



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 336 653**

(51) Int. Cl.:
C08G 81/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02710976 .8**

(96) Fecha de presentación : **11.01.2002**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1355989**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2003**

(54) Título: **Emulsiones y composiciones espumantes que contienen un polímero que comprende unidades solubles en agua y unidades LCST, particularmente para aplicaciones cosméticas.**

(30) Prioridad: **15.01.2001 FR 01 00480**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.04.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.04.2010

(73) Titular/es: **L'ORÉAL S.A.**
14, rue Royale
75008 Paris Cédex, FR

(72) Inventor/es: **L'Alloret, Florence**

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

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

DESCRIPCIÓN

Emulsiones y composiciones espumantes que contienen un polímero que comprende unidades solubles en agua y unidades LCST, particularmente para aplicaciones.

Ámbito técnico

La presente invención se relaciona con una nueva utilización de polímeros que incluyen unidades hidrosolubles y unidades con LCST, en particular en emulsiones y composiciones espumantes, especialmente cosméticas.

Estado de la técnica anterior

Se describieron polímeros que llevaban unidades hidrosolubles y unidades con LCST en los documentos siguientes: D. HOURDET y col., Polymer, 1994, vol. 35, nº 12, páginas 2624 a 2630 [1]; F. L'ALLORET y col., Coll. Polym. Sci., 1995, vol. 273, nº 12, páginas 1163-1173, [2]; F. L'ALLORET y col., Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1997, vol. 52, nº 2, páginas 117-128 [3]; EP-A-0.583.814 [4] y EP-A-0.62 9.64 9 [5].

Como se describe en estos documentos, estos polímeros llevan unidades hidrosolubles y unidades con LCST que presentan en agua una temperatura crítica de desmezcla inferior. Así, estas unidades con LCST son unidades cuya solubilidad en agua se modifica más allá de una cierta temperatura. Se trata de unidades que presentan una temperatura de desmezcla por calentamiento (o punto de turbidez) que define su zona de solubilidad en agua. La temperatura de desmezcla mínima obtenida en función de la concentración de polímero se denomina "LCST" ("Lower Critical Solution Temperature"). Para cada concentración de polímero, se observa una temperatura de desmezcla por calentamiento; es superior a la LCST, que es el punto mínimo de la curva. Por debajo de esta temperatura, el polímero es soluble en agua y por encima de esta temperatura, el polímero pierde su solubilidad en agua.

Estos polímeros también presentan propiedades de gelificación del agua provocadas por un aumento de la temperatura. Se puede sacar provecho de estas propiedades con vistas a aplicaciones en el ámbito petrolífero, como se describe en los documentos [4] y [5].

WO-A-95/24430 [6] describe igualmente copolímeros que llevan unidades con LCST y unidades sensibles al pH, que presentan propiedades de gelificación con la temperatura. Estos copolímeros son utilizados para la liberación controlada de principios activos en el ámbito farmacéutico y en el ámbito cosmético, en forma de partículas sólidas o en formulaciones tales como líquidos, geles o pomadas. Los geles obtenidos con estos copolímeros son opacos y tienen una LCST, contrariamente a los polímeros de la invención, que llevan unidades LCST, pero cuyo comportamiento global no es de tipo LCST y que conducen a geles transparentes.

US-A-5.939.485 [7] y WO 97/00275 [8] describen sistemas poliméricos de gelificación reversible que incluyen un componente sensible capaz de agregarse en respuesta a un cambio en un estímulo exterior y un componente estructural. El estímulo exterior puede ser la temperatura. El componente sensible puede ser un copolímero de bloque, tal como un poloxámero, por ejemplo un Pluronic®, que se agrega a nivel microscópico más allá de una temperatura crítica que no corresponde a una LCST. También se puede utilizar como componente sensible un tensioactivo no iónico. Estos polímeros tienen propiedades de gelificación por calentamiento y pueden ser utilizados en el ámbito farmacéutico para la administración de medicamentos y en otros muchos ámbitos, incluyendo el ámbito de los cosméticos. El ejemplo 34 de WO 97/00275 [8] ilustra formulaciones cosméticas que incluyen el sistema poloxámero-derivado acrílico con adición de tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos.

En estas formulaciones, el componente sensible del sistema polimérico tiene un compartimento diferente del de unidades con LCST durante el calentamiento. Así, cuando se le calienta a aproximadamente 30-40°C, presenta una temperatura de micelización, es decir, una agregación a escala microscópica, y luego, cuando se le calienta más, una temperatura de LCST superior. Esta LCST corresponde a una agregación a escala macroscópica entre las macromoléculas. Se explica en WO-A-97/00275 [8], en las páginas 16 y 17, que la gelificación y la LCST son observadas a temperaturas que difieren en aproximadamente 70°C. Esto muestra que estos polímeros son diferentes de los de nuestra solicitud.

Se conocen también por el documento WO-A-98/48768 [9] composiciones cosméticas que utilizan un sistema polimérico de termogelificación reversible, consistente en ácido poliacrílico y un poloxámero. Este polímero es, pues, diferente de los polímeros de la invención.

WO-A-00/35961 [10] describe la preparación de polímeros que tienen propiedades de espesamiento con la temperatura por polimerización en emulsión y la utilización de estos polímeros en composiciones farmacéuticas y cosméticas. Estos polímeros pueden ser copolímeros con unidades hidrosolubles y unidades con LCST a base de óxido de alquileño. Se prevé añadir tensioactivos no iónicos a los polímeros para reforzar sus propiedades termoespesantes.

Así, se desprende de estos documentos que los polímeros que llevan unidades hidrosolubles y unidades con LCST tienen propiedades termogelificantes o termoespesantes.

Exposición de la invención

Según la invención, se ha descubierto que polímeros que incluyen unidades hidrosolubles y unidades con LCST, presentando las unidades con LCST en agua una temperatura de desmezcla de 5 a 40°C a una concentración en masa del 1% en agua, presentaban además la propiedad ventajosa de reducir la tensión superficial o la tensión interfacial del agua y de poder ser utilizados por ello para la fabricación de composiciones espumantes y de emulsiones.

La invención tiene también por objeto la utilización de un polímero que incluye unidades hidrosolubles y unidades con LCST, presentando las unidades con LCST en agua una temperatura de desmezcla de 5 a 40°C a una concentración en masa del 1% en agua, para reducir la tensión superficial o la tensión interfacial del agua.

Según una característica ventajosa de la invención, la reducción de la tensión superficial o de la tensión interfacial del agua es de al menos 15 mN/m para una concentración en masa de polímero en agua del 0,1% en la gama de temperatura que va de 5 a 80°C.

Por otro lado, este efecto de reducción de la tensión superficial o de la tensión interfacial del agua se ve reforzado cuando la temperatura se hace superior a la temperatura de desmezcla de las unidades con LCST. En este caso, la reducción de la tensión superficial o de la tensión interfacial del agua es de al menos 20 mN/m para una concentración en masa de polímero en agua del 0,1% cuando la temperatura es superior a la temperatura de desmezcla de las unidades con LCST a esta concentración.

Estas propiedades interfaciales de los polímeros que incluyen unidades hidrosolubles y unidades con LCST pueden ser aprovechadas para la fabricación de espumas o de emulsiones de aceite-en-agua o múltiples de agua-en-aceite-en-agua (Ag/Ac/Ag), sin tensioactivo o con un contenido muy bajo en tensioactivo.

Las espumas son dispersiones de burbujas de gas, en particular de aire, en una fase continua acuosa. En las composiciones cosméticas limpiadoras, la estabilización de estas burbujas queda asegurada por medio de tensioactivos cuya concentración en masa varía del 5% al 20%. Estas especies anfífilas de baja masa molar ($M < 2.000$ g/mol) presentan el inconveniente de tener un carácter relativamente agresivo frente a la piel.

Las emulsiones de aceite-en-agua (Ac/Ag) son dispersiones de glóbulos oleosos en una fase continua acuosa. La estabilización de las emulsiones cosméticas Ac/Ag o de las emulsiones múltiples Ag/Ac/Ag puede quedar asegurada por medio de especies anfífilas de diferentes naturalezas:

- los tensioactivos, que se caracterizan por su baja molar (< 2.000 g/mol);
- los gelificantes anfífilos de tipo microgel, tales como el Pemulen TR1 (Goodrich), y
- los derivados dimeticona copolíoles utilizados en presencia de aceite siliconado.

Cada uno de estos compuestos presenta límites de utilización:

- los tensioactivos poseen un carácter relativamente agresivo para la piel;
- los gelificantes anfífilos de tipo microgel son de número limitado y dan todos ellos lugar a texturas gelificadas del mismo tipo;
- los derivados dimeticona copolíoles son específicos para los aceites siliconados.

Por otra parte, la estabilidad de las emulsiones generalmente disminuye cuando aumenta la temperatura, lo que puede dar lugar a fenómenos de desfase durante el almacenamiento de las emulsiones debido a las variaciones de temperatura.

Es también interesante, para aplicaciones cosméticas, disponer de agentes:

- que permitan estabilizar espumas y emulsiones cosméticas, especialmente en un gran margen de temperatura (5°C-80°C);
- poco agresivos para la piel, y
- que puedan dar lugar a una gran gama de texturas, fluidas o espesas/gelificadas.

Según la invención, se vio que los polímeros que incluyen unidades hidrosolubles y unidades con LCST que presentan temperaturas de desmezcla apropiadas permitían obtener espumas y emulsiones sin tensioactivo o con un

ES 2 336 653 T3

contenido muy bajo del mismo, y por lo tanto poco agresivas para la piel, estables en la gama de temperatura de 5 a 80°C y que pueden dar lugar a una gran gama de texturas.

Además, la invención tiene también por objeto una composición espumante que consiste en una fase acuosa que contiene un polímero que tiene unidades hidrosolubles y unidades con LCST, presentando las unidades con LCST en agua una temperatura de desmezcla de 5 a 40°C a una concentración en masa del 1% en agua.

Se relaciona aún con una emulsión de aceite-en-agua consistente en una fase acuosa y una fase oleosa dispersa en la fase acuosa, en donde la fase acuosa contiene un polímero que tiene unidades hidrosolubles y unidades con LCST, presentando las unidades con LCST en agua una temperatura de desmezcla de 5 a 40°C a una concentración en masa del 1% en agua.

La invención se relaciona también con una emulsión de agua-en-aceite-en-agua consistente en una emulsión de agua-en-aceite dispersa en una fase acuosa externa, en donde la fase acuosa externa contiene un polímero que tiene unidades hidrosolubles y unidades con LCST, presentando las unidades con LCST en agua una temperatura de desmezcla de 5 a 40°C a una concentración en masa del 1% en agua.

Los polímeros utilizados en la invención pueden ser polímeros secuenciados (o de bloques) o polímeros injertados, que tienen, por una parte, unidades hidrosolubles y, por otra, unidades con LCST tales como las definidas anteriormente.

Los polímeros empleados en el marco de la invención pueden, pues, ser polímeros secuenciados, que tengan, por ejemplo, secuencias hidrosolubles alternando con secuencias con LCST.

Estos polímeros pueden también presentarse en forma de polímeros injertados cuyo esqueleto está formado por unidades hidrosolubles y es portador de injertos con LCST. Estos polímeros pueden igualmente presentarse en forma de polímeros injertados cuyo esqueleto está formado por unidades con LCST y es portador de injertos hidrosolubles.

Estas estructuras pueden estar parcialmente entrecruzadas.

Se precisa que, en el presente texto, los términos “unidad hidrosoluble” y “unidad con LCST” no incluyen los grupos que unen entre sí, por una parte, las unidades hidrosolubles y, por otra, las unidades con LCST, procediendo los grupos de unión de la reacción de los sitios reactivos portados, por una parte, por precursores de las unidades hidrosolubles y, por otra, por precursores de las unidades con LCST.

Las unidades hidrosolubles de estos polímeros son unidades solubles en agua a una temperatura de 5°C a 80°C, a razón de al menos 10 g/l, preferiblemente de al menos 20 g/l.

Sin embargo, se entiende igualmente por unidades hidrosolubles unidades que no poseen obligatoriamente la solubilidad antes mencionada, pero que, en solución acuosa al 1% en peso, a una temperatura de 5°C a 80°C, permiten obtener una solución macroscópicamente homogénea y transparente, es decir, que tiene un valor de transmitancia máxima de la luz, sea cual sea la longitud de onda comprendida entre 400 y 800 nm, a través de una muestra de 1 cm de espesor, de al menos el 85%, preferiblemente de al menos 90%.

