

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 061**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/06** (2006.01)  
**A61K 8/25** (2006.01)  
**A61K 8/64** (2006.01)  
**A61K 8/81** (2006.01)  
**A61Q 17/04** (2006.01)  
**A61Q 19/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2012** E 16152752 (8)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018** EP 3031444

54 Título: **Producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua**

30 Prioridad:

**02.08.2011 JP 2011169382**

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

**14.03.2019**

73 Titular/es:

**SHISEIDO COMPANY, LTD. (100.0%)  
5-5, Ginza 7-chome, Chuo-ku  
Tokyo, 104-0061, JP**

72 Inventor/es:

**SATO, TOMOKO;  
TESHIGAWARA, TAKASHI;  
SUGIYAMA, YUKI;  
KITAJIMA, MASAKI;  
REGER, MARTIN y  
HOFFMANN, HEINZ**

74 Agente/Representante:

**ARPE FERNÁNDEZ, Manuel**

ES 2 704 061 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

Producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua

## 5 SOLICITUDES RELACIONADAS

**[0001]** Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente japonesa No. 2011-169382 presentada el 2 de agosto de 2011.

## 10 CAMPO DE LA INVENCION

**[0002]** La presente invención se refiere a un producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua, y en particular, se refiere a un producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua que tiene excelentes estabilidad de emulsión, estabilidad temporal de emulsión y una sensación de uso tal exenta de pegajosidad.

15

## ANTECEDENTES DE LAS INVENCION

**[0003]** En muchos casos, los cosméticos de emulsión tienen componentes acuosos y componentes oleosos mezclados establemente por la acción emulsiva de tensioactivos añadidos.

20

**[0004]** Hasta ahora aunque los consumidores daban mayor importancia a la seguridad en los últimos años, han aumentado sus demandas de productos cosméticos en forma de emulsión comprendiendo un tensioactivo que podría producir irritación cutánea en un usuario extremadamente sensible en casos raros o podría generar pegajosidad, en contenido nulo o un contenido lo suficientemente bajo como para no producir tal irritación cutánea.

25

**[0005]** Las emulsiones preparadas sin utilizar agente tensioactivo alguno pero permitiendo que el polvo sea adsorbido en la interfaz se conocen convencionalmente como emulsiones de Pickering. Hasta ahora, se ha informado de numerosos resultados de investigación sobre la preparación de emulsiones Pickering (por ejemplo, consultar la bibliografía no de patente 1), y se ha propuesto su uso práctico en el campo de la cosmética (por ejemplo, consultar bibliografía de patente 1).

30

**[0006]** Aparte del polvo, también se han realizado algunos informes sobre la aplicación de emulsiones tipo emulsión Pickering a cosméticos mediante la utilización de vesículas, agregados de polímeros o derivados de hidrofobina que son proteínas, como un material que no se disuelve en fase acuosa y fase oleosa (por ejemplo, referido en bibliografía patente 2 a 4).

35

**[0007]** Sin embargo, ha resultado muy difícil preparar emulsiones Pickering que tengan estabilidad frente a temperatura y agitación en diversos entornos.

40

**[0008]** Además, en cuanto a la emulsión descrita en la bibliografía de patente 4, algunos espesantes son sustancialmente esenciales para proporcionar la estabilidad de la emulsión, pero los espesantes pueden producir al ser utilizados sensaciones pegajosidad o viscosidad. Otro problema es que la emulsión provoca un aumento temporal de la viscosidad cuando se emulsiona con un derivado de hidrofobina.

45

**[0009]** De esta manera, aunque se han descrito técnicas para incluir un agente anfífilico que no se disuelva en la fase acuosa y la fase oleosa con el fin de obtener emulsiones estables, hasta el momento ha sido difícil obtener productos cosméticos en forma de emulsión aceite en agua que tenga estabilidad suficiente. Además, también se ha producido un nuevo problema en la sensación en uso, tal como la sensación pegajosa del producto cosmético debida a un agente anfífilico.

50

**[0010]**

Bibliografía de patente 1: Publicación de patente japonesa sin examinar número 2001-518111

Bibliografía de patente 2: Publicación de patente japonesa sin examinar número 2006-239666

Bibliografía de patente 3: Patente japonesa número 3549995

Bibliografía de patente 4: Publicación de patente japonesa sin examinar número 2009-501701

55

**[0011]** El documento US 2011/118382 describe una emulsión de aceite en agua que comprende una sustancia anfífilica que es un micro gel, sílice con un tamaño de partícula de aproximadamente 100 nm, un componente oleoso, un componente acuoso y un agente tensioactivo.

60

**[0012]** El documento JP 2009 234960 A describe una emulsión de aceite en agua que comprende una sustancia anfífilica que es un micro gel, óxido de titanio con un tamaño de partícula de aproximadamente 0,25 micrómetros, un componente oleoso, un componente acuoso y un agente tensioactivo.

65

**[0013]** El documento WO 2011/001633A1 describe una emulsión de aceite en agua que comprende una sustancia anfífilica que es un micro gel, agentes dispersante de luz UV en forma de partículas tales como óxido de titanio con un tamaño de partícula de, como máximo, 0,1 micrómetros, un componente oleoso, un componente acuoso y un tensioactivo.

70

**[0014]** Bibliografía no de patente 1: B. Binks y colaboradores, Avances in Colloid and Interface Science 100-102 (2003)

## REVELACION DE LA INVENCION

## 65 PROBLEMA A RESOLVER POR LA INVENCION

**[0015]** La presente invención se realizó a la vista de los problemas descritos anteriormente, y un objeto de la invención es proporcionar un producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua que tenga excelentes estabilidad de emulsión, estabilidad temporal de emulsión y sensación de uso exenta de pegajosidad aunque el producto cosmético no contenga, sustancialmente, tensioactivo alguno.

