



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 300 365**

(51) Int. Cl.:

A61K 8/81 (2006.01)

A61Q 1/10 (2006.01)

A61Q 3/02 (2006.01)

A61Q 5/00 (2006.01)

A61Q 5/06 (2006.01)

A61Q 19/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01973463 .1**

(86) Fecha de presentación : **25.09.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1370219**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **17.12.2003**

(54) Título: **Uso de composiciones de copolímeros con base acrílica para cosmética y cuidado personal.**

(30) Prioridad: **25.10.2000 US 696468**
22.06.2001 US 887751

(73) Titular/es: **3M Innovative Properties Company**
3M Center, P.O. Box 33427
St. Paul, Minnesota 55133-3427, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

(72) Inventor/es: **Kantner, Steven, S.;**
Everaerts, Albert, I. y
Nguyen, Lang, N.

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

DESCRIPCIÓN

Uso de composiciones de copolímeros con base acrílica para cosmética y cuidado personal.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al uso de composiciones para cosmética y cuidado personal, tal como la piel y las uñas. En particular, la composición es una emulsión o dispersión copolimérica, acrílica, acuosa, que se seca rápidamente para formar una película no adhesiva, flexible.

10 Fundamento

Se han usado polímeros para minimizar o evitar la transferencia de maquillaje o la eliminación por lavado de filtro solar. Generalmente, estos polímeros son hidrófobos y obtienen su hidrofobicidad de alquenos de cadena larga (por ej., las patentes de EE.UU. Nos. 5.026.540; 5.171.807; 5.219.559; 5.516.508; 5.518.712 y 5.547.659) y de (met)acrilatos de alquilo de cadena larga (por ej., las patentes de EE.UU. Nos. 4.172.122 y 4.552.755). También se describe su utilidad para los fines indicados anteriormente incluyendo adhesivos sensibles a la presión de silicona (por ej., la patente de EE.UU. N° 5.460.804), copolímeros de bloque de estireno, etileno y propileno (por ej., la patente de EE.UU. N° 6.060.072) o polímeros que contienen comonómeros de éster vinílico o alílico de cadena larga (por ej., la patente de EE.UU. Reexpedida 29.871). Los polímeros enumerados hasta aquí presentan generalmente una temperatura de transición vítrea baja (T_g) y así pueden dejar con frecuencia la piel con un tacto adhesivo o pegajoso indeseado. También pueden presentar deficiente resistencia a la cohesión dando un tacto grasiento y causando manchas. El maquillaje o el filtro solar formulado usando estos polímeros puede ser difícil de aplicar de manera lisa y uniforme debido a la resistencia de los polímeros dejando así un tacto pesado de la piel. Dicho tacto no es deseable, en particular en barra de labios.

En otra propuesta, algunos expertos en la materia han usado polímeros de alta T_g para aplicaciones cosméticas, por ej., en agentes auxiliares para el estilismo del cabello y en lacas de uñas. En composiciones para el estilismo del cabello, los polímeros de alta T_g son generalmente cristalinos debido a los altos niveles de monómeros polares usados. Dichos monómeros contienen funcionalidad de ácido, amida, amina o hidroxilo, como se describe en la patente de EE.UU. N° 5.019.377. El alto nivel de monómeros polares en el polímero puede restar valor a la capacidad del polímero para proporcionar resistencia al agua en formulaciones cosméticas y de filtros solares.

En aún otra propuesta, se ha usado hasta 20% de monómeros de T_g alta, hidrófobos, tal como acrilato de isobornilo, para preparar un terpolímero con comonómeros de éster vinílico y éster mitad maleato de alquilo, polares (por ej., la patente europea EP 299.025 y la patente internacional WO 98/51266) para proporcionar estabilidad durante la polimerización en suspensión, para asegurar la solubilidad en portadores alcohólicos comerciales y minimizar la pegajosidad.

Las lacas de uñas se aplican generalmente a partir de disolvente orgánico y por lo tanto, se usan comúnmente polímeros de alta T_g , hidrófobos, tales como la nitrocelulosa. En la patente de EE.UU. N° 4.762.703 (Abrutyn) se describe una composición de laca de uñas, anhidra, que contiene 10 a 40% en peso de un copolímero que es el producto de reacción de 5 a 30% en peso de diacetona acrilamida con 60 a 95% en peso de ésteres de (met)acrilato de: (a) 5 a 48% de alcoholes de cadena lineal, (b) 5 a 60% de alcoholes cíclicos, (c) 1 a 25% de alcoholes alquílicos superiores y (d) 1 a 30% de alcoholes alcoxi o ariloxialquílicos. No se describe el uso de un componente portador, disolvente o vehículo, acuoso, ni el uso de estos materiales en composiciones cosméticas y de filtros solares para la piel y el cabello.