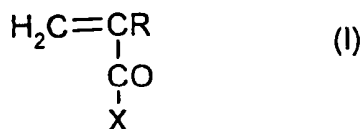
Estas unidades hidrosolubles no presentan temperatura de desmezcla por calentamiento de tipo LCST.

Estas unidades hidrosolubles pueden ser obtenidas por polimerización de radicales de monómeros vinílicos o por policondensación, o también pueden estar constituidas por polímeros naturales o naturales modificados existentes.

A modo de ejemplo, se pueden citar los monómeros siguientes, que son susceptibles de ser empleados para formar dichas unidades hidrosolubles, solos o en mezcla:

- el ácido (met)acrílico;

- los monómeros vinílicos de la fórmula (I) siguiente:



en la cual:

- R es seleccionado entre H, -CH₃, -C₂H₅ o -C₃H₇ y

ES 2 336 653 T3

- X es seleccionado entre:

- los óxidos de alquilo de tipo -OR', donde R' es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente substituido por al menos un átomo de halógeno (yodo, bromo, cloro o flúor); un grupo sulfónico (-SO₃-), sulfato (-SO₄-), fosfato (-PO₄H₂); hidroxí (-OH); amina primaria (-NH₂); amina secundaria (-NHR₁), terciaria (-NR₁R₂) o cuaternaria (-N⁺R₁R₂R₃), siendo R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 6 átomos de carbono, a condición de que la suma de los átomos de carbono de R' + R₁ + R₂ + R₃ no pase de 7; y
- los grupos -NH₂, -NHR₄ y -NR₄R₅, en los cuales R₄ y R₅ son independientemente el uno del otro radicales hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, de 1 a 6 átomos de carbono, a condición de que el número total de átomos de carbono de R₄ + R₅ no pase de 7, estando dichos R₄ y R₅ eventualmente substituidos por un átomo de halógeno (yodo, bromo, cloro o flúor); un grupo hidroxí (-OH); sulfónico (-SO₃-); sulfato (-SO₄-); fosfato (-PO₄H₂); amina primaria (-NH₂); amina secundaria (-NHR₁), terciaria (-NR₁R₂) y/o cuaternaria (-N⁺R₁R₂R₃), siendo R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 6 átomos de carbono, a condición de que la suma de los átomos de carbono de R₄ + R₅ + R₁ + R₂ + R₃ no pase de 7;
- el anhídrido maleico;
- el ácido itacónico;
- el alcohol vinílico de fórmula CH₂=CHOH;
- el acetato de vinilo de fórmula CH₂=CH-OCOCH₃;
- las N-vinillactamas, tales como la N-vinilpirrolidona, la N-vinilcaprolactama y la N-butirolactama;
- los éteres vinílicos de fórmula CH₂=CHOR₆, donde R₆ es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 6 carbonos;
- los derivados hidrosolubles del estireno, especialmente el sulfonato de estireno;
- el cloruro de dimetildialilamonio; y
- la vinilacetamida.

Entre los policondensados y los polímeros naturales o naturales modificados susceptibles de constituir todo o parte de las unidades hidrosolubles, se pueden citar:

- los poliuretanos hidrosolubles;
- la goma de xantano, especialmente la comercializada bajo las denominaciones Keltrol T y Keltrol SF por Kelco, o Rhodigel SM y Rhodigel 200 de Rhodia;
- los alginatos (Kelcosol de Monsanto) y sus derivados, tales como el alginato de propilenglicol (Kelcoloid LVF de Kelco);
- los derivados de celulosa y especialmente la carboximetilcelulosa (Aquasorb A500, Hercules), la hidroxipropilcelulosa, la hidroxietilcelulosa y la hidroxietilcelulosa cuaternizada;
- los galactomananos y sus derivados, tales como la goma Konjac, la goma de guar, el hidroxipropilguar, el hidroxipropilguar modificado por grupos metilcarboxilato de sodio (Jaguar XC97-1, Rhodia) y el cloruro de guar hidroxipropiltrimetilamonio.

También se puede citar la polietilenimina.

Preferentemente, las unidades hidrosolubles tienen una masa molar de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol cuando constituyen el esqueleto hidrosoluble de un polímero injertado.

Estas unidades hidrosolubles tienen preferentemente una masa molar de 500 g/mol a 100.000 g/mol cuando constituyen un bloque de un polímero de múltiples bloques o bien cuando constituyen los injertos de un polímero injertado o en peine.

ES 2 336 653 T3

Se pueden definir las unidades con LCST de los polímeros utilizados en la invención como unidades cuya solubilidad en agua se modifica más allá de una cierta temperatura. Se trata de unidades que presentan una temperatura de desmezcla por calentamiento (o punto de turbidez) que define su zona de solubilidad en agua. La temperatura de desmezcla mínima obtenida en función de la concentración de polímero se denomina "LCST" (Lower Critical Solution Temperature). Para cada concentración de polímero, se observa una temperatura de desmezcla por calentamiento; es superior a la LCST, que es el punto mínimo de la curva. Por debajo de esta temperatura, el polímero es soluble en agua; por encima de esta temperatura, el polímero pierde su solubilidad en agua.

Por soluble en agua a una temperatura T, se entiende que las unidades presentan una solubilidad a T de al menos 1 g/l, preferentemente de al menos 2 g/l.

Se puede realizar la medición de la LCST visualmente: se determina la temperatura a la cual aparece el punto de turbidez de la solución acuosa; este punto de turbidez se traduce en la opacificación de la solución, o pérdida de transparencia.

En general, una composición transparente tendrá un valor de transmitancia máxima de la luz, sea cual sea la longitud de onda comprendida entre 400 y 800 nm, a través de una muestra de 1 cm de espesor, de al menos un 85%, preferentemente de al menos un 90%.

La transmitancia puede ser medida poniendo una muestra de 1 cm de espesor en el rayo luminoso de un espectrofotómetro que trabaja en las longitudes de onda del espectro luminoso.

Las unidades con LCST de los polímeros utilizados en la invención pueden estar constituidas por uno o más de los polímeros siguientes:

- los poliéteres tales como el polióxido de etileno (POE), el polióxido de propileno (POP) y los copolímeros estadísticos de óxido de etileno (OE) y de óxido de propileno (OP);
- el polivinil metil éter;
- la poli-N-isopropilacrilamida y la poli-N-etilacrilamida, y
- la polivinilcaprolactama.

Preferentemente, las unidades con LCST están constituidas por polióxido de propileno (POP)_n, siendo n un número entero de 10 a 50, o de copolímeros estadísticos de óxido de etileno (OE) y de óxido de propileno (OP), representados por la fórmula:



donde m es un número entero de 1 a 40, preferentemente de 2 a 20, y n es un número entero de 10 a 60, preferentemente de 20 a 50.

Preferentemente, la masa molar de estas unidades con LCST es de 500 a 5.300 g/mol, especialmente de 1.500 a 4.000 g/mol.

Se constató que el reparto estadístico de las unidades de OE y OP se traduce en la existencia de una temperatura inferior crítica de desmezcla, más allá de la cual se observa una separación de fases macroscópica. Este comportamiento es diferente del de los copolímeros (OE)(OP) de bloques, que forman micelas más allá de una temperatura crítica llamada de micelización (agregación a escala microscópica).

Las unidades con LCST pueden proceder, por lo tanto, especialmente de copolímeros estadísticos de óxido de etileno y de óxido de propileno aminados, especialmente monoaminados, diaminados o triaminados. Entre las unidades con LCST comercialmente disponibles, se pueden citar los copolímeros vendidos bajo la denominación Jeffamine por HUNTSMAN, y especialmente la Jeffamine XTJ-507 (M-2005), la Jeffamine D-2000 y la Jeffamine XTJ-509 (o T-3000).

Las unidades con LCST proceder igualmente de copolímeros de OE/OP estadísticos con extremos OH, tales como los vendidos bajo la denominación Polyglycol P41 y B11 por Clariant.

Se pueden utilizar también en la invención como unidades con LCST los derivados poliméricos y copoliméricos N-substituidos de la acrilamida que tienen una LCST, así como la polivinilcaprolactama y los copolímeros de vinilcaprolactama.

A modo de ejemplos de derivados poliméricos N-substituidos de la acrilamida que tienen una LCST, se pueden citar la poli-N-isopropilacrilamida, la poli-N-etilacrilamida y los copolímeros de N-isopropilacrilamida (o de N-etila-

ES 2 336 653 T3

crilamida) y de un monómero vinílico que tiene la fórmula (I) dada anteriormente, o de un monómero seleccionado entre el anhídrido maleico, el ácido itacónico, la vinilpirrolidona, el estireno y sus derivados, el cloruro de dimetildialilamonio, la vinilacetamida, los éteres vinílicos y los derivados del acetato de vinilo.

- 5 La masa molar de estos polímeros es preferentemente de 1.000 g/mol a 500.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 50.000 g/mol.

La síntesis de estos polímeros puede ser realizada por polimerización de radicales con ayuda de un par de cebadores, tales como el clorhidrato de aminoetanotiol, en presencia de persulfato de potasio, con el fin de obtener unidades LCST con un extremo reactivo aminado.

A modo de ejemplos de copolímeros de vinilcaprolactama, se pueden citar los copolímeros de vinilcaprolactama y de un monómero vinílico que tiene la fórmula (I) dada anteriormente, o de un monómero seleccionado entre el anhídrido maleico, el ácido itacónico, la vinilpirrolidona, el estireno y sus derivados, el cloruro de dimetildialilamonio, la vinilacetamida, el alcohol vinílico, el acetato de vinilo, los éteres vinílicos y los derivados del acetato de vinilo.

La masa molar de estos polímeros o copolímeros de vinilcaprolactama es generalmente de 1.000 g/mol a 500.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 50.000 g/mol.

La síntesis de estos compuestos puede ser realizada por polimerización de radicales con ayuda de un par de cebadores, tales como el clorhidrato de aminoetanotiol, en presencia de persulfato de potasio, con el fin de obtener unidades LCST con un extremo reactivo aminado.

La proporción en masa de las unidades con LCST en el polímero final es preferentemente del 5% al 70%, especialmente del 20% al 65% y particularmente del 30% al 60% en peso con respecto al polímero final.

Como se ha definido anteriormente, la temperatura de desmezcla de dichas unidades con LCST es de 5°C a 40°C y preferentemente es de 10°C a 35°C, para una concentración en masa en agua del 1% en peso de dichas unidades con LCST.

Los polímeros empleados en el marco de la invención pueden ser fácilmente preparados por el experto en la materia en base a sus conocimientos generales, utilizando procedimientos de injertación, de copolimerización o de reacción de copulación.

Cuando el polímero final se presenta en forma de un polímero injertado, especialmente que presenta un esqueleto hidrosoluble con cadenas laterales con LCST, es posible prepararlo por injertación de las unidades con LCST que tienen al menos un extremo reactivo, especialmente aminado, sobre un polímero hidrosoluble que forma el esqueleto, que lleva como mínimo un 10% (en moles) de grupos reactivos, tales como funciones ácido carboxílico. Esta reacción puede ser efectuada en presencia de una carbodiimida, tal como la dicitohexilcarbodiimida o el clorhidrato de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida, en un solvente tal como la N-metilpirrolidona o el agua.

Otra posibilidad para preparar polímeros injertados consiste en copolimerizar, por ejemplo, un macromonómero con LCST (cadena con LCST antes descrita con un extremo vinílico) y un monómero vinílico hidrosoluble, tal como el ácido acrílico o los monómeros vinílicos que tienen la fórmula (I).

Cuando el polímero final se presenta en forma de un polímero de bloques, es posible prepararlo por copulación entre unidades hidrosolubles y unidades con LCST, teniendo estas unidades en cada extremo sitios reactivos complementarios.

En el caso de los procedimientos de injertación y de los procedimientos de copulación, los sitios reactivos de las unidades con LCST pueden ser funciones amina, especialmente monoamina, diamina o triamina, y funciones OH. En este caso, los sitios reactivos de las unidades hidrosolubles pueden ser funciones ácido carboxílico.

Como se ha visto con anterioridad, las composiciones espumantes de la invención llevan una fase acuosa que contiene un polímero que tiene unidades hidrosolubles y unidades con LCST, tal como se ha definido anteriormente. En general, la concentración en masa de polímero de la fase acuosa es igual o inferior al 5%, preferentemente del 0,01 al 5% y mejor del 0,02 al 4% del peso de la fase acuosa.

La fase acuosa puede incluir además un tensioactivo espumante en baja cantidad, por ejemplo en una concentración en masa igual o inferior al 5%, preferentemente igual o inferior al 4% en peso, con respecto al peso de fase acuosa.