5

#### MEDIOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA

**[0016]** Para lograr el objeto descrito anteriormente, los presentes inventores han llevado a cabo un estudio. Como resultado del cual, los presentes inventores han encontrado que un producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una sustancia anfipática específica y partículas con un tamaño de partícula promedio menor de 500 nm, están comprendidas en combinación, seleccionándose las partículas con dicho tamaño de partícula de esmectitas o mica fluorada, tiene excelentes estabilidad de emulsión, estabilidad temporal de emulsión y sensación de uso, lo que conduce a dar cumplimiento a la presente invención.

10

**[0017]** Es decir, el producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención se caracteriza por comprender los siguientes componentes (a) a (d):

15

una sustancia anfipática (a3), siendo (a3) un micro gel que se obtiene, en la fase de dispersión, por polimerización de radicales de monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua disueltos en la fase dispersada de la composición en donde un disolvente orgánico o aceite es el medio de dispersión y siendo agua la fase dispersada, y obteniéndose el micro gel por polimerización de radicales de dimetilacrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico en las condiciones en que el micro gel forma una micro emulsión monofásica o una fina emulsión agua/aceite con un tensioactivo,

20

a) partículas con un tamaño medio de partícula inferior a 500 nm,

b) un componente oleoso, y

c) un componente acuoso,

25

en donde la cantidad de mezcla de un tensioactivo es menor del 0,5% en peso de la cantidad total del producto cosmético y en donde una o más partículas con un tamaño de partícula promedio menor de 500 nm se seleccionan de esmectitas o mica fluorada.

**[0018]** De acuerdo con ello, en el producto cosmético, el componente (b) es uno o más tipos seleccionados de entre esmetitas y mica fluorada.

30

**[0019]** En el producto cosmético, es preferible que la cantidad de mezcla del componente (c) sea del 5 al 70% en peso de la cantidad total del producto cosmético.

**[0020]** En el producto cosmético, es preferible que la proporción de masa de mezcla del componente (a) y del componente (b) sea de 1:20 hasta 2:1.

35

**[0021]** En el producto cosmético, es preferible que la cantidad de mezcla de un espesante sea el 0,05% en peso o menor de la cantidad total del producto cosmético.

#### EFFECTO DE LA INVENCION

**[0022]** El producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención comprende (a) sustancia anfipática específica, (b) partículas con un tamaño de partícula promedio menor de 500 nm, (c) un componente oleoso, y (d) un componente acuoso, con las características adicionales de la reivindicación 1, y presenta estabilidad de emulsión, estabilidad de emulsión temporal y excelente sensación de uso.

40

#### MEJOR FORMA PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

45

**[0023]** El producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención comprende (a) una sustancia anfipática, especialmente componente (a3), (b) partículas con un tamaño de partícula promedio menor de 500 nm que se selecciona entre esmectitas o mica fluorada, (c) un componente oleoso, y (d) un componente acuoso, y las características adicionales de la reivindicación 1, en las que la cantidad de mezcla de un agente tensioactivo es menor del 0,5% en peso de la cantidad total del producto cosmético.

50

**[0024]** En lo siguiente, cada componente se describirá detalladamente.

((a) Sustancia anfipática)

55

**[0025]** Una sustancia anfipática (a) incorporada en el producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención es una sustancia anfipática (a3) que es un microgel que se obtiene, en la fase de dispersión, mediante polimerización de radicales monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua disueltos en la fase de dispersión de la composición en donde un disolvente orgánico o aceite es el medio de dispersión y el agua es la fase dispersada, y el micro gel se obtiene por polimerización de radicales de dimetilacrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico bajo las condiciones en que el micro gel forma una micro emulsión monofásica o una fina emulsión de agua/aceite con un tensioactivo.

60

**[0026]** Un micro gel (a3), es un micro gel de polímero producido por el método de polimerización generalmente denominado "polimerización en emulsión de fase invertida", y los detalles se describen en la publicación de patente japonesa sin examinar número 2004-43785.

[0027] Es decir, su método de polimerización y sus propiedades mecánicas son diferentes de las de un polímero sintético obtenido mediante un sistema de polimerización homogéneo revelado, por ejemplo, en la publicación de patente japonesa sin examinar número 2001-114641.

5 [0028] Es preferible usar un monómero no iónico y un monómero iónico (monómero aniónico o monómero catiónico) en combinación como los monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua que constituyen el micro gel. Como monómero no iónico, es preferible la dialquilacrilamida representada por la siguiente fórmula general (2).

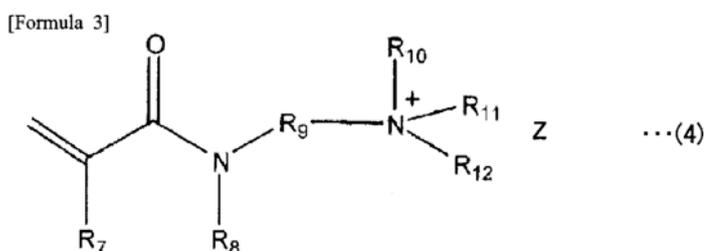


[0029] En la fórmula general (2), R<sub>1</sub> es H o un grupo metilo, siendo R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo o un grupo isopropilo, respectivamente.

15 [0030] Como monómero iónico, es preferible el derivado de acrilamida aniónico representado por la siguiente fórmula general (3) o el derivado de acrilamida catiónico representado por la siguiente fórmula general (4).



[0031] En la fórmula general (3), R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son H o un grupo metilo, respectivamente, R<sub>6</sub> es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, e Y es un ion metálico, NH<sub>3</sub> o un compuesto de amina. Ejemplos de iones metálicos incluyen iones de metales alcalinos tales como Li, Na y K. Los ejemplos de compuestos de amina incluyen trietanol amina y triisopropanol amina.