En la patente de EE.UU. N° 5.662.892 (Bolich, Jr. *et al.*) se describen composiciones para el cuidado personal, en particular composiciones para el cuidado del cabello que contienen copolímeros aleatorios, lineales, hidrófobos y un disolvente hidrocarbonado ramificado, volátil, hidrófobo, para el copolímero. Los copolímeros lineales se forman a partir de la copolimerización aleatoria de unidades de monómero A y unidades de monómero B. Las unidades de monómero A son una o más unidades de monómero hidrófobo que formarían un homopolímero con una T_g de al menos 90°C. Las unidades de monómero B son uno o más monómeros hidrófobos que formarían un homopolímero con una T_g de menos de aproximadamente 25°C. Los copolímeros, cuando se secan para formar una película, presentan una T_g de al menos aproximadamente 30°C y tienden a presentar baja adhesividad y proporcionar buen control del estilo. El copolímero lineal es soluble en el disolvente hidrocarbonado de cadena ramificada. Pero, el disolvente hidrocarbonado es insoluble en portadores acuosos de la composición. En el secado, los disolventes hidrocarbonados preferidos ayudan a obtener una película polimérica más lisa. Se discutieron otras ventajas del uso del disolvente hidrocarbonado. Véase la columna 7, líneas 10 a 25.

Aunque puede ser útil la tecnología discutida hasta aquí para aplicaciones cosméticas, se buscan otras composiciones.

65 Sumario

La presente invención proporciona el uso de composiciones para aplicaciones cosméticas y del cuidado personal, donde las composiciones contienen polímeros hidrófobos, no adhesivos, en un portador, disolvente o vehículo acuoso.

ES 2 300 365 T3

Ventajosamente, dichas composiciones se pueden usar para la piel y las uñas. Las composiciones proporcionan resistencia mejorada contra la abrasión, transferencia, agua, transpiración y humedad al tiempo que presentan excelente brillo, tacto y autoadhesión.

- 5 El uso de la presente invención se define en la reivindicación 1. También son útiles mezclas de dos o más copolímeros descritos. Opcionalmente, el copolímero puede presentar hasta aproximadamente 20 por ciento en peso de un monómero hidrófilo (convenientemente etiquetado como un tercer monómero). Los porcentajes en peso de primer, segundo y si se usa, tercer monómero, están basados en el peso total de los monómeros usados.
- 10 La terminología “(met)acrilato” se usa para querer decir tanto acrilato como metacrilato. La terminología “dispersión” quiere decir en general un sistema de dos fases en que una fase contiene partículas discretas distribuidas por todo un substrato volumétrico, siendo las partículas la fase dispersa o interna y la sustancia volumétrica la fase continua o externa. En esta invención, la fase continua es la fase acuosa y al menos una parte del polímero existe como la partícula discreta. Son posibles dispersiones por el uso de ciertos componentes que son insolubles en el sistema acuoso.
- 15 Por “dispersión” también se quiere decir que no se requiere necesariamente que el polímero entero sea insoluble en agua; algo del polímero puede ser soluble en la mezcla acuosa. Es deseable que la dispersión permanezca estable en condiciones normales. Las dispersiones preferidas son estables a temperatura ambiente durante más de 30 días, preferiblemente más de 90 días, más preferiblemente durante más de 180 días y lo más preferiblemente durante más de 360 días. La terminología “mezcla” se usa para querer decir una mezcla de dos o más polímeros que difiere en la
- 20 relación de componentes monoméricos, la estructura química de los componentes monoméricos, la distribución de la secuencia de monómeros y/o la distribución de pesos moleculares del polímero.