Los tensioactivos espumantes utilizados pueden ser tensioactivos no iónicos, aniónicos, anfotéricos o zwitteriónicos. Preferentemente, el o los tensioactivos espumantes son seleccionados entre los tensioactivos no iónicos.

Como tensioactivos no iónicos, se pueden citar, por ejemplo, los alquilpoliglicósidos (APG), los ésteres de polioles y de ácidos grasos, los ésteres de polietilenglicoles y de ácido graso, los derivados de alcoholes grasos y de polioles (éteres) y los derivados oxialquilénados (oxietilenados y/u oxipropilenados) de estos compuestos. Se pueden

ES 2 336 653 T3

citar también los ésteres de maltosa, los alcoholes grasos poliglicerolados, los derivados de glucamina, como la 2-etilhexiloxycarbonil-N-metilglucamina, y sus mezclas.

Como alquilpoliglucósidos, se pueden citar, por ejemplo, el decilglucósido (alquil-C9/C11-poliglucósido (1.4)), como el producto comercializado bajo la denominación MYDOL 10 por la sociedad Kao Chemicals, el producto comercializado bajo la denominación PLANTAREN 2000 UP y PLANTACARE 2000 UP por la sociedad Henkel y el producto comercializado bajo la denominación ORAMIX NS 10 por la sociedad Seppic; el caprilil/capril-glucósido, como el producto comercializado bajo la denominación ORAMIX CG 110 por la Sociedad Seppic o bajo la denominación LU-TENSOL GD 70 por la Sociedad BASF; el laurilglucósido, como los productos comercializados bajo las denominaciones PLANTAREN 1200 N y PLANTACARE 1200 por la sociedad Henkel; y el cocoglucósido, como el producto comercializado bajo la denominación PLANTACARE 818/UP por la sociedad Henkel, y sus mezclas.

Los derivados de maltosa son, por ejemplo, los descritos en el documento EP-A-566.438 [11], tales como la Octanoil-6'-D-maltosa, o también la O-dodecanoil-6'-D-maltosa descrita en el documento FR-2.739.556 [12].

Entre los alcoholes grasos poliglicerolados, se pueden citar el dodecanodiol poliglicerolado (3,5 moles de glicerol), producto comercializado bajo la denominación CHIMEXANE NF por la sociedad Chimex.

Como tensioactivos aniónicos, se pueden utilizar, por ejemplo, los carboxilatos, los derivados de los aminoácidos, los alquilsulfatos, los alquil éter sulfatos, los sulfonatos, los isetonatos, los tauratos, los sulfosuccinatos, los alquilsulfoacetatos, los fosfatos y alquilfosfatos, los polipéptidos, los derivados aniónicos de alquilpoliglucósido, los jabones de ácidos grasos y sus mezclas.

Como carboxilatos, se pueden citar, por ejemplo, las sales alcalinas de N-acilaminoácidos; los amido éter carboxilatos (AEC), como el laurilamido éter carboxilato de sodio (3 OE) comercializado bajo la denominación AKYPO FOAM 30 por la sociedad Kao Chemicals; las sales de ácidos carboxílicos polioxietilenados, como el lauril éter carboxilato de sodio (C12-14-16 65/25/10) oxietilenado (6 OE) comercializado bajo la denominación AKYPO SOFT 45 NV por la sociedad Kao Chemicals; los ácidos grasos de aceite de oliva polioxietilenados y de carboximetilo, como el producto comercializado bajo la denominación OLIVEM 400 por la sociedad Biología E Tecnología; el tridecil éter carboxilato de sodio oxietilenado (6 OE) comercializado bajo la denominación NIKKOL ECTD-6NEX por la sociedad Nikkol; y el 2-(2-hidroxi)alquilo-xi)-acetato de sodio comercializado bajo la denominación BE-AULIGHT SHAA por la sociedad SANYO.

Los derivados de los aminoácidos pueden ser seleccionados, por ejemplo, entre los sarcosinatos y especialmente los acilsarcosinatos, como el lauroilsarcosinato de sodio comercializado bajo la denominación SARKOSYL NL 97 por la sociedad Ciba o comercializado bajo la denominación ORAMIX L 30 por la sociedad Seppic, el miristoilsarcosinato de sodio, comercializado bajo la denominación NIKKOL SARCOSINATE MN por la sociedad Nikkol, y el palmitoilsarcosinato de sodio, comercializado bajo la denominación NIKKOL SARCOSINATE PN por la sociedad Nikkol; los alaninatos, como el N-lauroil-N-metilamidopropionato de sodio comercializado bajo la denominación SODIUM NIKKOL ALANINATE LN 30 por la sociedad Nikkol o comercializado bajo la denominación ALANO-NE ALE por la sociedad Kawaken y la N-lauroil-N-metilalaninotrietanolamina, comercializada bajo la denominación ALANONE ALTA por la sociedad Kawaken; los N-acilglutamatos, como el monococoilglutamato de trietanolamina comercializado bajo la denominación ACYLGLUTAMATE CT-12 por la sociedad Ajinomoto, el lauroilglutamato de trietanolamina comercializado bajo la denominación ACYLGLUTAMATE LT-12 por la Sociedad Ajinomoto y el N-lauroil-L-glutamato monosódico comercializado bajo la denominación AMISOFT LS-11 por la sociedad Ajinomoto; los aspartatos, como la mezcla de N-lauroilaspartato de trietanolamina y de N-miristoilaspartato de trietanolamina, comercializada bajo la denominación ASPARACK LM-TS2 por la sociedad Mitsubishi; los citratos, y sus mezclas.

Como derivados de la glicina, se pueden citar el N-cocoilglicinato de sodio y el N-cocoilglicinato de potasio, como los productos comercializados bajo las denominaciones AMILITE GCS-12 y AMILITE GCK-12 por la sociedad Ajinomoto.

Como alquil éter sulfatos, se pueden citar, por ejemplo, el lauril éter sulfato de sodio (C12-14 70/30) (2,2 OE) comercializado bajo las denominaciones SIPON AOS 225 o TEXAPON N702 PATE por la sociedad Henkel, el lauril éter sulfato de amonio (C12-14 70/30) (3 OE) comercializado bajo la denominación SIPON LEA 370 por la sociedad Henkel y el alquil (C12-C14) éter (9 OE) sulfato de amonio comercializado bajo la denominación RHODAPEX AB/20 por la sociedad Rhodia Chimie.

Como sulfonatos, se pueden citar, por ejemplo, los alfa-olefinosulfonatos, como el alfa-olefinosulfonato de sodio (C14-16) comercializado bajo la denominación BIO-TERGE AS-40 por la sociedad Stepan, comercializado bajo las denominaciones WITCONATE AOS PROTEGE y SULFRAMINE AOS PH 12 por la sociedad Witco o comercializado bajo la denominación BIO-TERGE AS-40 CG por la sociedad Stepan y el olefinosulfonato de sodio secundario comercializado bajo la denominación HOSTAPUR SAS 30 por la sociedad Clariant; y los alquilarilsulfonatos lineales, como el xilenosulfonato de sodio comercializado bajo las denominaciones MANROSOL SXS30, MANROSOL SXS40 y MANROSOL SXS93 por la sociedad Manro.

Como isetonatos, se pueden citar los acilisetonatos, como el cocoilisetonato de sodio, tal como el producto comercializado bajo la denominación JORDAPON CI P por la sociedad Jordan.

ES 2 336 653 T3

Como tauratos, se pueden citar la sal de sodio de metiltaurato de aceite de palmito, comercializada bajo la denominación HOSTAPON CT PATE por la sociedad Clariant; los N-acil-N-metiltauratos, como el N-cocoil-N-metiltaurato de sodio, comercializado bajo la denominación HOSTAPON LT-SF por la sociedad Clariant o comercializado bajo la denominación NIKKOL CMT-30-T por la sociedad Nikkol, y el palmitoilmetiltaurato de sodio, comercializado bajo la denominación NIKKOL PMT por la sociedad Nikkol.

Como sulfosuccinatos, se pueden citar, por ejemplo, el monosulfosuccinato de alcohol laurílico (C12/C14 70/30) oxietilenado (3 OE) comercializado bajo las denominaciones SETACIN 103 SPECIAL y REWOPOL SB-FA 30 K 4 por la sociedad Witco, la sal disódica de un hemisulfosuccinato de alcoholes C12-C14 comercializada bajo la denominación SETACIN F SPECIAL PASTE por la sociedad Zschimmer Schwarz, el oleamidossulfosuccinato disódico oxietilenado (2 OE) comercializado bajo la denominación STANDAPOL SH 135 por la sociedad Henkel, el monosulfosuccinato de amida láurica oxietilenado (5 OE) comercializado bajo la denominación LEBON A-5000 por la sociedad Sanyo, la sal disódica de monosulfosuccinato de laurilcitrato oxietilenado (10 OE) comercializada bajo la denominación REWOPOL SB CS 50 por la sociedad Witco y el monosulfosuccinato de monoetanolamida ricinoleica comercializado bajo la denominación REWODERM S 1333 por la sociedad Witco.

Como fosfatos y alquilfosfatos, se pueden citar, por ejemplo, los monoalquilfosfatos y los dialquilfosfatos, tales como el monofosfato de laurilo comercializado bajo la denominación MAP 20 por la sociedad Kao Chemicals, la sal de potasio del ácido dodecilsulfónico, mezcla de mono- y diéster (diéster mayoritario), comercializada bajo la denominación CRAFTOL AP-31 por la sociedad Cognis, la mezcla de monoéster y de diéster de ácido octilsulfónico, comercializada bajo la denominación CRAFTOL AP-20 por la sociedad Cognis, la mezcla de monoéster y de diéster de ácido sulfónico y de 2-butiloctanol etoxilado (7 moles de OE), comercializada bajo la denominación ISOFOL 12 7 EO-PHOSPHATE ESTER por la sociedad Condea, la sal de potasio o de trietanolamina de monoalquil(C12-C13) fosfato, comercializada bajo las referencias ARLATONE MAP 230K-40 y ARLATONE MAP 230T-60 por la sociedad Uniqema, y el laurilfosfato de potasio, comercializado bajo la denominación DERMALCARE MAP XC-99/09 por la sociedad Rhodia Chimie.

Los polipéptidos son obtenidos, por ejemplo, por condensación de una cadena grasa sobre aminoácidos de cereales, y especialmente de trigo y de avena. Como polipéptidos, se pueden citar, por ejemplo, la sal de potasio de la lauroilproteína de trigo hidrolizada, comercializada bajo la denominación AMINOFOAM W OR por la sociedad Croda, la sal de trietanolamina de cocoilproteína de soja hidrolizada, comercializada bajo la denominación MAY-TEIN SY por la sociedad Maybrook, la sal de sodio de los lauroilaminoácidos de avena, comercializada bajo la denominación PROTEOL OAT por la sociedad Seppic, el hidrolizado de colágeno injertado sobre el ácido graso de copra, comercializado bajo la denominación GELIDERM 3000 por la sociedad Deutsche Gelatine, y las proteínas de soja aciladas por ácidos de copra hidrogenados, comercializadas bajo la denominación PROTEOL VS 22 por la sociedad Seppic.

Los derivados aniónicos de alquilpoliglucósidos pueden ser especialmente citratos, tartratos, sulfosuccinatos, carbonatos y éteres de glicerol obtenidos a partir de los alquilpoliglucósidos. Se pueden citar, por ejemplo, la sal de sodio de éster tartárico de cocoilpoliglucósido (1,4), comercializada bajo la denominación EUCAROL AGE-ET por la sociedad Cesalpinia, la sal disódica de éster sulfosuccínico de cocoilpoliglucósido (1,4), comercializada bajo la denominación ESSAI 512 MP por la sociedad Seppic, y la sal de sodio de éster cítrico de cocoilpoliglucósido (1,4), comercializada bajo la denominación EUCAROL AGE-EC® por la sociedad Cesalpinia. Otro derivado de holósido aniónico puede ser el dodecil-D-galactósido uronato de sodio, comercializado bajo la denominación DODECYL-D-GALACTOSIDE URONATE DE SODIUM por la sociedad SOLIANCE.

Los jabones de ácido graso que pueden ser utilizados como tensioactivos aniónicos son ácidos grasos de origen natural o sintético, salificados por una base mineral u orgánica. La cadena grasa puede llevar de 6 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 18 átomos de carbono. La base mineral u orgánica puede ser seleccionada entre los metales alcalinos o alcalinotérreos, los aminoácidos y los aminoalcoholes. Como sales, se pueden utilizar, por ejemplo, las sales de sodio, de potasio, de magnesio, de trietanolamina, de N-metilglucamina, de lisina y de arginina. Como jabones, se pueden citar, por ejemplo, las sales de potasio o de sodio de los ácidos láurico, mirístico, palmítico o esteárico (laurato, miristato, palmitato y estearato de potasio o de sodio) y sus mezclas.