[0032] En la fórmula general (4), R<sub>7</sub> es H o un grupo metilo, R<sub>8</sub> es H o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, R<sub>9</sub> es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, R<sub>10</sub>, R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> son un grupo metilo o un grupo etilo, respectivamente, y siendo Z un contraión negativo. Ejemplos de Z incluyen contraiones negativos tales como Cl y Br.

[0033] La dialquilacrilamida es dimetilacrilamida. El derivado de acrilamida iónico es ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico o una sal.

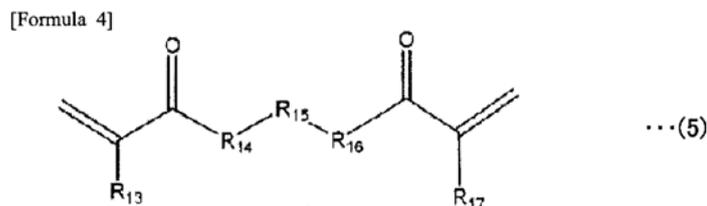
[0034] La relación de composición de monómero del monómero no iónico y el monómero iónico en el sistema de polimerización (relación de alimentación del sistema de polimerización) se selecciona basándose en la relación de composición de monómero del micro gel objetivo. La relación de composición de monómero del micro gel y la relación de alimentación en el sistema de polimerización son aproximadamente las mismas.

[0035] La relación de alimentación del monómero no iónico y el monómero iónico en el sistema de polimerización (relación molar) para la copolimerización se encuentra generalmente en el rango de monómero no iónico: monómero iónico = 0,5:9,5 a 5:0,5, preferiblemente 1:9 a 9:1, más preferiblemente 7:3 a 9:1. La relación óptima monómero no iónico:monómero iónico es = 8:2.

[0036] El monómero etilénicamente insaturado soluble en agua mencionado anteriormente se elige a voluntad y el micro gel se polimeriza. Un micro gel de especial preferencia es un micro gel de dipolímero copolimerizado a partir de monómeros de dimetilacrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, utilizado como monómero etilénicamente insaturado soluble en agua. En este caso, sin requerir un monómero de reticulación, se puede obtener un micro gel que tenga excelentes sensaciones en uso mediante auto reticulación.

**[0037]** También se usa preferiblemente un monómero de reticulación. Preferiblemente también se usa copolímero de sodio, N, N-dimetilacrilamida-2-acrilamida-2-metilpropano sulfonato reticulado. En tal caso, es preferible un monómero de reticulación representado por la fórmula general (5), y es especialmente preferible la metilbisacrilamida.

5



**[0038]** En la fórmula general (5),  $R_{13}$  y  $R_{17}$  son H o un grupo metilo, respectivamente,  $R_{14}$  y  $R_{16}$  son - O - o - NH -, respectivamente, y  $R_{15}$  es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>p</sub>- (p = 4 a 100).

10

**[0039]** La relación de mezcla del monómero de reticulación es preferiblemente del 0,0001 al 2,0% en moles del total de moles de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico o su sal y dialquilacrilamida. Si es inferior al 0,0001% en moles, es posible que no se logre el efecto de reticulación. Si supera el 2,0% en moles, el micro gel no puede hincharse lo suficiente porque la densidad del reticulado es demasiado alta.

15

**[0040]** El peso molecular promedio en peso del micro gel es preferiblemente de 100.000 a 5.000.000 (equivalente de PEG, medido con el CPG).

**[0041]** El micro gel tiene todas las propiedades reológicas enumeradas en (1) a (3) a continuación. Este micro gel se obtiene mediante el método de fabricación de acuerdo con el método de polimerización mencionado anteriormente.

20

1. La viscosidad aparente de la dispersión acuosa de micro gel con 0,5% en peso del micro gel en agua es de 10,000 mPa • s o mayor a una velocidad de cizalla de 1,0 s<sup>-1</sup>.

2. La viscosidad aparente de la dispersión de etanol de micro gel que tiene 0,5% en peso del micro gel es 5.000 mPa • s o mayor a una velocidad de cizalla de 1,0 s<sup>-1</sup>.

25

3. El módulo elástico dinámico del micro gel acuoso o la dispersión de etanol con un 0,5% en peso del mismo satisface la relación  $G' > G''$  a una tensión del 1% o menor y un rango de frecuencia de 0,01 a 10 Hz.

**[0042]** La viscosidad aparente de la dispersión acuosa o de etanol que tiene el micro gel es la viscosidad medida con un reómetro de cono/placa (MCR-300, fabricado por Paar Rhysica) a 25° C y una velocidad de cizalla de 1 s<sup>-1</sup>. El módulo elástico dinámico aquí se refiere al módulo elástico almacenado ( $G'$ ) y al módulo elástico de pérdida ( $G''$ ) medido a una tensión del 1% o menos y un rango de frecuencia de 0,01 a 10 Hz con el aparato de medición mencionado anteriormente a una temperatura de 25° C.

30

**[0043]** Después de la polimerización, el micro gel puede aislarse en forma de polvo después de un sencillo proceso de precipitación/purificación. El micro gel así aislado en forma de polvo se dispersa fácilmente en agua, etanol o un disolvente mixto de agua/etanol y se hincha rápidamente. Además, para el monómero iónico a copolimerizar en el micro gel, es preferible seleccionar un monómero fuertemente ácido (un monómero que contenga un residuo de ácido sulfónico, por ejemplo).

35

**[0044]** La cantidad de mezcla de sustancia anfipática (a) es preferiblemente del 0,01 al 1% en peso del producto cosmético total. La cantidad de mezcla del componente (a) es especialmente preferible el 0,1% en peso o superior. Si es demasiado pequeño, la estabilidad de la emulsión puede ser mala. La cantidad de mezcla del componente (a) es especialmente preferible el 0,5% en peso o menor. Si es demasiado grande, la pegajosidad es alta y el olor puede ser desfavorable.