Algunas composiciones inventivas, en forma de película, poseen propiedades de “autoadhesión” debido a que se adhieren preferiblemente entre sí o a un material químicamente similar bajo presión o fuerza sin la necesidad de temperaturas significativamente elevadas (por ej., sin la necesidad de temperaturas por encima de aproximadamente 50°C). Las composiciones preferidas de la invención presentan propiedades de autoadhesión inmediatamente en contacto consigo misma a temperatura ambiente (aproximadamente 20° a 30°C). Como se usó en la frase previa, la terminología “inmediatamente” quiere decir menos de unos minutos, por ej., aproximadamente cinco minutos, preferiblemente menos de un minuto, más preferiblemente menos de 30 segundos, dependiendo de la aplicación.

30 Una ventaja de la composición inventiva es su capacidad para formar películas hidrófobas haciéndola útil en aplicaciones cosméticas y del cuidado personal. Dichas aplicaciones requieren cierta resistencia al agua, resistencia a la transferencia o sustantividad para la piel o las uñas. Las aplicaciones cosméticas son: rímel, crema base, colorete, maquillaje en polvos, lápiz de ojos, sombra de ojos, esmalte de uñas y barra de labios, es decir, cosmética de color.

35 Las aplicaciones del cuidado personal son: repelente de insectos, hidratante de la piel, gel dérmico, loción corporal, aerosol corporal y filtro solar. En una realización cosmética o del cuidado personal, la composición comprende menos de 50 por ciento en peso del copolímero, basado en el peso de composición total.

Descripción detallada de la invención

40 Como se describió anteriormente, la composición contiene un portador, disolvente o vehículo acuoso y al menos un copolímero con un primer monómero, un segundo monómero y opcionalmente un tercer monómero. La cantidad y naturaleza de cada componente se elige de manera que en el secado, la composición forme una película no adhesiva, flexible, con buena resistencia a la cohesión. En algunas realizaciones, la composición también posee autoadhesión.

45 Cada uno de los componentes que constituye la composición se discute con detalle a continuación. Como se usa en la presente memoria, se pueden producir “copolímeros” a partir de un único monómero o un único homopolímero, a partir de dos o más monómeros o a partir de un polímero y uno o más monómeros.

Primer Monómero

50 El primer monómero es hidrófobo por naturaleza. Constituye de aproximadamente 10 a 85 por ciento en peso de la cantidad total de monómero usado. El primer monómero es un éster de (met)acrilato de alcohol alquílico de cadena lineal y/o ramificada de 4 a 18 átomos de carbono. Los primeros monómeros preferidos incluyen, por ej., (met)acrilato de isoctilo, (met)acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-metilbutilo, (met)acrilato de 2-ethylhexilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de octadecilo y mezclas de los mismos. Los primeros monómeros preferidos en particular incluyen: acrilato de 2-ethylhexilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isoctilo, acrilato de 2-metilbutilo y mezclas de los mismos.

Segundo Monómero

60 El segundo monómero es también hidrófobo por naturaleza y hablando en términos generales, presenta una T_g mayor que el primer monómero. El segundo monómero constituye de aproximadamente 10 a 70 por ciento en peso de la cantidad total de monómero usada. Es un éster de (met)acrilato de un alcohol cíclico saturado o insaturado que contiene 6 a 20 átomos de carbono. Los segundos monómeros preferidos incluyen, por ej., ésteres de acrilato o metacrilato monofuncionales de (1) alcoholes cicloalquílicos con puente con al menos seis átomos de carbono y (2) alcoholes aromáticos. Los grupos cicloalquilo y aromáticos pueden estar sustituidos por grupos alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, halógeno, ciano y similares. Los segundos monómeros preferidos en particular incluyen: (met)acrilato de biciclo[2.2.1]heptilo, (met)acrilato de adamantilo, (met)acrilato de 3,5-dimetiladamantilo, (met)acrilato de isobornilo,

ES 2 300 365 T3

(met)acrilato de tolilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de terc-butilfenilo, (met)acrilato de 2-naftilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de mentilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de diciclopentenilo, (met)acrilato de 2-(diciclopenteniloxi)etilo y mezclas de los mismos.

5 *Tercer Monómero Opcional*

En algunas realizaciones de la invención, el copolímero contiene además un tercer monómero, que constituye hasta aproximadamente 20 por ciento en peso de la cantidad total de monómero usada. El tercer monómero es un monómero hidrófilo. La incorporación de monómero hidrófilo puede mejorar la adhesión, permitir la eliminación con jabón o champú y proporcionar estabilización para permitir la dispersión del polímero en agua. La eliminación no se desea típicamente en aplicaciones en que se desea efecto de larga duración, tales como filtros solares, rímel y barra de labios.