Como tensioactivos anfotéricos y zwitteriónicos, se pueden utilizar, por ejemplo, las betaínas, las N-alquilamidobetaínas y sus derivados, los derivados de la glicina, las sultaínas, los alquilpoliaminocarboxilatos, los alquilamfoacetatos y sus mezclas.

Como betaínas, se pueden citar, por ejemplo, la cocobetaína, como el producto comercializado bajo la denominación DEHYTON AB-30 por la sociedad Henkel, la laurilbetaína, como el producto comercializado bajo la denominación GENAGEN KB por la sociedad Clariant, la laurilbetaína oxietilenada (10 OE), como el producto comercializado bajo la denominación LAURYLETHER(10 OE)BETAINE por la sociedad Shin Nihon Rica, y la estearilbetaína oxietilenada (10 OE), como el producto comercializado bajo la denominación STEARYLETHER (10 OE)BETAINE por la sociedad Shin Nihon Rica.

Entre las N-alquilamidobetaínas y sus derivados, se pueden citar, por ejemplo, la cocamidopropilbetaína comercializada bajo la denominación LEBON 2000 HG por la sociedad Sanyo o comercializada bajo la denominación EMPIGEN BB por la sociedad Albright & Wilson, y la lauramidopropilbetaína comercializada bajo la denominación REWOTERIC AMB12P por la sociedad Witco.

ES 2 336 653 T3

Como sultañas, se puede citar la cocoilamidopropilhidroxisulfobetaina comercializada bajo la denominación CROSULTAINE C-50 por la sociedad Croda.

5 Como alquilpoliaminocarboxilatos (APAC), se pueden citar el cocoilpoliaminocarboxilato de sodio, comercializado bajo la denominación AMPHOLAK 7 CX/C, y AMPHOLAK 7 CX por la sociedad Akzo Nobel, el estearilpoliamidocarboxilato de sodio, comercializado bajo la denominación AMPHOLAK 7 TX/C por la sociedad Akzo Nobel, y la carboximetiloleilpolipropilamina de sodio, comercializada bajo la denominación AMPHOLAK XO7/C por la sociedad Akzo Nobel.

10 Como alquilanofoacetatos, se pueden citar, por ejemplo, la N-cocoil-N-carboximetoxietil-N-carboximetil-etilendiamina N-disódica (nombre CTFA: disodium cocamphodiacetate), como el producto comercializado bajo la denominación MIRANOL C2M CONCENTRE NP por la sociedad Rhodia Chimie, y la N-cocoil-N-hidroxietil-N-carboximetil-etilendiamina N-sódica (nombre CTFA: sodium cocamphoacetate).

15 Entre estos tensioactivos, los que pueden presentarse en forma de polvo son, por ejemplo, el cocoilsetionato de sodio, el monosulfosuccinato de mono-etanolamida ricinoleica comercializado bajo la denominación REWODERM S 1333 por la sociedad Witco, el N-lauroil-L-glutamato monosódico (Amisoft LS-11) y el palmitoilmetilaurato de sodio comercializado bajo la denominación NIKKOL PMT por la sociedad Nikkol.

20 En el caso de las emulsiones de aceite-en-agua de la invención, la fase acuosa incluye un polímero que tiene unidades hidrosolubles y unidades con LCST, tal como se ha definido anteriormente, y la concentración en masa de polímero de la fase acuosa es inferior o igual al 5%, preferentemente del 0,01 al 5% y mejor del 0,02 al 4% en peso de fase acuosa.

25 La fase acuosa puede contener además un tensioactivo emulsionante adicional en muy baja cantidad, no sobrepasando el 1%.

30 Como tensioactivos emulsionantes, se pueden citar especialmente emulsionantes no iónicos, y por ejemplo los productos de adición de 1 a 200 moles de óxido de etileno u óxido de propileno sobre ésteres parciales de polioles de 2 a 16 átomos de carbono y de ácidos grasos de 12 a 22 átomos de carbono, como los ésteres de ácido graso y de polietilenglicol, tales como el estearato de PEG-10 0, el estearato de PEG-50 y el estearato de PEG-40; los ésteres de ácido graso y de poliol, tales como el estearato de glicerilo, el triestearato de sorbitán y los estearatos de sorbitán oxietilenados disponibles bajo las denominaciones comerciales Tween® 20 o Tween® 60, los ésteres de azúcares como el estearato de sacarosa, y sus mezclas.

35 En las composiciones espumantes y las emulsiones de la invención, la fase acuosa puede estar constituida por un medio fisiológicamente aceptable que permita una aplicación tópica y especialmente cosmética.

40 Se entiende en la presente solicitud por “medio fisiológicamente aceptable” un medio compatible con todas las materias queratínicas, tales como la piel, incluyendo en ella el cuero cabelludo, las uñas, las mucosas, los ojos y el cabello, o cualquier otra zona cutánea del cuerpo.

45 El medio fisiológicamente aceptable de las emulsiones y composiciones espumantes de la invención consiste en agua. La cantidad de agua puede ir del 20 al 99, 98% en peso y preferentemente del 40 al 95% en peso con respecto al peso total de la composición.

El agua utilizada puede ser, aparte del agua, un agua floral tal como el agua de aciano, un agua mineral tal como el agua de Vittel, el agua de LUCAS o el agua de la Roche Posay, y/o un agua termal.

50 El medio fisiológicamente aceptable puede contener, aparte del agua, uno o más solventes seleccionados entre los alcoholes inferiores de 1 a 8 átomos de carbono, tales como el etanol; los polioles, tales como la glicerina; los glicoles, como el butilenglicol, el isoprenoglicol, el propilenglicol y los polietilenglicoles tales como el PEG-8; el sorbitol; los azúcares, tales como la glucosa, la fructosa, la maltosa, la lactosa y la sacarosa; y sus mezclas. La cantidad de solvente(s) puede ir del 0,5 al 30% en peso y preferentemente del 5 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

La fase oleosa presente en las emulsiones y eventualmente presente en las composiciones espumantes puede estar constituida por todos los cuerpos grasos utilizados en el ámbito cosmético.

60 La fase oleosa lleva preferentemente al menos un aceite.

Como aceites utilizables en la composición de la invención, se pueden citar, por ejemplo:

- 65
- los aceites hidrocarbonados de origen animal, tales como el perhidroescualeno;
 - los aceites hidrocarbonados de origen vegetal, tales como los triglicéridos líquidos de ácidos grasos de 4 a 10 átomos de carbono, como los triglicéridos de los ácidos heptanoico u octanoico, o también, por ejemplo, los aceites de girasol, de maíz, de soja, de calabaza, de pepitas de uva, de sésamo, de avellana,

ES 2 336 653 T3

de albaricoque, de macadamia, de arará, de girasol, de ricino o de aguacate, los triglicéridos de los ácidos caprílico/cáprico, como los vendidos por la sociedad Stearineries Dubois o los vendidos bajo las denominaciones Miglyol 810, 812 y 818 por la sociedad Dynamit Nobel, el aceite de jojoba o el aceite de manteca de karité;

- los ésteres y los éteres de síntesis, especialmente de ácidos grasos, como los aceites de las fórmulas R^1COOR^2 y R^1OR^2 , donde R^1 representa el resto de un ácido graso de 8 a 29 átomos de carbono y R^2 representa una cadena hidrocarbonada, ramificada o no, que contiene de 3 a 30 átomos de carbono, como por ejemplo el aceite de Purcellin, el isononanoato de isononilo, el miristato de isopropilo, el palmitato de 2-etilhexilo, el estearato de 2-octildodecilo, el erucato de 2-octildodecilo, el isoestearato de isoestearilo; los ésteres hidroxilados, como el lactato de isoestearilo, el hidroxiestearato de octilo, el hidroxiestearato de octildodecilo, el malato de diisoestearilo, el citrato de triisocetilo y los heptanoatos, octanoatos y decanoatos de alcoholes grasos; los ésteres de poliol, como el dioctanoato de propilenglicol, el diheptanoato de neopentilglicol y el diisononanoato de dietilenglicol; y los ésteres del pentaeritritol, como el tetraisoestearato de pentaeritritol;
- los hidrocarburos lineales o ramificados, de origen mineral o sintético, tales como los aceites de parafina, volátiles o no, y sus derivados, la vaselina, los polidecenos y el poliisobuteno hidrogenado, tal como el aceite de parleam;
- aceites esenciales naturales o sintéticos, tales como, por ejemplo, los aceites de eucalipto, de lavandín, de lavanda, de vetiver, de Litsea cubeba, de limón, de sándalo, de romero, de camomila, de ajedrea, de nuez moscada, de canela, de hisopo, de alcaravea, de naranja, de geraniol, de enebro y de bergamota;
- los alcoholes grasos de 8 a 26 átomos de carbono, como el alcohol cetílico, el alcohol estearílico y sus mezcla (alcohol cetilestearílico), el octildodecanol, el 2-butiloctanol, el 2-hexildecanol, el 2-undecil-pentadecanol, el alcohol oleico o el alcohol linoleico;
- los aceites fluorados parcialmente hidrocarbonados y/o siliconados, como los descritos en el documento JP-A-2-2 95912;
- los aceites de silicona, como los polimetilsiloxanos (PDMS) volátiles o no de cadena siliconada lineal o cíclica, líquidos o pastosos a temperatura ambiente, especialmente los ciclopolidimetilsiloxanos (ciclodimeticonas), tales como el ciclohexasiloxano; los polidimetilsiloxanos que llevan grupos alquilo, alcoxi o fenilo, pendientes o en el extremo de la cadena siliconada, grupos de 2 a 24 átomos de carbono; y las siliconas feniladas, como las feniltrimeticonas, las fenildimeticonas, los feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, las difenildimeticonas, los difenilmetildifeniltrisiloxanos, los 2-feniletiltrimetilsiloxisilicatos y los polimetilfenilsiloxanos;
- y sus mezclas.

Se entiende por "aceite hidrocarbonado" en la lista de los aceites antes citados, todo aceite que lleve mayoritariamente átomos de carbono y de hidrógeno y eventualmente grupos éster, éter, fluorados, ácido carboxílico y/o alcohol.

Los otros cuerpos grasos que pueden estar presentes en la fase oleosa son, por ejemplo, los ácidos grasos de 8 a 30 átomos de carbono, como el ácido esteárico, el ácido láurico, el ácido palmítico y el ácido oleico; las ceras, como la lanolina, la cera de abejas, la cera de Carnauba o de Candelilla, las ceras de parafina o de lignito o las ceras microcristalinas, la ceresina o la ozocerita, las ceras sintéticas, como ceras de polietileno y las ceras de Fischer-Tropsch; las gomas, tales como las gomas de silicona (dimeticonol); las resinas de silicona, tales como la trifluorometilalquil (C_{1-4})dimeticona y la trifluoropropildimeticona; y los elastómeros de silicona, como los productos comercializados bajo las denominaciones "KSG" por la sociedad Shin-Etsu, bajo las denominaciones "Trefil", "BY29" o "EPSX" por la sociedad Dow Corning o bajo las denominaciones "Gransil" por la sociedad Grant Industries.

Estos cuerpos grasos pueden ser seleccionados de manera variada por el experto en la materia con el fin de preparar una composición que tenga las propiedades, por ejemplo de consistencia o de textura, deseadas.

Cuando está presente, la cantidad de fase oleosa puede ir, por ejemplo, del 0,01 al 50% en peso y preferentemente del 0,1 al 30% en peso con respecto al peso total de la composición.

Las emulsiones y composiciones espumantes de la invención pueden también contener adyuvantes habituales en los ámbitos cosmético y dermatológico, tales como cargas minerales u orgánicas, principios activos hidrofílicos o lipofílicos, conservantes, gelificantes, plastificantes, antioxidantes, perfumes, absorbentes de olor, filtros UV, sequestrantes (EDTA), ajustadores de pH ácidos o básicos o tampones y materias colorantes (pigmentos o colorantes o nácares). En el caso de las emulsiones, estos adyuvantes, según su naturaleza, pueden ser introducidos en la fase oleosa, en la fase acuosa y/o en las vesículas lipídicas. Las cantidades de estos diferentes aditivos son las clásicamente utilizadas en los ámbitos considerados, y por ejemplo del 0,01 al 20% del peso total de la composición. Bien entendido, el experto en la técnica velará por seleccionar el o los eventuales compuestos que se han de añadir a las composiciones espu-

ES 2 336 653 T3

mantas y emulsiones según la invención de forma tal que las propiedades ventajosas intrínsecamente ligadas a estas composiciones no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la adición contemplada.