40

((b) Partículas con un tamaño de partícula promedio menor de 500 nm)

**[0045]** Para partículas (b) con un tamaño de partícula promedio menor de 500 nm que se incorporan en los productos cosméticos en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención, pueden incorporarse partículas que se usan generalmente en cosméticos en un rango tal que la estabilidad de emulsión no se deteriore.

45

**[0046]** El aumento de la viscosidad por agregación temporal de partículas de emulsión y la formación de red del componente (a) se puede inhibir incorporando en los cosméticos de la presente invención partículas con un tamaño de partícula promedio menor de 500 nm.

50

**[0047]** Dichas partículas se seleccionan de grupos de esmectita (por ejemplo, hectorita sintética, saponita sintética, una bentonita natural) o arcillas (a saber, mica fluorada).

**[0048]** En el producto cosmético de la presente invención, es preferible incluir una o más partículas seleccionadas de esmectitas o mica fluorada.

55

**[0049]** La cantidad de mezcla de las partículas (b) con un tamaño de partícula promedio menor de 500 nm, es preferiblemente del 0,1 al 20% en peso del producto cosmético total. Cuando es demasiado pequeño, puede producirse la formación de crema y la viscosidad de la fase de emulsión sola puede aumentar temporalmente, permitiendo que los cosméticos se conviertan en gel. La cantidad de mezcla del componente (b) es especialmente preferible el 5% en peso o menor. Cuando es demasiado grande, el material base puede volverse demasiado duro.

**[0050]** En los productos cosméticos en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención, la relación de masa de mezcla del componente (a) y el componente (b), es decir, la masa de mezcla del componente (a): masa de mezcla del componente (b) es preferiblemente de 1:20 a 2:1. Cuando la relación de masa de mezcla del componente (a) es demasiado pequeña, la estabilidad de la emulsión puede ser mala y el material base puede volverse demasiado duro. Cuando la proporción de masa de mezcla del componente (b) es demasiado pequeña, puede producirse la formación de crema y la viscosidad de la fase de emulsión sola puede aumentar temporalmente, permitiendo que los cosméticos se conviertan en gel.

((c) Componente oleoso)

**[0051]** Para un componente oleoso (c) que se incorpora en los productos cosméticos en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención, pueden incorporarse componentes oleosos usados habitualmente en cosméticos en un intervalo tal que la estabilidad de la emulsión no se deteriore. .

**[0052]** Ejemplos de aceites líquidos incluyen aceites de silicona. Los ejemplos de aceites de silicona incluyen siliconas tipo cadena (por ejemplo, polidimetilsiloxano, metilfenilpolisiloxano y metilhidrogenopolisiloxano) y siliconas cíclicas (por ejemplo, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano y dodecametilciclohexasiloxano).

**[0053]** Ejemplos de aceites polares incluyen aceites de éster (por ejemplo, metoxicinamato de octilo, octanoato de cetilo, laurato de hexilo, miristato de isopropilo, palmitato de octilo, estearato de isocetilo, isoestearato de isopropilo, isopalmitato de octilo, isoestearato de isodecilo, succinato de 2-etilhexil y dietil sebacato).

**[0054]** Ejemplos de aceites no polares incluyen aceites hidrocarbonados (por ejemplo, decano, dodecano, parafina líquida, escualano, escualeno y parafina).

**[0055]** Ejemplos de aceites sólidos incluyen grasas sólidas (por ejemplo, manteca de cacao, aceite de coco, grasa de caballo, aceite de coco hidrogenado, aceite de palma, grasa de ternera, sebo de cordero y aceite de ricino hidrogenado), hidrocarburos (por ejemplo, cera de parafina (hidrocarburo lineal), cera micro-cristalina (hidrocarburo saturado ramificado), cera de ceresina, cera de Japón, cera de montana y cera de Fischer-Tropsch), ceras (por ejemplo, cera de abejas, lanolina, cera de carnauba, cera de candelilla, cera de salvado de arroz (cera de arroz) , espermaceti, aceite de jojoba, cera de insecto, cera de kapok, cera de arrayán, cera de goma laca, cera de caña de azúcar, ácido isopropílico del ácido graso de lanolina, laurato de hexilo, lanolina reducida, lanolina dura, éter del alcohol de lanolina POE, acetato de alcohol de lanolina POE, etanol del colesterol POE, lanolina ácido graso polietilenglicol y alcohol de lanolina hidrogenado POE), ácidos grasos superiores (por ejemplo, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido behénico) y alcoholes superiores (por ejemplo, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol behenílico, alcohol de miristílico y alcoholes cetosteárilicos).

**[0056]** La cantidad de mezcla del componente oleoso (c) es preferiblemente del 5 al 70% en peso del producto cosmético total. La cantidad de mezcla del componente (c) es especialmente preferible 15% en peso o mayor. Cuando es demasiado pequeño, la estabilidad temporal de la emulsión puede ser mala. La cantidad de mezcla del componente (c) es especialmente preferible el 65% en peso o menor. Cuando es demasiado grande, se puede generar la sensación pegajosa.

((d) Componente acuoso)

**[0057]** Para un componente acuoso (d) a incorporar en el producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención, pueden incorporarse componentes acuosos usados habitualmente en cosmética en un rango tal que la estabilidad de la emulsión no se deteriore.

**[0058]** Es preferible que el producto cosmético de la presente invención comprenda agua como componente principal del componente acuoso.

**[0059]** Ejemplos de alcoholes inferiores incluyen etanol, propanol e isopropanol.

**[0060]** Ejemplos de hidratantes incluyen 1,3-butilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, hexilenglicol, glicerina, diglicerina, xilitol, maltitol, maltosa, D-manitol y copolímero aleatorio de POE-POP.