Los monómeros hidrófilos adecuados para uso en esta invención son los que tienen funcionalidad: hidroxilo, éter, amida, amina y carboxílico, ácido sulfónico o fosfónico. Los ejemplos representativos incluyen: (met)acrilamida, (met)acrilato de 2-etoxietilo, mono(met)acrilatos de monoéteres de polietilenglicol, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilacetamida, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, vinilpiridina, metacrilato de N, N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N, N-dimetilaminoetilo, acrilato de N-terc-butilaminoetilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itáconico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido vinilbenzoico, acrilato de 2-carboxietilo, (met)acrilato de 2-sulfoetilo y ácido 4-vinilfenilfosfónico. Los monómeros hidrófilos preferidos son: ácido acrílico, ácido metacrílico, N-vinil-2-pirrolidona y mezclas de los mismos. La cantidad de monómero hidrófilo no excede preferiblemente la de aproximadamente 20%, más preferiblemente aproximadamente 10% del peso total de todos los monómeros, de manera que se evita la hidrofilitud excesiva. Los expertos en la materia, sin embargo, reconocerán que un monómero tal como metacrilato de 2-etoxietilo es menos hidrófilo que un monómero tal como el ácido acrílico y por lo tanto se puede usar en mayor cantidad sin impartir excesiva hidrofilitud.

El copolímero puede incluir otros monómeros para mejorar la realización, reducir el coste o para otros fines, siempre que se usen dichos monómeros en una cantidad que no haga la composición hidrófila o pegajosa. Los ejemplos de tales otros monómeros incluyen: ésteres vinílicos, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, ésteres de (met)acrilato de alcoholes alquílicos de 1 a 3 átomos de carbono, monómeros macromoleculares tales como poliestireno funcional monoacrílico y polidimetilsiloxano y similares.

Mezclas

La composición puede comprender una mezcla de dos o más copolímeros. Entre otras técnicas, estas mezclas pueden estar formadas (1) por mezclamiento de dos o más dispersiones o emulsiones acuosas o (2) un procedimiento de polimerización secuencial, en múltiples etapas, en el caso de que se genere un segundo polímero en presencia de un primer polímero. El mezclamiento proporciona otra opción que permite la modificación de las propiedades finales. Por ejemplo, una mezcla de una composición de copolímero dada con una distribución de pesos moleculares baja con la misma composición copolimérica con una distribución de pesos moleculares mayor puede dar una dispersión o emulsión con características de formación de película mejoradas al tiempo que se mantiene buena cohesión en la película final.

Portador Acuoso

La composición toma la forma de una emulsión o dispersión en un portador acuoso. Los portadores incluyen: agua, disolventes miscibles en agua tales como alcoholes inferiores, por ej., alcohol alifático de cadena ramificada o lineal de 1 a 4 átomos de carbono y combinaciones de los mismos. Los disolventes miscibles en agua, preferidos, son: etanol, n-propanol y 2-propanol (IPA). Preferiblemente, la relación disolvente a agua, cuando se usa disolvente, es 20:80 a 90:10 peso/peso y más preferiblemente la relación es 30:70 a 85:15. En general, las cantidades mayores de disolvente miscible en agua darán como resultado una composición que presente tiempos de secado más rápidos.

El sistema disolvente también puede comprender disolventes adicionales. Por ejemplo, se pueden usar otros disolventes de evaporación rápida, tales como: hexametildisiloxano (HMDS), siliconas cíclicas (D_4 y D_5), alkanos de 4-10 átomos de carbono incluyendo isoparafinas tales como Permethyl 97A e Isopar C, acetona, hidrofluoroéteres (los HFE) y similares. Ciertos HFE, tales como HFE 7100, presentan el beneficio añadido en ciertas aplicaciones. Cuando se añade a mezclas de hidroalcohol en niveles por encima de aproximadamente 15 a 25% en peso, la composición llega a ser no inflamable.