Por cargas, hay que entender partículas incoloras o blancas, minerales o de síntesis, lamelares o no lamelares, destinadas a dar cuerpo o rigidez a la composición y/o suavidad, matidez y uniformidad al maquillaje. Como cargas, se pueden citar especialmente el talco, la mica, la sílice, el nitrato de boro, el oxocloruro de bismuto, el caolín, los polvos de Nylon, tales como el Nylon-12 (Orgasol, comercializado por la sociedad Atochem), los polvos de polietileno, el Teflón (polvos de polímeros de tetrafluoroetileno), los polvos de poliuretano, los polvos de poliestireno, los polvos de poliéster, el almidón eventualmente modificado, microesferas de copolímeros, tales como las comercializadas bajo las denominaciones Expancel por la sociedad Nobel Industrie, las microesponjas, como el Polytrap, comercializado por la sociedad Dow Corning, las microperlas de resina de silicona, tales como las comercializadas por la sociedad Toshiba bajo la denominación Tospearl, el carbonato de calcio precipitado, el carbonato y el hidrocarbonato de magnesio, el hidroxiapatito, las microesferas de sílice huecas (Silica Beads de la Sociedad Maprecos), las microcápsulas de vidrio o de cerámica, los jabones metálicos derivados de ácidos orgánicos carboxílicos 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 y sus mezclas.

Por pigmentos, hay que entender partículas blancas o coloreadas, minerales u orgánicas, insolubles en el medio, destinadas a colorear y/o a opacificar la composición. Pueden ser blancas o coloreadas, minerales y/u orgánicas, de tamaño usual o nanométrico. Se pueden citar, entre los pigmentos y los nanopigmentos minerales, los dióxidos de titanio, de zirconio o de cerio, así como los óxidos de zinc, de hierro o de cromo, los nanotitanios (nanopigmentos de dióxido de titanio), los nanozincs (nanopigmentos de óxido de zinc) o el azul férrico. Entre los pigmentos orgánicos, se pueden citar el negro de carbón y las lacas, como las sales de calcio, de bario, de aluminio o de zirconio, o colorantes ácidos tales como los colorantes halógeno-ácidos, azoicos o antraquinónicos.

Por nácares, hay que entender partículas irisadas que reflejan la luz. Entre los nácares contemplables, se pueden citar el nácar natural, la mica recubierta de óxido de titanio, de óxido de hierro, de pigmento natural o de oxocloruro de bismuto, así como la mica titanio coloreada.

En el caso de las emulsiones, se puede añadir, en particular, a éstas un agente gelificante con el fin de regular la textura de la emulsión y de acceder a una gran gama de texturas, que van de la leche a la crema.

Los gelificantes utilizables pueden ser gelificantes hidrofílicos. A modo de ejemplos de gelificantes hidrofílicos, se pueden citar, en particular, los polímeros carboxivinílicos (carbómero), los copolímeros acrílicos tales como los copolímeros de acrilatos/alquilacrilatos, las poliacrilamidas, los polisacáridos, las gomas naturales y las arcillas.

Las composiciones espumantes y emulsiones de la invención pueden presentarse especialmente en forma de una composición cosmética, de maquillaje, de limpieza o de cuidado, susceptible de ser aplicada sobre la piel, incluyendo en ella el cuero cabelludo, las uñas, el cabello, las pestañas, las cejas, los ojos, las mucosas y las semimucosas, y cualquier otra zona cutánea del cuerpo y de la cara.

Como producto de limpieza y/o de desmaquillaje de la piel (del cuerpo o de la cara), las composiciones espumantes según la invención pueden ser utilizadas de dos maneras:

- la primera utilización consiste en extender el gel en las manos, aplicarlo sobre la cara o sobre el cuerpo y masajearlo después en presencia de agua para desarrollar la espuma directamente sobre la cara o el cuerpo;
- la otra utilización posible de este tipo de producto consiste en desarrollar la espuma en las palmas de las manos antes de aplicarlo sobre la cara o el cuerpo.

Si la composición es lo suficientemente fluida, puede ser acondicionada en un frasco de spray de aire o aerosol autoespumante. Se administra entonces el producto en forma de espuma, que se aplica directamente sobre la piel o el cabello.

En todos los casos, la espuma es aclarada a continuación.

Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento cosmético de limpieza y/o de desmaquillaje de la piel, del cuero cabelludo y/o del cabello, caracterizado por aplicar la composición de la invención sobre la piel, sobre el cuero cabelludo y/o sobre el cabello en presencia de agua y por eliminar la espuma formada y los residuos de suciedad por aclarado con agua.

Las emulsiones según la invención pueden ser utilizadas en muchas aplicaciones cosméticas o dermatológicas, especialmente para el tratamiento, el cuidado y/o el maquillaje de la piel de la cara y/o del cuerpo, de las mucosas (labios), del cuero cabelludo y/o de las fibras queratinicas (cabello o pestañas), y/o para proteger la piel de los rayos U.V.

ES 2 336 653 T3

La presente invención tiene también por objeto la utilización cosmética de la emulsión cosmética antes definida para el tratamiento, el cuidado, la protección y/o el maquillaje de la piel de la cara y/o del cuerpo, de las mucosas, del cuero cabelludo y/o de las fibras queratínicas.

- 5 Otras características y ventajas de la invención aparecerán mejor a la lectura de la descripción que se da a continuación a título ilustrativo y no limitativo.

Descripción detallada de los modos de realización

- 10 Los ejemplos siguientes ilustran la utilización de polímeros que llevan unidades hidrosolubles y unidades con LCST para la realización de composiciones espumantes y de emulsiones.

- Los polímeros utilizados en estos ejemplos están constituidos por un esqueleto de ácido poliacrílico PAA) que lleva cadenas laterales o injertos constituidos por unidades con LCST. Se caracterizan por la masa molar del esqueleto hidrosoluble (ácido poliacrílico), la naturaleza química de las cadenas con LCST, su proporción en masa en el polímero y su masa molar.

En la tabla 1 se dan las características de los polímeros utilizados.

20 TABLA 1

25	Esqueleto hidrosoluble	Injertos (unidades con LCST)	Proporción: unidades con LCST en el polímero final (en peso)	Razón de injertación (% molar)
30				
35	Polímero 1	Ácido poli- acrílico; PM=450.000	(OE) ₆ (OP) ₃₉ estadístico Jeffamine M-2005; PM=2.600	51% 3,9%
40	Polímero 2	Ácido poli- acrílico; PM=550.000	Poli(N- isopropil- acrilamida) (pNIPAM) PM= 10.000	49% 0,9%
45	Polímero 3	Ácido po- li- acrílico; PM=750.000	(OE) ₆ (OP) ₃₉ estadístico Jeffamine M-2005; PM=2.600	45% 3,1%
50				
55				

- 60 Estos polímeros son preparados de la forma siguiente.

Preparación del polímero 1

- 65 En un reactor de 500 ml equipado con un refrigerante, se disuelven 3 gramos de ácido poliacrílico con una masa molar media de 450.000 g/mol (Aldrich) en 220 ml de N-metilpirrolidona con agitación a 60°C durante 12 horas.

ES 2 336 653 T3

Se disuelven 4,181 gramos de copolímero (OE)₆(OP)₃₉ estadístico monoaminado, con una masa molar de 2.600 g/mol y que tiene un punto de turbidez, a una concentración del 1% en peso en agua, de 16°C (Jeffamine M-2005 de Huntsman), en 50 ml de N-metilpirrolidona con agitación a 20°C y durante 15 minutos. Se añade la solución obtenida gota a gota al medio de reacción, que contiene el ácido poliacrílico, con agitación vigorosa a 60°C.

Se disuelven 2,158 gramos de dicitlohexilcarbodiimida en 30 ml de N-metilpirrolidona con agitación a 20°C durante 15 minutos. Se añade la solución obtenida gota a gota al medio de reacción, que contiene el ácido poliacrílico y el copolímero (OE)₆(OP)₃₉ estadístico monoaminado, con agitación vigorosa a 60°C. Se agita la mezcla final durante 12 horas a 60°C.

Se enfría la mezcla a 20°C y se pone luego en un refrigerador a 4°C durante 24 horas. Se eliminan los cristales de dicitlohexilurea formados por filtración del medio de reacción.

Se neutraliza entonces el polímero con 19 g de sosa al 35% (4 veces en exceso con respecto al número de moles de ácido acrílico), lo que da lugar a su precipitación. Después de 12 horas en reposo, se filtra el medio de reacción con objeto de recuperar el polímero precipitado. Se seca éste a vacío a 35°C durante 24 horas.

Se recuperan 13,55 gramos de sólido, que se disuelven en 2 litros de agua desionizada. Se ultrafiltra esta solución con un sistema de ultrafiltración Millipore que contiene una membrana cuyo umbral de corte se fija a 10.000 Daltons. Se liofiliza la solución así purificada con el fin de recoger el polímero en forma sólida.

Se obtienen 7,05 gramos de ácido poliacrílico (450.000 g/mol) injertado con un 3,9% (en moles) de copolímero (OE)₆(OP)₃₉ estadístico monoaminado.

La proporción en masa de las unidades con LCST en el polímero final es del 51%.

El polímero así obtenido presenta una solubilidad en agua a 20°C de al menos 10 g/l.

Preparación del polímero 2

El polímero 2 que lleva injertos de poli(N-isopropilacrilamida) (pNIPAM) es preparado por un procedimiento en 2 etapas:

1) *Síntesis de oligómeros pNIPAM portadores de un extremo reactivo aminado*

En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un refrigerante y una entrada de nitrógeno, se introducen 8 gramos de N-isopropilacrilamida y 80 ml de sulfóxido de dimetilo. Se calienta esta mezcla con agitación a 29°C con un baño María y se pone bajo burbujeo de nitrógeno. Después de 45 minutos, se añaden al medio de reacción 0,161 gramos de clorhidrato de aminoetanotiol previamente disueltos en 4 ml de sulfóxido de dimetilo. 5 minutos después, se añaden al medio de reacción 0,191 gramos de persulfato de potasio disueltos en 8 ml de sulfóxido de dimetilo. Se mantiene este medio de reacción en agitación y bajo una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas a 29°C.

Los oligómeros de poli(N-isopropilacrilamida) (pNIPAM) sintetizados son aislados por precipitación del medio de reacción en una mezcla de acetona (40% en volumen) y de hexano (60%).

2) *Injertación de los oligómeros de pNIPAM sobre ácido poliacrílico*

En un matraz de tres bocas de 250 ml equipado con un refrigerante, se disuelven en 100 ml de 1-metil-2-pirrolidona 3 gramos de ácido poliacrílico con una masa molar de 550.000 g/mol, con agitación a 60°C durante 12 horas. Se introducen gota a gota 3,757 gramos de oligómeros pNIPAM previamente disueltos en 25 ml de 1-metil-2-pirrolidona en el medio de reacción con agitación. 15 minutos después, se introducen gota a gota 0,776 gramos de dicitlohexilcarbodiimida previamente disueltos en 25 ml de 1-metil-2-pirrolidona en el medio de reacción con agitación vigorosa. Se mantiene el medio de reacción durante 12 horas a 60°C con agitación.

Se enfría entonces el medio de reacción a 20°C y se pone después en un refrigerador a 4°C durante 24 horas. Se eliminan entonces los cristales de dicitlohexilurea formados por filtración. Se neutraliza el polímero luego con 19 g de sosa al 35% (4 veces en exceso con respecto al número de moles de ácido acrílico), lo que da lugar a su precipitación. Tras 12 horas en reposo, se filtra el medio de reacción para recuperar el polímero precipitado. Se seca éste a vacío a 35°C durante 24 horas.

Se recuperan 10,2 gramos de sólido, que se disuelven en 2 litros de agua desionizada. Se ultrafiltra esta solución con un sistema de ultrafiltración Millipore que contiene una membrana cuyo umbral de corte se fija a 10.000 Daltons. Se liofiliza la solución así purificada para recoger el polímero en forma sólida.

Se obtienen 4,8 gramos de ácido poliacrílico (550.000 g/mol) injertado con un 0,9% (en moles) de poli (N-isopropilacrilamida).

La proporción en masa de las unidades con LCST en el polímero final es del 49%.

