE de acuerdo con la invención, usando un polímero cuya composición de masa se muestra en la tabla 1.

Tabla 1

Ensayo N°.	AA	AMA	AE	Metacrilato C ₂₂ (EO) ₂₅	AMPS
1	35,7	0,6	52,5	10	1,2
2	44,2	0,3	49,35	4,95	1,2
3	38,40	0,3	55,2	4,9	1,2

AA: ácido acrílico
 AMA: ácido metacrílico
 EA: acrilato de etilo
 Metacrilato C₂₂(EO)₂₅: un monómero de fórmula general R – (EO)_m – (PO)_n – R', con m = 25, n = 0, EO y PO que designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno, R que designa el grupo metacrilato, y R' que designa el grupo alquilo lineal que tiene 22 átomos de carbono
 AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico

15

En el transcurso del ensayo N°. 4 se utilizó también un polímero comercializado por la empresa Lubrizol™ con el nombre de Aqua SF-1.

20 Para cada ensayo, se utilizó un 1% en peso seco del polímero para su ensayo, en comparación con el peso total de agua a espesar. Se midió el cambio en la viscosidad Brookfield™ en mPa.s del gel, medido a 100 revoluciones por minuto y a 25°C, en función del pH que se incrementó a través de la adición gradual de hidróxido de sodio.

25 La figura 1/1 muestra este cambio en el caso de los ensayos N°. 1 (rombos), 2 (cuadrados), 3 (cruces) y 4 (círculos).

Es claro que el procedimiento según la invención que utiliza las emulsiones con AMPS permite activar el fenómeno de engrosamiento para valores de pH mucho más bajos que con el polímero comercial.

30

Además, la capacidad espesante en el intervalo de pH entre 5,5 y 6 es mayor en el caso de los polímeros de la invención que para el polímero de la técnica anterior.

35 Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere al espesamiento de agua a un pH de 5,5.

40 Se ensayaron varias emulsiones del tipo HASE de acuerdo con la invención, usando un polímero cuya composición de masa se muestra en la Tabla 1.

Tabla 2

Ensayo N°.	AA	AMA	AE	Metacrilato TSP(OE) ₂₅	Metacrilato C ₁₆ (OE) ₂₅	Metacrilato C ₁₈ (OE) ₃₀	AMPS
5	35	1	54	9			1
6	45	1	49		4		1
7	40	1	49			9	1

AA: ácido acrílico
 AMA: ácido metacrílico
 EA: acrilato de etilo
 Metacrilato TSP(EO)₂₅: un monómero de fórmula general R – (EO)_m – (PO)_n – R', con m = 25, n = 0, EO y PO que designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno, R que designa el grupo metacrilato, y R' que designa triestirilfenol (TSP)
 Metacrilato isoC₁₆(EO)₂₅: un monómero de fórmula general R – (EO)_m – (PO)_n – R', con m = 25, n = 0, EO y PO que designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno, R que designa el grupo metacrilato y R' que designa la cadena de alquilo derivada del alcohol de Guerbet 2-hexil 1-decanilol
 Metacrilato C₁₈(EO)₃₀: un monómero de fórmula general R – (EO)_m – (PO)_n – R', con m = 25, n = 0, EO y PO que designan, respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno, R que designa el grupo metacrilato, R' que designa la cadena lineal de alquilo que tiene 18 átomos de carbono.
 AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico.

5 Para cada ensayo, se utilizó un 1% en peso seco del polímero para ensayo, en comparación con el peso total de agua a espesar. Se midió el cambio en la viscosidad Brookfield™ en mPa.s del gel, medido a 100 revoluciones por minuto ya 25°C, en función del pH que se incrementó mediante la adición gradual de hidróxido de sodio.

10 A continuación se identificó el pH para el que se alcanzó un valor de viscosidad Brookfield igual a 400 mPa.s, teniendo en cuenta que la figura 1 muestra que este pH es igual a aproximadamente 6,4 para el ensayo N°.1 que ilustra la técnica anterior.

Para estos ensayos N°. 5, 6 y 7 se obtienen valores de pH respectivamente de 5,7 y 5,8 y 5,9. Esto demuestra claramente que el fenómeno de espesamiento ocurre a un pH inferior al observado para el polímero de acuerdo con la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para espesar una formulación cosmética, a través del contacto de dicha formulación con una emulsión acuosa directa de un polímero, seguido de la regulación del pH a un valor entre 5 y 7, preferentemente entre 5 y 6,5, muy preferentemente entre 5,5 y 6, caracterizado porque la emulsión está exenta de tensioactivos y disolventes orgánicos distintos del agua, y porque dicho polímero consiste, expresado en % en peso de cada uno de los monómeros:
- 10 a) de 20% a 60% en peso de ácido metacrílico y ácido acrílico,
- b) de 40% a 80% en peso de al menos un monómero seleccionado entre acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y sus mezclas,
- 15 c) de 0,05% a 22% en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
- d) de 0 a 1% en peso de al menos un monómero reticulante,
- 20 el total de a) + b) + c) + d) es igual a 100%,
- ó
- a) de 20% a 60% en peso de ácido metacrílico y ácido acrílico,
- 25 b) de 40% a 80% en peso de al menos un monómero elegido entre acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y sus mezclas,
- c) de 0,5% a 25% en peso de un monómero que contiene un grupo hidrófobo,
- 30 d) de 0,05% a 22% en peso de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico,
- e) de 0 a 1% en peso de al menos un monómero reticulante,
- 35 el total de a) + b) + c) + d) + e) es igual a 100%,
- el % en peso de ácido acrílico en comparación con el peso total de los ácidos acrílico y metacrílico está entre el 50% y el 100%, preferentemente entre el 80% y el 100%, muy preferentemente entre el 98% y el 100% y extremadamente preferentemente donde este porcentaje (%) es igual a 100%.
- 40 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero que contiene un grupo hidrófobo tiene la fórmula general $R - (EO)_m - (PO)_n - R'$, en donde:
- 45 - m y n designan números enteros inferiores o iguales a 150, al menos uno de los cuales es distinto de cero,
- EO y PO designan respectivamente óxido de etileno y óxido de propileno,
- R designa un grupo polimerizable y, preferentemente, el grupo metacrilato o metacriluretano,
- 50 - R' designa un grupo hidrofóbico que tiene al menos 6 y como máximo 36 átomos de carbono.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el monómero reticulante se selecciona de entre dimetacrilato de etilenglicol, trimetilolpropanetriacrilato, dialilftalato, alilo acrilato, los alilo maleatos, metilen bisacrilamida, metilen bismetacrilamida, tetraliloxietano, los trialilcianuratos, los éteres alílicos y los ésteres acrílicos, metacrílicos y ésteres metacrilatoetanos obtenidos a partir de polioles.
- 55 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la emulsión acuosa tiene un contenido de sólidos de entre 10% y 50% en peso seco de polímero, en comparación con su peso total.
- 60 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la emulsión tiene un tamaño de partícula de entre 50 nm y 500 nm.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polímero tiene una masa molar con peso promedio de entre 20.000 g/mol y 1.000.000 g/mol.

65

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la formulación cosmética se selecciona de entre las formulaciones que contienen al menos un tensioactivo, y en particular de entre aquellas destinadas para ser aplicadas sobre la piel.

FIGURA 1/1