60 *Composiciones Cosméticas*

La emulsión o dispersión es útil por sí misma para fines cosméticos sin adición de otros materiales, por ejemplo como barrera para la piel o esmalte de uñas transparente. También se puede formular con otros ingredientes conocidos para la industria cosmética para dar composiciones cosméticas que contengan un componente acuoso. Dichos ingredientes incluyen: emolientes, humectantes, otros polímeros formadores de película, propelentes, pigmentos, tintes, tampones, agentes de suspensión y espesantes orgánicos e inorgánicos, ceras, tensioactivos y cotensioactivos, plastificantes, conservantes, agentes aromatizantes, perfumes e ingredientes activos incluyendo agentes de filtro solar, repelentes de insectos, vitaminas, extractos de hierbas, agentes antitranspirantes y desodorantes, agentes blanqueantes

ES 2 300 365 T3

de la piel o colorantes, agentes depilatorios, antifúngicos y antimicrobianos, agentes antiacné, astringentes y eliminadores de granos, callos y verrugas.

Métodos para Preparar el Copolímero

5 Los copolímeros usados en la presente invención se pueden preparar usando polimerización en emulsión, polimerización en disolución seguido por una etapa de inversión y polimerización en suspensión. Los métodos usan iniciadores que, por diversas técnicas, se descomponen para formar radicales libres. Una vez en su forma radicálica, los iniciadores reaccionan con los monómeros empezando el proceso de polimerización. Los iniciadores se denominan con frecuencia 10 “iniciadores de radicales libres”. Se discuten primero diversos métodos de descomposición de los iniciadores, seguido por una descripción de los métodos de polimerización en emulsión, disolución y suspensión.

15 El iniciador se puede descomponer homolíticamente para formar radicales libres. Se puede inducir la descomposición homolítica del iniciador usando energía calorífica (termólisis), usando energía luminosa (fotólisis) o usando catalizadores apropiados. Se puede suministrar energía luminosa por medio de fuentes de luz visible o ultravioleta, incluyendo lámparas de luz negra fluorescentes de baja intensidad, lámparas de arco de mercurio de presión media y lámparas de mercurio germicidas.

20 La descomposición homolítica inducida por catalizador del iniciador implica típicamente un mecanismo de transferencia electrónica que da como resultado una reacción de oxidación-reducción (redox). Este método redox de iniciación se describe en Elias, Capítulo 20 (detallado a continuación). Los iniciadores tales como persulfatos, peróxidos e hidroperóxidos son más susceptibles de este tipo de descomposición. Los catalizadores útiles incluyen, pero no están limitados a, (1) aminas, (2) iones metálicos usados en combinación con iniciadores de peróxido o hidroperóxido y (3) compuestos a base de bisulfito o mercapto usados en combinación con iniciadores de persulfato.

25 En el momento presente, los métodos preferidos de iniciación comprenden termólisis o catálisis. La termólisis presenta una ventaja adicional por que proporciona facilidad de control de la velocidad de la reacción y exoterma.

30 Se describen iniciadores útiles en los Capítulos 20 y 21 Macromolecules, Vol. 2, 2^a edición, H. G. Elias, Plenum Press, 1.984, Nueva York. Los iniciadores térmicos útiles incluyen, pero no están limitados a, lo siguiente: (1) azocompuestos tales como: 2,2-azo-bis-(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis-isobutirato de dimetilo, azo-bis-(difenilmetano), ácido 4,4'-azo-bis-(4-cianopentanoico); (2) peróxidos tales como: peróxido de benzoilo, peróxido de cumilo, peróxido de terc-butilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de ácido glutárico, peróxido de laurofilo, peróxido de metil etil cetona; (3) peróxido e hidroperóxidos de hidrógeno tales como hidroperóxido de terc-butilo e hidroperóxido de cumeno; (4) perácidos tales como ácido peracético y ácido perbenzoico, persulfato de potasio, persulfato de amonio y (5) perésteres tales como percarbonato de diisopropilo.

40 Los iniciadores fotoquímicos útiles incluyen, pero no están limitados a, éteres de benzoina tales como: dietoxiacetofenona, oximina-cetonas, óxidos de acilfosfina, diaril cetonas tales como benzofenona y 2-isopropiltioxantona, derivados de bencilo y quinona y 3-cetocumarinas, como se describe por S. P. Pappas, J. Rad. Cur., julio 1.987, pág. 6.