ES 2 336 653 T3

Preparación del polímero 3

En un reactor de 1 litro equipado con un refrigerante, se disuelven 1,51 gramos de ácido poliacrílico con una masa molar media de 750.000 g/mol (Aldrich) en 350 ml de agua desionizada con agitación a 20°C durante 12 horas. Se ajusta entonces el pH del medio de reacción a 8 con una solución de sosa 1M.

Se disuelven 1,60 gramos de copolímero (OE)₆(OP)₃₉ estadístico monoaminado (Jeffamine M-2005 de Huntsman) en 100 ml de agua desionizada con agitación a 5°C durante 30 minutos. Se añade la solución obtenida gota a gota al medio de reacción con agitación vigorosa.

Se disuelven 1,84 gramos de clorhidrato de 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimida en 50 ml de agua desionizada con agitación a 20°C durante 15 minutos. Se añade la solución obtenida gota a gota con agitación vigorosa al medio de reacción anterior, que se calienta entonces a 60°C durante 6 horas.

Se enfría el medio de reacción a 20°C y luego se concentra y se precipita en acetona. Se recupera el polímero en forma sólida por filtración y se lava con un exceso de acetona. Se tritura el polvo y se seca a vacío a 35°C.

Se obtienen 3,33 g de ácido poliacrílico (750.000 g/mol) injertado con un 3,1% (en moles) de copolímero (OE)₆(OP)₃₉ estadístico monoaminado (rendimiento 94%).

Se determinan las temperaturas de desmezcla de las unidades con LCST de los polímeros, o sea, de las unidades Jeffamine y de las unidades pNIPAM.

Se determinan estas temperaturas de desmezcla por espectroscopía UV visible midiendo, a una longitud de onda igual a 500 nm, la transmitancia de soluciones acuosas de estas unidades en función de la temperatura; la temperatura de desmezcla se identifica con la temperatura más allá de la cual la transmitancia se hace inferior en un 10% a su valor a 10°C. Los resultados obtenidos para diversas concentraciones en masa están reagrupados en la tabla 2 siguiente:

TABLA 2

Concentración en masa en solución acuosa (%)	(OE) ₆ (OP) ₃₉ estadístico Jeffamine M-2005; PM=2.600	Poli(N-isopropil-acrilamida) pNI-PAM PM=10.000
0,025	374°C	37°C
0,05	36°C	36°C
0,15	/	32°C
1	16°C	32°C

En los ejemplos anteriores, se realizaron las mediciones de viscosidad con ayuda de un reómetro Haake RS150 equipado con una geometría cónico/plana (35 mm, 2°) y con un baño termostatzado con el fin de controlar la temperatura a entre 5 y 80°C. Se efectuaron las mediciones en el modo de flujo, a una velocidad de cizallamiento impuesta igual a 10 s⁻¹, haciendo variar la temperatura de 20 a 40°C a una velocidad de 0,5°C/min.

Ejemplo 1

Actividad superficial de los polímeros 1 y 2 que llevan un esqueleto hidrosoluble e injertos constituidos por unidades con LCST

Se efectuaron las mediciones de tensiones superficiales (σ) con un tensiómetro de anillo (Tensiómetro K12 de Krüss), equipado con un baño termostatzado que permite ajustar la temperatura a entre 5°C y 80°C. Se prepararon las soluciones de polímeros por simple disolución con agitación de la cantidad adecuada de polímero en estado de polvo en agua, a temperatura ambiente, para obtener una concentración en masa de polímero del 0,05 o del 0,1%.

Se hicieron las mediciones a dos temperaturas:

- 15°C, valor inferior a la temperatura de desmezcla de los injertos con LCST (Polímeros 1 y 2) a concentraciones del 0,05 y del 0,1%;

ES 2 336 653 T3

- 38°C, valor superior a la temperatura de desmezcla de los injertos con LCST (Polímeros 1 y 2) a estas concentraciones.

Los resultados son dados en la tabla 3.

TABLA 3

	Agua	Polímero 1	Polímero 2	Esqueleto PAA	Injertos del Polímero 1	Injertos del Polímero 2
σ (agua) mN/m a 15°C	73,5	/	/	/	/	/
σ (agua) mN/m a 38°C	69,5	/	/	/	/	/
σ (0,05%) mN/m a 15 °C	/	45	44	55	41	35
σ (0,05%) mN/m a 38°C	/	36	38	51	No medi- ble por insoluble	No medi- ble por insoluble
σ (0,1%) mN/m a 15°C	/	45	42	/	/	/
σ (0,1%) mN/m a 38°C	/	35	36	/	/	/

Las concentraciones están dadas en porcentajes en masa.

Los resultados de la tabla 3 muestran que se obtiene una reducción importante de la tensión superficial del agua con los polímeros 1 y 2, siendo ésta aún más importante por encima de la temperatura de desmezcla.

Ejemplo 2

Fórmula espumante compuesta por el Polímero 3 a una concentración en masa del 0,3%, T = 25°C

Se prepara la espuma a partir de una solución acuosa del polímero 3 al 0,3% en masa (5 gramos de solución en pastilleros de 10 ml) sometida a agitación mediante un aparato DIAx 600 (Heidolph) durante 5 minutos a 8.000 RPM y luego durante 1 minuto a 13.500 RPM. El eje utilizado tiene un diámetro exterior de 10 mm (referencia 10F).

A título comparativo, se preparan espumas del mismo modo, pero utilizando únicamente a) el esqueleto hidrosoluble del polímero 3 en agua, a una concentración en masa del 0,15%, y b) los injertos con LCST en agua a una concentración en masa del 0,15%.

Se sigue la evolución del aspecto macroscópico de las espumas así obtenidas en el tiempo; el poder espumante es tanto mayor cuanto más importante es la altura de espuma en el recipiente.

En el caso del polímero 3 a una concentración en masa del 0,3%, se obtiene una espuma importante que no evoluciona prácticamente después de 1 hora; se desestabiliza ligeramente al cabo de 3 días.

En el caso del esqueleto hidrosoluble del polímero 3, a una concentración en masa del 0,15%, la producción de espuma es muy pobre, la espuma se desestabiliza al cabo de 30 minutos y desaparece por completo al cabo de 3

ES 2 336 653 T3

días. En el caso de los injertos del polímero 3 a una concentración en masa del 0,15%, se obtiene una espuma que desaparece por completo al cabo de 15 minutos.

- 5 Así, el polímero 3 presenta propiedades espumantes superiores a las del esqueleto hidrosoluble, así como a las de los injertos con LCST. Al tener las soluciones acuosas de Polímero 3 (al 0,3%) y de esqueleto de PAA (al 0,15%) la misma viscosidad ($\approx 0,5$ Pa.s para una velocidad de cizallamiento de 10 s^{-1}), la mejor estabilidad de la espuma obtenida con el Polímero 3 con respecto a la que contiene el esqueleto hidrosoluble no se debe a un efecto de espesamiento.

10 Ejemplo 3

Fórmula espumante compuesta por Polímero 2 a una concentración en masa del 0,1%, $T = 15^\circ\text{C}$ y 38°C

- 15 Se preparan espumas a partir de una solución acuosa del polímero 2 al 0,1% en masa (5 gramos de solución en pastilleros de 10 ml) sometida a agitación con un aparato DIAx 600 (Heidolph) durante 5 minutos a 8.000 RPM y luego durante 1 minuto a 13.500 RPM. El eje utilizado tiene un diámetro exterior de 10 mm (referencia 10F).

- 20 Se preparan del mismo modo espumas a partir de una solución acuosa que contiene un 0,15% en masa del esqueleto hidrosoluble del polímero 2 y de una solución acuosa de los injertos con LCST del polímero 2, a una concentración en masa del 0,15%.

- 25 Se sigue en el tiempo la evolución del aspecto macroscópico de las espumas así obtenidas, a una temperatura de 15°C y de 38°C en el caso del polímero 2 y a una temperatura de 25°C en el caso del esqueleto hidrosoluble y de los injertos con LCST.

- 30 En el caso del polímero 2, se obtiene a 15°C una espuma importante, pero la altura de espuma disminuye al cabo de 30 minutos (50% de espuma menos) y desaparece al cabo de 2 horas. A 38°C , se obtiene igualmente una espuma importante que persiste 2 horas después (queda un 40% de espuma) y que está siempre parcialmente presente después de 22 horas (aún queda un 25% de espuma).

- 35 En el caso del esqueleto hidrosoluble del polímero 2, se obtiene una altura muy escasa de espuma a 25°C y la espuma desaparece al cabo de 5 minutos. En el caso de los injertos con LCST, se obtiene una espuma importante a 25°C , que se desestabiliza instantáneamente (80% de espuma y 20% de líquido), luego de forma importante al cabo de 30 minutos (sólo queda un 15% de espuma) y llega a desaparecer después de 2 horas.

- 40 Así, el polímero 2 presenta propiedades espumantes superiores a las del esqueleto hidrosoluble y de los injertos con LCST. Se observa este poder espumante en una gran gama de temperaturas y mejora cuando la temperatura se hace superior a la temperatura de desmezcla de las cadenas con LCST, que es de 36°C , a una concentración en masa del 0,15%. Este mejoramiento del poder espumante del polímero 2 de 15°C a 38°C no está ligado a un efecto de gelificación con la temperatura, puesto que las viscosidades del polímero 2 en solución acuosa al 0,1% son las siguientes:

- viscosidad a 15°C (10 s^{-1}): 0,007 Pa.s;
- 45 - viscosidad a 38°C (10 s^{-1}): 0,005 Pa.s.

Ejemplo 4

- 50 *Actividad interfacial agua/aceite de los polímeros 1 y 2 que tienen un esqueleto hidrosoluble e injertos con LCST*

- 55 Se efectúan las mediciones de tensiones interfaciales (σ) con un tensiómetro de perfil de gota (Tensiómetro G10 de Krüss), equipado con un baño termostatzado que permite ajustar la temperatura a entre 5°C y 80°C . Se prepararon las soluciones de polímeros por simple disolución con agitación de la cantidad adecuada de polímero en estado de polvo en agua a temperatura ambiente para obtener concentraciones en masa en polímero del 0,05% o del 0,1%. Se efectuaron las mediciones en una interfaz agua/aceite de Parleam a dos temperaturas:

- 15°C , valor inferior a la temperatura de desmezcla de los injertos con LCST (Polímeros 1 y 2),
- 60 - 38°C , valor superior a la temperatura de desmezcla de los injertos con LCST (Polímeros 1 y 2).

ES 2 336 653 T3

En la tabla 4 se dan los resultados.

TABLA 4

	Agua	Polímero 1	Polímero 2	Esqueleto PAA	Injertos del Polímero 1	Injertos del Polímero 2
σ (agua) mN/m a 15°C	40	/	/	/	/	/
σ (agua) mN/m a 38°C	39	/	/	/	/	/
σ (0,05%) mN/m a 15 °C	/	/	/	39	9	8
σ (0,05%) mN/m a 38°C	/	/	/	38	No medi- ble por insoluble	No medi- ble por insoluble
σ (0,1%) mN/m a 15°C	/	15	8	/	/	/
σ (0,1%) mN/m a 38°C	/	10	15	/	/	/

Se dan las concentraciones en porcentajes en masa en la fase acuosa.

Los resultados de la tabla 4 muestran que la tensión interfacial del agua en presencia de los polímeros 1 y 2 se reduce en 25 ó 22 mN/m a 15°C y de 29 a 24 mN/m a 38°C en el caso de las soluciones de los polímeros 1 y 2 al 0,1% en masa.

Ejemplo 5

Emulsión que contiene el Polímero 3 a una concentración en masa en la fase acuosa del 0,3%, T = 25°C

Se prepara la emulsión a partir de una solución acuosa del polímero 3 al 0,3% en masa (4,8 g) y de aceite de Parleam (1,2 g) y se somete la mezcla a agitación con un aparato DIAX 600 (Heidolph) durante 5 minutos a 8.000 RPM y luego durante 1 minuto a 13.500 RPM. El eje utilizado tiene un diámetro exterior de 10 mm. (referencia F10). Se realiza la emulsión en pastilleros de 10 ml de volumen. Se fijó la fracción de masa de aceite de Parleam al 20%.

Se preparan del mismo modo emulsiones a partir de una solución acuosa del esqueleto hidrosoluble del polímero 3 a una concentración en masa del 0,15% y de una solución acuosa de los injertos con LCST del polímero 3 a una concentración en masa del 0,15%.

Se sigue la evolución del aspecto macroscópico de las emulsiones en el tiempo; el poder emulsionante es tanto mayor cuanto más importante es la altura de la fase emulsionada.