**[0061]** Ejemplos de absorbentes de UV incluyen absorbentes de UV de ácido benzoico (por ejemplo, ácido p-aminobenzoico), absorbentes de UV de ácido antranílico (por ejemplo, antranilato de metilo), absorbentes de UV de ácido salicílico (por ejemplo, salicilato de octilo y salicilato de fenilo), absorbentes UV de ácido cinámico (por ejemplo, p-metoxicinamato de isopropilo, p-metoxicinamato de octilo y mono-2-etilhexanoato de di-p-metoxicinamato de glicerilo), absorbentes UV de benzofenona (por ejemplo, 2,4-dihidroxibenzofenona, 2-hidroxi 4-metoxibenzofenona y ácido 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona-5-sulfónico), ácido urocánico, 2- (2'-hidroxi-5'-metilfenil) benzotriazol y 4-terc-butil-4'-metoxibenzoilmetano.

**[0062]** Ejemplos de agentes secuestrantes incluyen edetato de sodio, metafosfato de sodio y ácido fosfórico.

**[0063]** Ejemplos de agentes antioxidantes incluyen ácido ascórbico,  $\alpha$ -tocoferol, dibutilhidroxitolueno y butilhidroxianisol.

**[0064]** Ejemplos de fármacos incluyen vitaminas (por ejemplo, aceite de vitamina A, retinol, palmitato de retinol, inositol, clorhidrato de piridoxina, nicotinato de bencilo, nicotinamida, nicotinato de dl- $\alpha$ -tocoferol, fosfato de ascorbato de magnesio, ácido ascórbico 2-glucósido 2-glucósido, ácido ascórbico, vitamina D2 (ergocalciferol), diéster de fosfato de dl- $\alpha$ -tocoferol 2-L-ascorbato de potasio, dl- $\alpha$ -tocoferol, acetato de dl- $\alpha$ -tocoferilo, ácido pantoténico y biotina), agentes antiinflamatorios (por ejemplo, allantoina y azuleno), agentes blanqueadores (por ejemplo, arbutina), agentes astringentes (por ejemplo, ácido tánico), azufre, cloruro de lisozima, hidrocloreuro de piridoxina,  $\gamma$ -orizanol y ácido tranexámico.

**[0065]** Los fármacos mencionados anteriormente se pueden usar en estado libre, una forma de sal ácida o básica si uno puede convertirse en sales, o una forma de éster si uno tiene un grupo carboxílico.

**[0066]** La cantidad de mezcla del componente acuoso (d) es preferiblemente del 30 al 95% en peso del producto cosmético total, y de manera especialmente preferible del 35 al 65% en peso.

5 **[0067]** En el producto cosmético en forma emulsión aceite en agua de la presente invención, la cantidad de mezcla de espesante es preferiblemente un 0,05% en peso o menos del producto cosmético total, y es especialmente preferible que no contenga espesante. La incorporación de un espesante puede causar sensaciones de pegajosidad o viscosidad.

10 **[0068]** Ejemplos de los espesantes incluyen espesantes solubles en aceite correspondientes al componente (c) y espesantes solubles en agua correspondientes al componente (d).

**[0069]** Ejemplos de espesantes solubles en aceite incluyen productos de condensación de dibencilideno sorbitol, tribilquideno sorbitol, dibencilideno xilitol o benzaldehídos con poliol que tiene 5 grupos hidroxilo o más, jabones metálicos (por ejemplo, estearato de calcio, calcio palmitato, litio 2-etilhexanoato y aluminio 12-hidroxiestearato), amidas de N-acilaminoácido (por ejemplo, lauroil glutamato dibutilamida, lauroil glutamato estearilamida, dicaproil lisina lauril amina sal, dicaproil lisina lauril éster y dicaproil lisina lauril fenilalanina laurilamida) derivados de éster de ácido graso dextrina (por ejemplo estar y sal amina) y ácido 12-hidroxiesteárico.

15 **[0070]** Ejemplos de espesantes solubles en agua incluyen polímeros de origen vegetal (por ejemplo, goma arábica, goma de tragacanto, galactano, goma guar, carragenina, pectina, extracto de semilla de membrillo (Cydonia oblonga), polvo de alga parda y agar), polímeros basados en microorganismos (por ejemplo, goma de xantano, dextrano y pululano), polímero de origen animal (por ejemplo, colágeno, caseína, albúmina y gelatina), almidones (por ejemplo, carboximetil almidón y metilhidroxi almidón), celulosas (por ejemplo, metilcelulosa, nitrocelulosa, etilcelulosa, metilhidroxipropilcelulosa, celulosa cristalina y polvo de celulosa), polímero a base de vinilo (por ejemplo, alcohol polivinílico, polivinilmetil éter, polivinilpirrolidona y carboxivinilpolímero), polímero acrílico (por ejemplo, ácido poliacrílico y su sal, y poliacrilimida), ácido glicirrónico y su sal, y ácido algínico y su sal.

20 **[0071]** En el producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención, pueden incorporarse componentes utilizados habitualmente en cosmética (por ejemplo, ajustador de pH, conservante, antimicrobiano, neutralizador, extracto de planta, perfume y tinte) en un rango tal que los efectos de la presente invención no se deterioren,

30 **[0072]** Sin embargo, en el producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención, la cantidad de mezcla de agente tensioactivo es preferiblemente menor del 0,5% en peso del producto cosmético total, y es especialmente preferible que no contenga agente tensioactivo alguno. La incorporación de un tensioactivo puede causar pegajosidad o irritación de la piel en casos extremadamente raros.

35 **[0073]** Ejemplos de tensioactivos incluyen ésteres de ácidos grasos de glicerilo, ésteres de ácidos grasos de poliglicerilo, ésteres de ácidos grasos de propilenglicol, ésteres de ácidos grasos de POE-sorbitán, ésteres de ácidos grasos de POE-sorbit, ésteres de ácidos grasos de POE-glicerilo, ésteres de ácidos grasos de POE, POE-alquil éteres, POE-alquil fenil éteres, POE/POP-alquil éteres, derivados de aceite de ricino POE, derivados aceite de ricino hidrogenado POE, derivados de POE-cera de abeja / lanolina, alcanolamidas, POE-propilenglicol ácidos grasos ésteres, POE-alquilo aminas, y amidas de ácidos grasos y POE.