En el caso del polímero 3 al 0,3% en masa, a 25°C, el conjunto de la composición se emulsiona y permanece estable durante 64 días. En el caso del esqueleto hidrosoluble del polímero 3 al 0,15% en masa, se obtiene una buena altura de emulsión, pero ésta disminuye después de 64 días.

En el caso de los injertos con LCST del polímero 3, se obtiene una altura de emulsión menor y la emulsión desaparece al cabo de 52 horas.

ES 2 336 653 T3

Así, el polímero 3 presenta propiedades emulsionantes superiores a las del esqueleto hidrosoluble y a las de los injertos con LCST. Al tener las soluciones acuosas de Polímero 3 (al 0,3%) y de esqueleto de PAA (al 0,15%) la misma viscosidad ($\approx 0,5$ Pa.s para una velocidad de cizallamiento de 10 s^{-1}), la mejor estabilidad de la emulsión obtenida con el polímero 3 con respecto a la que contiene el esqueleto hidrosoluble no se debe a un efecto de espesamiento.

Ejemplo 6

Emulsiones que contienen el Polímero 2 a una concentración en la fase acuosa del 0,3% (en masa), $T = 15^\circ\text{C}$ y 38°C

Se preparan las emulsiones a partir de una solución acuosa del polímero 3 al 0,3% en masa (4,8 g) y de aceite de Parleam (1,2 g); se somete la mezcla a agitación con un aparato DIAX 600 (Heidolph) durante 5 minutos a 8.000 RPM y luego durante 1 minuto a 13.500 RPM. El eje utilizado tiene un diámetro exterior de 10 mm (Referencia 10F). Se realiza la emulsión en pastilleros de 10 ml de volumen. Se fijó la fracción de masa de aceite de Parleam al 20%.

Se sigue la evolución del aspecto macroscópico de las emulsiones en el tiempo; el poder emulsionante es tanto mayor cuanto más importante es la altura de la fase emulsionada.

A 15°C , el conjunto del volumen es inicialmente emulsionado para el polímero 2 y la altura de la fase emulsionada desaparece en la mitad tras 63 días.

A 38°C , la emulsión obtenida con el polímero 2 es también muy importante y permanece estable durante 63 días.

Así, el polímero 2 presenta propiedades de emulsión en una gran gama de temperaturas y su poder emulsionante mejora cuando la temperatura se hace superior a la temperatura de desmezcla de las cadenas con LCST (32°C para una concentración del 0,3%). Este mejoramiento no está ligado a un efecto de gelificación con la temperatura, puesto que las viscosidades del polímero 2 en solución acuosa al 0,3% son las siguientes:

- viscosidad a 15°C (10 s^{-1}): 0,12 Pa.s,
- viscosidad a 38°C (10 s^{-1}): 0,12 Pa.s.

Se describen a continuación ejemplos de composiciones cosméticas en forma de espuma o de emulsión.

Ejemplo 7

Composición espumante fluida [0182]

Glicerina	5% en peso
Polímero 3	0,3% en peso
Conservante	0,4% en peso
Etilendiaminotetraacetato de sodio	0,2% en peso
Agua desmineralizada	94,1% en peso

Esta composición espumante es obtenida por disolución del polímero 3 en forma de polvo en agua desmineralizada con agitación a temperatura ambiente durante 3 horas; se introducen entonces los otros constituyentes en esta solución y se mantiene la agitación 30 minutos.

La fórmula obtenida es una composición espumante fluida que puede ser utilizada de 5°C a 60°C .

Ejemplo 8

Leche para el cuerpo

Esta leche contiene una fase oleosa y una fase acuosa que tienen las composiciones siguientes:

Fase oleosa

Aceite de Parleam	9% en peso de la leche
Ciclodimetilsiloxano	6% en peso de la leche

ES 2 336 653 T3

Fase acuosa

	Polímero 3	0,3% en peso de la leche
5	Conservante	0,2% en peso de la leche
	Agua desmineralizada	84,5% en peso de la leche

10 La fase acuosa es obtenida por disolución del Polímero 3 en forma de polvo en agua desmineralizada y el conservante con agitación durante 3 horas. Se introduce entonces la fase oleosa lentamente en la fase acuosa con agitación mediante una mezcladora de tipo Moritz a una velocidad de 4.000 RPM durante 20 minutos.

15 La fórmula obtenida es una emulsión que tiene una bella textura fluida y acuosa.

Referencias

[1] D. **HOURET** y col., *Polymer*, 1994, vol. 35, nº 12, páginas 2624-2630;

20 [2] F. **L'ALLORET** y col., *Coll. Polym. Sci.*, 1995, vol. 273, nº 12, páginas 1163-1173,;

[3] F. **L'ALLORET**, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 1997, vol. 52, nº 2, páginas 117-128;

[4] EP-A-0.583.814;

25 [5] EP-A-0.629.649;

[6] WO-A-95/24430;

30 [7] US-A-5.939.485;

[8] WO-A-97/00275;

[9] WO-A-98/48768;

35 [10] WO-A-00/35961;

[11] EP-A-5 6 6.438;

40 [12] FR-A-2.739.556.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un polímero que tiene unidades hidrosolubles y unidades con una "Lower Critical Solution Temperature" (LCST), presentando las unidades con LCST en agua una temperatura de desmezcla de 5 a 40°C a una concentración en masa del 1% en agua, para reducir la tensión superficial o la tensión interfacial del agua.

2. Utilización según la reivindicación 1, donde la reducción de la tensión superficial o de la tensión interfacial del agua es de al menos 15 mN/m para una concentración en masa de polímero en agua del 0,1% en la gama de temperatura de 5 a 80°C.

3. Utilización según la reivindicación 1, donde la reducción de la tensión superficial o de la tensión interfacial del agua es de al menos 20 mN/m para una concentración en masa de polímero en agua del 0,1% cuando la temperatura es superior a la temperatura de desmezcla de las unidades con LCST a esta concentración.

4. Utilización de un polímero que tiene unidades hidrosolubles y unidades con LCST, presentando las unidades con LCST en agua una temperatura de desmezcla de 5 a 40°C a una concentración en masa del 1% en agua, para fabricar una espuma.

5. Utilización de un polímero que tiene unidades hidrosolubles y unidades con LCST, presentando las unidades con LCST en agua una temperatura de desmezcla de 5 a 40°C a una concentración en masa del 1% en agua, para fabricar una espuma que contiene además un tensioactivo espumante a una concentración en masa igual o inferior al 5%.

6. Utilización de un polímero que tiene unidades hidrosolubles y unidades con LCST, presentando las unidades con LCST en agua una temperatura de desmezcla de 5 a 40°C a una concentración en masa del 1% en agua, para fabricar una emulsión sin tensioactivo emulsionante adicional o que contiene un tensioactivo emulsionante adicional a una concentración en masa igual o inferior al 1%.

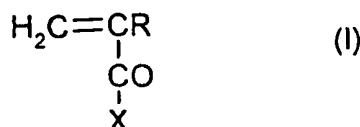
7. Composición espumante que incluye una fase acuosa que contiene un polímero que tiene unidades hidrosolubles y unidades con LCST, presentando las unidades con LCST en agua una temperatura de desmezcla de 5 a 40°C a una concentración en masa del 1% en agua.

8. Composición espumante según la reivindicación 7, donde el polímero se presenta en forma de un polímero secuenciado (o de bloques) que tiene unidades hidrosolubles que alternan con unidades con LCST, o en forma de un polímero injertado cuyo esqueleto está formado por unidades hidrosolubles y es portador de injertos constituidos por unidades con LCST, pudiendo esta estructura estar parcialmente entrecruzada, o también en forma de un polímero injertado cuyo esqueleto está formado por unidades con LCST y es portador de injertos constituidos por unidades hidrosolubles, pudiendo esta estructura estar parcialmente entrecruzada.

9. Composición espumante según una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, donde las unidades hidrosolubles son obtenidas por polimerización de radicales de al menos un monómero seleccionado entre:

- el ácido (met)acrílico;

- los monómeros vinílicos de la fórmula (I) siguiente:



en la cual:

- R es seleccionado entre H, -CH₃, -C₂H₅ o -C₃H₇ y

- X es seleccionado entre:

- los óxidos de alquilo de tipo -OR', donde R' es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente substituido por al menos un átomo de halógeno (yodo, bromo, cloro o flúor); un grupo sulfónico (-SO₃-), sulfato (-SO₄-), fosfato (-PO₄H₂); hidroxilo (-OH); amina primaria (-NH₂); amina secundaria (-NHR₁), terciaria (-NR₁R₂) o cuaternaria (-N⁺R₁R₂R₃), siendo R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 6 átomos de carbono, a condición de que la suma de los átomos de carbono de R' + R₁ + R₂ + R₃ no pase de 7; y

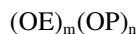
ES 2 336 653 T3

- los grupos -NH_2 , -NHR_4 y $\text{-NR}_4\text{R}_5$, en los cuales R_4 y R_5 son independientemente el uno del otro radicales hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, de 1 a 6 átomos de carbono, a condición de que el número total de átomos de carbono de $\text{R}_4 + \text{R}_5$ no pase de 7, estando dichos R_4 y R_5 eventualmente substituidos por un átomo de halógeno (yodo, bromo, cloro o flúor); un grupo hidroxilo (-OH); sulfónico (-SO_3^-); sulfato (-SO_4^-); fosfato ($\text{-PO}_4\text{H}_2$); amina primaria (-NH_2); amina secundaria (-NHR_1), terciaria ($\text{-NR}_1\text{R}_2$) y/o cuaternaria ($\text{-N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3$), siendo R_1 , R_2 y R_3 , independientemente unos de otros, un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 6 átomos de carbono, a condición de que la suma de los átomos de carbono de $\text{R}_4 + \text{R}_5 + \text{R}_1 + \text{R}_2 + \text{R}_3$ no pase de 7;
 - el anhídrido maleico;
 - el ácido itacónico;
 - el alcohol vinílico de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHOH}$;
 - el acetato de vinilo de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH-OCOCH}_3$;
 - las N-vinillactamas, tales como la N-vinilpirrolidona, la N-vinilcaprolactama y la N-butirolactama;
 - los éteres vinílicos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHOR}_6$, donde R_6 es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 6 carbonos;
 - los derivados hidrosolubles del estireno, especialmente el sulfonato de estireno;
 - el cloruro de dimetildialilamonio; y
 - la vinilacetamida.
10. Composición espumante según una cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, donde las unidades hidrosolubles están constituidas en todo o en parte por uno o más de los componentes siguientes:
- los poliuretanos hidrosolubles;
 - la goma de xantano;
 - los alginatos y sus derivados, tales como el alginato de propilenglicol;
 - los derivados de celulosa y especialmente la carboximetilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la hidroxietilcelulosa y la hidroxietilcelulosa cuaternizada;
 - los galactomananos y sus derivados, tales como la goma Konjac, la goma de guar, el hidroxipropilguar, el hidroxipropilguar modificado por grupos metilcarboxilato de sodio y el cloruro de guar hidroxipropiltrimetilamonio, y
 - la polietilenimina.
11. Composición espumante según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde las unidades hidrosolubles tienen una masa molar de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol cuando constituyen el esqueleto hidrosoluble de un polímero injertado, o una masa molar de 500 g/mol a 100.000 g/mol cuando constituyen un bloque de un polímero de múltiples bloques o cuando constituyen los injertos de un polímero injertado.
12. Composición espumante según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, donde las unidades con LCST están constituidas por uno o más de los polímeros siguientes:
- los poliéteres tales como el polióxido de etileno (POE), el polióxido de propileno (POP) y los copolímeros estadísticos de óxido de etileno (OE) y de óxido de propileno (OP);
 - los polivinil metil éteres;
 - los derivados poliméricos N-substituidos de la acrilamida, tales como la poli-N-isopropilacrilamida, la poli-N-etilacrilamida y los copolímeros de N-isopropilacrilamida o de N-etilacrilamida y de un monómero vinílico que responde a la fórmula (I) dada en la reivindicación 9, o de un monómero seleccionado entre el anhídrido maleico, el ácido itacónico, la vinilpirrolidona, el estireno y sus derivados, el cloruro de dimetildialilamonio, la vinilacetamida, los éteres vinílicos y los derivados del acetato de vinilo; y

ES 2 336 653 T3

- la polivinilcaprolactama y los copolímeros de vinilcaprolactama y de un monómero vinílico que responde a la fórmula (I) dada en la reivindicación 9, o de un monómero seleccionado entre el anhídrido maleico, el ácido itacónico, la vinilpirrolidona, el estireno y sus derivados, el cloruro de dimetildialilamonio, la vinilacetamida, los éteres vinílicos y los derivados del acetato de vinilo.

13. Composición espumante según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, donde las unidades con LCST están constituidas por polióxidos de propileno de fórmula $(POP)_n$, siendo n un número entero de 10 a 50, o copolímeros estadísticos de óxido de etileno (OE) y de óxido de propileno (OP), representados por la fórmula:



donde m es un número entero de 1 a 40, preferentemente de 2 a 20, y n es un número entero de 10 a 60, preferentemente de 20 a 50.

14. Composición espumante según la reivindicación 13, donde la masa molar de las unidades con LCST es de 500 a 5.300 g/mol, preferentemente de 1.500 a 4.000 g/mol.

15. Composición espumante según la reivindicación 12, donde las unidades con LCST están constituidas por poli-N-isopropilamida o poli-N-etilacrilamida o un copolímero de N-isopropilacrilamida o de N-etilacrilamida y de un monómero que responde a la fórmula (I) dada en la reivindicación 9, o de un monómero seleccionado entre el anhídrido maleico, el ácido itacónico, la vinilpirrolidona, el estireno y sus derivados, el cloruro de dimetildialilamonio, la vinilacetamida, el alcohol vinílico, el acetato de vinilo, los éteres vinílicos y los derivados del acetato de vinilo.

16. Composición espumante según la reivindicación 15, donde la masa molar de las unidades con LCST es de 1.000 g/mol a 500.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 50.000 g/mol.

17. Composición espumante según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, donde las unidades con LCST están constituidas por una polivinilcaprolactama o un copolímero de vinilcaprolactama y de un monómero vinílico que responde a la fórmula (I) dada en la reivindicación 9, o de un monómero seleccionado entre el anhídrido maleico, el ácido itacónico, la vinilpirrolidona, el estireno y sus derivados, el cloruro de dimetildialilamonio, la vinilacetamida, el alcohol vinílico, el acetato de vinilo, los éteres vinílicos y los derivados del acetato de vinilo.

18. Composición espumante según la reivindicación 17, donde la masa molar de las unidades con LCST es de 1.000 a 500.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 50.000 g/mol.

19. Composición espumante según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 18, donde la proporción en masa de las unidades con LCST del polímero es del 5 al 70%, preferentemente del 20 al 65% y mejor aún del 30 al 60% con respecto al polímero.

20. Composición espumante según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 19, donde la temperatura de desmezcla de las unidades con LCST es de 5 a 40°C, para una concentración en masa de las unidades con LCST en agua del 1%.

21. Composición espumante según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 20, donde la concentración en masa de polímero de la fase acuosa es igual o inferior al 5%, preferentemente del 0,01 al 5%.

22. Composición espumante según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 21, donde la fase acuosa incluye además un tensioactivo espumante a una concentración en masa que no sobrepasa el 5%.

23. Emulsión de aceite-en-agua que incluye una fase acuosa y una fase oleosa dispersa en la fase acuosa, donde la fase acuosa contiene un polímero que tiene unidades hidrosolubles y unidades con LCST, presentando las unidades con LCST en agua una temperatura de desmezcla de 5 a 40°C a una concentración en masa del 1% en agua.

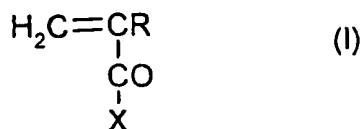
24. Emulsión de agua-en-aceite-en-agua que consiste en una emulsión de agua-en-aceite dispersa en una fase acuosa externa, donde la fase acuosa externa contiene un polímero que tiene unidades hidrosolubles y unidades con LCST, presentando las unidades con LCST en agua una temperatura de desmezcla de 5 a 40°C a una concentración en masa del 1% en agua.

25. Emulsión según la reivindicación 23 ó 24, donde el polímero se presenta en forma de un polímero secuenciado (o de bloques) que tiene unidades hidrosolubles que alternan con unidades con LCST, o en forma de un polímero injertado cuyo esqueleto está formado por unidades hidrosolubles y es portador de injertos constituidos por unidades con LCST, pudiendo esta estructura estar parcialmente entrecruzada, o también en forma de un polímero injertado cuyo esqueleto está formado por unidades con LCST y es portador de injertos constituidos por unidades hidrosolubles, pudiendo esta estructura estar parcialmente entrecruzada.

ES 2 336 653 T3

26. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, donde las unidades hidrosolubles son obtenidas por polimerización de radicales de al menos un monómero seleccionado entre:

- el ácido (met)acrílico;
- los monómeros vinílicos de la fórmula (I) siguiente:



en la cual:

- R es seleccionado entre H, -CH₃, -C₂H₅ o -C₃H₇ y
- X es seleccionado entre:
 - los óxidos de alquilo de tipo -OR', donde R' es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 6 átomos de carbono, eventualmente substituido por al menos un átomo de halógeno (yodo, bromo, cloro o flúor); un grupo sulfónico (-SO₃-), sulfato (-SO₄-), fosfato (-PO₄H₂); hidroxilo (-OH); amina primaria (-NH₂); amina secundaria (-NHR₁), terciaria (-NR₁R₂) o cuaternaria (-N⁺R₁R₂R₃), siendo R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 6 átomos de carbono, a condición de que la suma de los átomos de carbono de R' + R₁ + R₂ + R₃ no pase de 7; y
 - los grupos -NH₂, -NHR₄ y -NR₄R₅, en los cuales R₄ y R₅ son independientemente el uno del otro radicales hidrocarbonados lineales o ramificados, saturados o insaturados, de 1 a 6 átomos de carbono, a condición de que el número total de átomos de carbono de R₄ + R₅ no pase de 7, estando dichos R₄ y R₅ eventualmente substituidos por un átomo de halógeno (yodo, bromo, cloro o flúor); un grupo hidroxilo (-OH); sulfónico (-SO₃-); sulfato (-SO₄-); fosfato (-PO₄H₂); amina primaria (-NH₂); amina secundaria (-NHR₁), terciaria (-NR₁R₂) y/o cuaternaria (-N⁺R₁R₂R₃), siendo R₁, R₂ y R₃, independientemente unos de otros, un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 6 átomos de carbono, a condición de que la suma de los átomos de carbono de R₄ + R₅ + R₁ + R₂ + R₃ no pase de 7;
 - el anhídrido maleico;
 - el ácido itacónico;
 - el alcohol vinílico de fórmula CH₂=CHOH;
 - el acetato de vinilo de fórmula CH₂=CH-OCOCH₃;
 - las N-vinillactamas, tales como la N-vinil-pirrolidona, la N-vinilcaprolactama y la N-butirolactama;
 - los éteres vinílicos de fórmula CH₂=CHOR₆, donde R₆ es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 6 carbonos;
 - los derivados hidrosolubles del estireno, especialmente el sulfonato de estireno;
 - el cloruro de dimetildialilamonio; y
 - la vinilacetamida.

27. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, donde las unidades hidrosolubles están constituidas en todo o en parte por uno o más de los componentes siguientes:

- los poliuretanos hidrosolubles;
- la goma de xantano;
- los alginatos y sus derivados, tales como el alginato de propilenglicol;

ES 2 336 653 T3

- los derivados de celulosa y especialmente la carboximetilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la hidroxietilcelulosa y la hidroxietilcelulosa cuaternizada;
- los galactomananos y sus derivados, tales como la goma Konjac, la goma de guar, el hidroxipropilguar, el hidroxipropilguar modificado por grupos metil-carboxilato de sodio y el cloruro de guar hidroxipropiltrimetilamonio, y
- la polietilenimina.

28. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 27, donde las unidades hidrosolubles tienen una masa molar de 1.000 g/mol a 5.000.000 g/mol cuando constituyen el esqueleto hidrosoluble de un polímero injertado, o una masa molar de 500 g/mol a 100.000 g/mol cuando constituyen un bloque de un polímero de múltiples bloques o cuando constituyen los injertos de un polímero injertado.

29. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 28, donde las unidades con LCST están constituidas por uno o más de los polímeros siguientes:

- los poliéteres tales como el polióxido de etileno (POE), el polióxido de propileno (POP) y los copolímeros estadísticos de óxido de etileno (OE) y de óxido de propileno (OP);
- los polivinil metil éteres;
- los derivados poliméricos N-substituidos de la acrilamida, tales como la poli-N-isopropilacrilamida, la poli-N-etilacrilamida y los copolímeros de N-isopropilacrilamida o de N-etilacrilamida y de un monómero vinílico que responde a la fórmula (I) dada en la reivindicación 9, o de un monómero seleccionado entre el anhídrido maleico, el ácido itacónico, la vinilpirrolidona, el estireno y sus derivados, el cloruro de dimetildialilamonio, la vinilacetamida, los éteres vinílicos y los derivados del acetato de vinilo; y
- la polivinilcaprolactama y los copolímeros de vinilcaprolactama y de un monómero vinílico que responde a la fórmula (I) dada en la reivindicación 9, o de un monómero seleccionado entre el anhídrido maleico, el ácido itacónico, la vinilpirrolidona, el estireno y sus derivados, el cloruro de dimetildialilamonio, la vinilacetamida, los éteres vinílicos y los derivados del acetato de vinilo.

30. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 28, donde las unidades con LCST están constituidas por polióxido de propileno de fórmula $(POP)_n$, siendo n un número entero de 10 a 50, o por copolímeros estadísticos de óxido de etileno (OE) y de óxido de propileno (OP), representados por la fórmula:

$$(OE)_m(OP)_n$$

donde m es un número entero de 1 a 40, preferentemente de 2 a 20, y n es un número entero de 10 a 60, preferentemente de 20 a 50.

31. Emulsión según la reivindicación 30, donde la masa molar de las unidades con LCST es de 500 a 5.300 g/mol, preferentemente de 1.500 a 4.000 g/mol.

32. Emulsión según la reivindicación 29, donde las unidades con LCST están constituidas por poli-N-isopropilacrilamida o poli-N-etilacrilamida o un copolímero de N-isopropilamida o de N-etilacrilamida y de un monómero que responde a la fórmula (I) dada en la reivindicación 9, o de un monómero seleccionado entre el anhídrido maleico, el ácido itacónico, la vinilpirrolidona, el estireno y sus derivados, el cloruro de dimetildialilamonio, la vinilacetamida, el alcohol vinílico, el acetato de vinilo, los éteres vinílicos y los derivados del acetato de vinilo.

33. Emulsión según la reivindicación 32, donde la masa molar de las unidades con LCST es de 1.000 g/mol a 500.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 50.000 g/mol.

34. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 28, donde las unidades con LCST están constituidas por una polivinilcaprolactama o un copolímero de vinilcaprolactama y de un monómero vinílico que responde a la fórmula (I) dada en la reivindicación 9, o de un monómero seleccionado entre el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el acetato de vinilo, los éteres vinílicos y los derivados del acetato de vinilo.

35. Emulsión según la reivindicación 34, donde la masa molar de las unidades con LCST es de 1.000 a 500.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 50.000 g/mol.

36. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 35, donde la proporción en masa de las unidades con LCST del polímero es del 5 al 70%, preferentemente del 20 al 65% y mejor aún del 30 al 60%, con respecto al polímero.

ES 2 336 653 T3

37. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 36, donde la temperatura de desmezcla de las unidades con LCST es de 5 a 40°C para una concentración en masa de las unidades con LCST en agua del 1%.

5 38. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 37, donde la concentración en masa de polímero de la fase acuosa es inferior o igual al 5%, preferentemente del 0,01 al 5%.

39. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 38, donde la fase acuosa incluye además un tensioactivo emulsionante en una concentración que no sobrepasa el 1%.

10 40. Emulsión según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 39, que incluye además un agente gelificante.

15 41. Utilización cosmética de la composición espumante según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 22 para la limpieza y/o el desmaquillaje de la piel, incluyendo en ella el cuero cabelludo, las uñas, el cabello, las pestañas, las cejas, los ojos, las mucosas y las semimucosas y cualquier otra zona cutánea del cuerpo y de la cara.

42. Utilización cosmética de una emulsión cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones 23 a 40 para el tratamiento, el cuidado, la protección y/o el maquillaje de la piel de la cara y/o del cuerpo, de las mucosas (labios), del cuero cabelludo y/o de las fibras queratínicas.

20 43. Procedimiento cosmético de limpieza y/o de desmaquillaje de la piel, del cuero cabelludo y/o del cabello, **caracterizado** por aplicar la composición de la invención sobre la piel, sobre el cuero cabelludo y/o sobre el cabello en presencia de agua y por eliminar la espuma formada y los residuos de suciedad por aclarado con agua.

25

30

35

40

45

50

55

60

65