40 **[0074]** El producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención puede tomar cualquiera de las diversas formas de productos, y los ejemplos incluyen loción láctea, crema, maquillaje, protector solar y base de maquillaje.

#### EJEMPLOS

45 **[0075]** En lo sucesivo, la presente invención se describirá más concretamente mediante ejemplos. Sin embargo, la presente invención no está limitada por estos ejemplos. La cantidad de mezcla se expresa en % en peso, a menos que se indique lo contrario.

**[0076]** En primer lugar, se describirán los métodos de evaluación utilizados en la presente invención.

50 Evaluación (1): Tamaño medio de partícula de las partículas emulsionadas

**[0077]** El tamaño de partícula promedio de cada muestra (partícula de emulsión) inmediatamente después de la preparación se midió con un Zetasizer (Zetasizer Nano ZS, fabricado por SYSMEX CORPORATION).

55 Evaluación (2): Viscosidad

**[0078]** La viscosidad de cada muestra (almacenada a 25° C) se midió inmediatamente o una semana después de la preparación con un viscosímetro de tipo B (tipo BL, 12 rpm).

60 Evaluación (3): Estabilidad

**[0079]** Se observó la apariencia de cada muestra inmediatamente o una semana después de la preparación (almacenada a 25° C).

A: La muestra era homogéneamente líquida.

65 B: En la muestra se encontró formación de crema (separación sin coalescencia de partículas de emulsión).

C: En la muestra se observó flotación de aceite.

D: La muestra se separó.

Evaluación (4): Sensación de uso.

5 **[0080]** 40 panelistas profesionales realizaron la prueba aplicando cada muestra al rostro y evaluaron la sensación en uso (ausencia de sensación grasienta, ausencia de sensación viscosa durante la aplicación y ausencia de pegajosidad después de la aplicación) en base a seis criterios de evaluación (notablemente eficaz, eficaz, ligeramente eficaz, entre eficaz e ineficaz, ligeramente ineficaz e ineficaz).

10 (Método de evaluación)

**[0081]**

A: La proporción de panelistas profesionales que evaluaron la eficacia notable, efectiva o ligeramente efectiva fue del 50% o mayor.

15 B: La proporción de panelistas profesionales que evaluaron la eficacia notable, efectiva o ligeramente efectiva fue del 30% a menos del 50%.

C: La proporción de panelistas profesionales que evaluaron la eficacia notable, efectiva o ligeramente efectiva fue inferior al 30%.

20 **[0082]** En primer lugar, se investigan las emulsiones de Pickering que utilizan proteínas anfipáticas (no cubiertas por la presente invención, pero se proporcionan como referencia). Los presentes inventores prepararon cada emulsión de aceite en agua con la composición de mezcla mostrada en la tabla 1 en un método normal. Luego, cada emulsión se evaluó para los criterios de evaluación descritos anteriormente (1) a (3). Los resultados se muestran en la tabla 1.

25 TABLA 1

Ejemplo de ensayo	1-1	1-2	1-3
Proteína derivada de trigo (*1)	0,5	-	0,5
Proteína derivada de cebada (*2)	-	0,5	-
Parafina líquida	35	35	65
Agua	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio
Tamaño de partículas de emulsión medio (µm)	12	14	15
Viscosidad inmediatamente después de la preparación (mPa·s)	-	-	6800
Viscosidad una semana después de la preparación (mPa·s)	-	-	22000
Apariencia inmediatamente después de la preparación	B	B	A
Apariencia después una semana de la preparación	gel (*3)	gel (*3)	gel
(*1): Plantasol W (fabricado por Gelita)			
(*2): Derivada de cerveza (Nombre clave: Scherdel Helle Weisse)			
(*3): La fase emulsionada estaba gelificada			

30 **[0083]** De acuerdo con el ejemplo de ensayo 1-1 y el ejemplo de ensayo 1-2, con el uso de proteína derivada de trigo, o proteína derivada de cebada, se puede preparar una emulsión Pickering con un tamaño de partícula de emulsión pequeña; sin embargo, se observa que con el tiempo se produce creación de crema y gelificación.

**[0084]** De acuerdo con el ejemplo de ensayo 1-3, se puede producir una emulsión estable inmediatamente después de la preparación aumentando la cantidad de mezcla de aceite; sin embargo, con el tiempo también se produce gelificación.

35 **[0085]** De este modo, se puede producir una emulsión de Pickering sin utilizar un agente tensioactivo mezclando una proteína anfipática. Sin embargo, la proteína forma una red con el tiempo y espesa; por lo tanto, es difícil obtener una emulsión estable.

40 **[0086]** Por lo tanto, se investigaron los componentes que pueden estabilizar la emulsión en la que se usa una proteína anfipática (no cubierta por la presente invención). Los presentes inventores prepararon cada emulsión de aceite en agua con la composición de mezcla mostrada en la tabla 2 en un método normal. Luego, se evaluó cada emulsión para los criterios de evaluación (1) a (3) anteriormente descritos. Los resultados se muestran en la tabla 2.

45

50

TABLA 2

Ejemplo de ensayo	1-1	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
Proteína derivada de trigo (*1)	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-
Proteína derivada de soja	-	-	-	0,5	-	-	-
Hectorita sintética (*4)	-	0,5	-	0,5	0,5	-	-
Boehmita	-	-	0,5	-	-	0,5	0,5
Aceite ricino hidrogenado POE	-	-	-	-	-	-	1
Parafina líquida	35	35	35	35	35	35	35
Agua	Equilibrio	Equilibrio	Equilibrio				
Tamaño de partículas de emulsión medio (µm)	12	8,9	6,3	4,8	pocos mm	pocos mm	10
Viscosidad inmediatamente después de la preparación (mPa*s)	-	4200	6800	5200	-	-	-
Viscosidad una semana después de la preparación (mPa*s)	-	4500	7200	5200	-	-	-
Apariencia inmediatamente después de la preparación	B	A	A	A	D	D	B
Apariencia después una semana de la preparación	gel (*3)	A	A	A	D	D	B
(*4): Laponita XLG (fabricada por Rockwood Clay Additives GmbH)							

5 **[0087]** Según los ejemplos de ensayo 2-1 a 2-3, se puede obtener una emulsión con excelente estabilidad de emulsión y un pequeño tamaño de partícula de emulsión usando una proteína anfipática en combinación con partículas que tienen un tamaño de partícula promedio menor de 500 nm, representadas por hectorita sintética y boehmita.

10 **[0088]** Según los ejemplos de ensayo 2-4 a 2-6, no se puede obtener una emulsión fina y estable utilizando solo las partículas con un tamaño de partícula promedio menor de 500 nm o usando las partículas y el tensioactivo convencional.

15 **[0089]** Por consiguiente, es necesario que el producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención comprenda (a) una sustancia anfipática, concretamente un micro gel (a3) de acuerdo con la presente invención, (b) partículas con un tamaño de partícula promedio menor a 500 nm, (c) un componente oleoso, y (d) un componente acuoso.

20 **[0090]** Posteriormente, se investigaron componentes tipo proteína anfipática, con los cuales se puede formar una emulsión Pickering estable y fina en el sistema de la presente invención. Los presentes inventores prepararon cada emulsión de aceite en agua con la composición de mezcla mostrada en la tabla 3 en un método normal. Luego, cada emulsión se evaluó para los criterios de evaluación (1) a (3) descritos anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 3.

25

30

35

40

45

TABLA 3

Ejemplo de ensayo	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
Copolímero vinilpirrolidona/ácido (sal) 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (*5)	0,1	-	-	-	0,1	-	-
Polímero reticulado dimetilacrilamida/ácido (sal) 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (*6)	-	0,1	-	-	-	0,1	-
Copolímero ácido acrílico-acido metacrílico alquil ester (*7)	-(*)7)	-	0,1	-	-	-	0,1
Hectorita sintética (*4)	1	1	1	1	-	-	-
Parafina líquida	35	35	35	35	35	35	35
Agua	Equilibrio						
Tamaño de partículas de emulsión medio (µm)	~1(5)	~0,5	~1(5)	~2,5(5)	~5(7,5)	~0,5(5)	~1(10)
Viscosidad inmediatamente después de la preparación (mPa*s)	5940	4400	420	3630	-	-	-
Viscosidad una semana después de la preparación (mPa*s)	5450	4160	400	3640	-	-	-
Apariencia inmediatamente después de la preparación	A	A	A	C	C	C	C
Apariencia después una semana de la preparación	A	A	B	C	B	B	B
(*5): Aristoflex AVC (fabricado por Clariant UK) (*6): SUPolimero G-1 (fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd) (*7): PEMULEN TR-2 (fabricado por Lubrizol Advanced Materials)							

- 5 **[0091]** De acuerdo con el ejemplo de ensayo 3-1 (no cubierto por la presente invención pero dado como referencia) y el ejemplo de ensayo 3-2, cuando los componentes (b) a (d) y el copolímero vinilpirrolidona / ácido (sal) 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (no cubierto por la presente invención) o polímero reticulado de dimetilacrilamida / ácido (sal) 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, que es una sustancia anfipática, se combinan en la presente invención, se puede obtener una emulsión con excelente estabilidad de emulsión y un pequeño tamaño de partícula de emulsión.
- 10 **[0092]** De acuerdo con los ejemplos de ensayo 3-3 a 3-7, cuando solo se usa copolímero de vinilpirrolidona / ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico o solo se utiliza polímero reticulado de dimetilacrilamida / ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, y cuando se utilizan el tensioactivo convencional y el componente (b), no se puede obtener una emulsión estable y fina.
- 15 **[0093]** De acuerdo con esto, se aclara que (a3) el polímero reticulado de dimetilacrilamida / ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico se puede usar de acuerdo con la presente invención como sustancia anfipática (a) distinta de proteína anfipática (a1).
- 20 **[0094]** El componente (a3) representado por el polímero reticulado de dimetilacrilamida / ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico debe ser un micro gel que se obtiene, en la fase de dispersión, por polimerización de radicales de monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua disueltos en la fase dispersada de la composición en donde un disolvente orgánico o aceite es el medio de dispersión y el agua es la fase dispersada, y obteniéndose el micro gel por polimerización de radicales de dimetilacrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico bajo las condiciones en que el micro gel forma una micro emulsión monofásica o una emulsión fina aceite/agua con un tensioactivo.
- 25 **[0095]** Posteriormente, los presentes inventores estudiaron adicionalmente el producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención. Los presentes inventores prepararon cada emulsión de aceite en agua con la composición de mezcla mostrada en la tabla 4 en un método normal. Luego, cada emulsión se evaluó para los criterios de evaluación (2) y (4) descritos anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 4.

30

35

TABLA 4

Ejemplo de prueba	2-1	4-1
Proteína derivada de trigo (*1)	0,5	0,5
Hectorita sintética (*4)	0,5	-
Polímero de carboxivinilo	-	0,1
Hidróxido potásico	-	0,03
Parafina líquida	35	35
Agua	Equilibrio	Equilibrio
Viscosidad inmediatamente después (mPa·s)	4200	5800
Ausencia de sensación aceitosa	A	B
Ausencia de sensación viscosa durante la aplicación	A	C
Ausencia de pegajosidad después de la aplicación	A	C

5 **[0096]** De la tabla 4, la muestra del ejemplo de ensayo 2-1 de la presente invención también fue excelente en cuanto a la sensación de uso.

**[0097]** Por otra parte, la muestra del ejemplo de ensayo 4-1, en la que se intentó la estabilización espesando la fase acuosa, tenía una mala sensación de uso.

10 **[0098]** De acuerdo con ello, en el producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de la presente invención, la cantidad de mezcla de espesante es preferiblemente el 0,05% en peso o menor, y siendo más preferible que no contenga espesante.

**[0099]** En lo que sigue, los ejemplos de formulación de productos cosméticos en forma de emulsión de aceite en agua se enumeran como referencia, pero no están cubiertos por la presente invención, ya que las proteínas anfifáticas se utilizan como sustancias anfílicas en lugar de un micro gel anfifático.

15 Ejemplo formulación 1: Loción lechosa hidratante

**[0100]**

20	Proteína derivada del trigo (*1)	0,5	% en peso
	Aceite de silicona	10	
	Parafina líquida	20	
	Hectorita sintética (*4)	1	
	Fenoxietanol	0,3	
25	Glicerina dinamita	4	
	1,3-butilenglicol	5	
	Polietilenglicol	3	
	Agua	Equilibrio	

30 Ejemplo de formulación 2: loción lechosa de protección solar

**[0101]**

35	Proteína derivada de la cebada (*2)	0,5	% en peso
	Aceite de silicona volátil	10	
	Isononil isononato	4	
	Metoxicinamato de octilo	8	
	Butil metoxi dibenzoilmetano	4	
	Micro partículas hidrofobizadas de óxido de zinc	4	
40	Micro partículas de óxido de titanio	2	
	Boemita	0,5	
	Fenoxietanol	5	
	Dipropilenglicol	3	
	Agua	Equilibrio	

45 Ejemplo de formulación 3: Loción lechosa blanqueadora

**[0102]**

50	Caseína	0,5	% en peso
	Aceite de silicona	5	
	Etil 2-etilhexanoato	8	
	Oligómero $\alpha$ -olefina	10	
	Saponita sintética (Smecton SA)	1	
	Fenoxietanol	0,3	

## ES 2 704 061 T3

	Glicerina dinamita	4	
	Copolímero aleatorio POE / POP	4	
	Ácido tranexámico	3	
	Acido ascorbico	3	
5	Agua	Equilibrio	

Ejemplo de formulación 4: Crema hidratante

### [0103]

10	Proteína derivada del trigo (*1)	0,5	% en peso
	Escuarano	8	
	Aceite de jojoba	5	
	Tetra 2-etilhexanoato de pentaeritritol	8	
15	Vaselina	3	
	Aceite hidrogenado de palma	2	
	Sílice esférica	3	
	Fenoxietanol	0,3	
	Glicerina dinamita	4	
20	Copolímero aleatorio POE / POP	4	
	Monoesteroato de glicerilo POE (60)	0,1	
	Ácido cítrico	0,03	
	Citrato de sodio	0,07	
25	Agua	Equilibrio	

Ejemplo de formulación 5: Loción lechosa hidratante

### [0104]

30	Proteína derivada de soja	0,5	% en peso
	Isohexadecano	10	
	Palmitato de octilo	20	
	Mica fluorada	1	
	Fenoxietanol	0,3	
35	Glicerina dinamita	4	
	Eritritol	2	
	Polietilenglicol	3	
	Balance de agua		

**REIVINDICACIONES**

1. Producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua que comprende los siguientes componentes (a) a (d):
  - 5 a) una sustancia anfipática (a3), en donde (a3) es un micro gel que se obtiene, en la fase de dispersión, por polimerización de radicales de monómeros etilénicamente insaturados solubles en agua disueltos en la fase dispersada de la composición en donde un disolvente orgánico o aceite es el medio de dispersión siendo el agua la fase dispersa, y obteniéndose el micro gel por polimerización de radicales de dimetilacrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico o su sal en las condiciones en que dicho micro gel forma una micro-emulsión monofásica o una fina emulsión agua/aceite con un tensioactivo,
  - 10 b) partículas con un tamaño de partícula promedio menor de 500 nm,
  - c) un componente oleoso, y
  - d) un componente acuoso,
 caracterizado porque la cantidad de mezcla de un tensioactivo es menor del 0,5% en peso de la cantidad total del producto cosmético y porque una o más partículas con un tamaño de partícula promedio menor de 500 nm se
   
15 seleccionan de esmectitas o mica fluorada.
  
2. Producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el micro gel se obtiene mediante una relación de suministro entre dimetilacrilamida y ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico en el sistema de polimerización (relación molar) para copolimerización en el rango de
   
20 dimetilacrilamida:ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico = 0,5:9,5 a 5:0,5.
  
3. Producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el micro gel es auto-reticulado o reticulado usando un monómero de reticulación.
  
- 25 4. Producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua según la reivindicación 3, en el que la relación de mezcla del monómero de reticulación es preferiblemente de 0,0001 a 2,0% en moles del total de moles de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico o su sal y dialquilacrilamida.
  
- 30 5. Producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el peso molecular promedio en peso del micro gel es de 100.000 a 5.000.000 (equivalente a PEG, medido con el CPG).
  
- 35 6. Producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la cantidad de mezcla del componente (c) es del 5 al 70% en peso de la cantidad total del producto cosmético.
  
7. Producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación de masa de mezcla entre el componente (a) y el componente (b) es de 1:20 hasta 2:1.
  
- 40 8. Producto cosmético en forma de emulsión aceite en agua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la cantidad de mezcla de un espesante es el 0,05% en peso o menor de la cantidad total del producto cosmético.

#### REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

#### Documentos de patente citado en la descripción

- JP 2011169382 A [0001]
- JP 2001518111 A [0010]
- JP 2006239666 A [0010]
- JP 3549995 B [0010]
- JP 2009501701 A [0010]
- US 2011118382 A [0011]
- JP 2009234960 A [0012]
- WO 2011001633 A1 [0013]
- JP 2004043785 A [0026]
- JP 2001114641 A [0027]

#### 10 Bibliografía no de patentes citada en la descripción

- **B. BINKS.** *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100-102 [0014]