Polimerización en emulsión

45 Los copolímeros usados en la presente invención se pueden preparar por polimerización en emulsión. En general, es un procedimiento en que los monómeros se dispersan en una fase continua (típicamente agua) con la ayuda de un emulsionante y se polimeriza con los iniciadores de radicales libres descritos anteriormente. Otros componentes que se usan con frecuencia en este procedimiento incluyen: estabilizantes (por ej., tensioactivos copolimerizables), agentes de transferencia de cadena para minimizar y/o controlar el peso molecular del polímero y catalizadores. El producto de este tipo de polimerización es típicamente una dispersión coloidal de las partículas poliméricas, con 50 frecuencia referidas como “látex”. En un procedimiento de polimerización en emulsión preferido, se usa un catalizador químico redox tal como metabisulfito de sodio, usado en combinación con iniciador de persulfato de potasio y sulfato ferroso heptahidratado, para iniciar la polimerización a o cerca de la temperatura ambiente. Típicamente, el tamaño de partícula copolimérico es menor que un micrómetro, preferiblemente menor que 0,5 micrómetros.

55 La polimerización en emulsión se puede llevar a cabo en diversos procesos diferentes. Por ejemplo, en un proceso discontinuo los componentes se cargan en el reactor en o cerca del comienzo. En un proceso semicontinuo, una parte de la composición monomérica se polimeriza inicialmente para formar una “simiente” y se mide la composición monomérica restante y se hace reaccionar durante un tiempo prolongado. En un procedimiento multietapa ejemplar, se usa un polímero simiente de una composición monomérica (o una distribución de pesos moleculares) para formar núcleos en la polimerización de una composición de un segundo monómero (o la misma composición con una distribución de pesos moleculares diferente) formando una partícula polimérica heterogénea. Estas técnicas de polimerización en emulsión son bien conocidas por los expertos en la materia y se usan extensamente en la industria.

Polimerización en disolución e inversión

65 Los copolímeros usados en la presente invención se pueden preparar por polimerización en disolución seguido por una etapa de inversión. En un método de polimerización en disolución, ilustrativo, se cargan los monómeros y disolventes inertes adecuados en un recipiente de reacción. Los monómeros y los copolímeros resultantes son solubles

ES 2 300 365 T3

en el disolvente. Después de que se cargan los monómeros se añade un iniciador, preferiblemente un iniciador de radicales libres, térmico. El recipiente se purga con nitrógeno para crear una atmósfera inerte. Se permite que transcurra la reacción, típicamente usando temperaturas elevadas, para conseguir una conversión deseada de los monómeros al copolímero. En polimerización en disolución, preferiblemente el iniciador usado comprende un azocompuesto o compuesto de peróxido, descompuesto térmicamente, por razones de solubilidad y control de la velocidad de la reacción.

Los disolventes adecuados para polimerizaciones en disolución incluyen pero no están limitados a: (1) ésteres tales como acetato de etilo y acetato de butilo; (2) cetonas tales como metil etil cetona y acetona; (3) alcoholes tales como metanol y etanol; (4) hidrocarburos alifáticos y aromáticos y mezclas de uno o más de éstos. El disolvente, sin embargo, puede ser cualquier sustancia que sea líquida en un intervalo de temperatura de aproximadamente -10°C a 50°C, que no interfiera con la fuente de energía o el catalizador usado para disociar el iniciador para formar radicales libres, es inerte a los agentes reaccionantes y al producto y no afectará desfavorablemente de otro modo a la reacción. La cantidad de disolvente, cuando se usa, es generalmente aproximadamente 30 a 80 por ciento en peso, basado en el peso total de los agentes reaccionantes y el disolvente. Preferiblemente, la cantidad de disolvente oscila de aproximadamente 40% a 65% en peso, basado en el peso total de los agentes reaccionantes y el disolvente, para producir tiempos de reacción rápidos.

Los copolímeros preparados por polimerización en disolución se pueden invertir para producir dispersiones de tamaño de partícula medio pequeño, típicamente menor que aproximadamente un micrómetro, preferiblemente menor que aproximadamente 0,5 micrómetros. La inversión de copolímeros puede tener lugar en portador acuoso o disolvente acuoso siempre que (1) contengan funcionalidad iónica o (2) contengan funcionalidad ácida o básica, que en la neutralización proporciona funcionalidad iónica.

Los copolímeros que contienen funcionalidad ácida se obtienen por copolimerización de monómeros ácidos. Los monómeros ácidos adecuados incluyen los que contienen funcionalidad de ácido carboxílico tales como: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, etc.; los que contienen funcionalidad de ácido sulfónico tales como metacrilato de 2-sulfoetilo y los que contienen funcionalidad de ácido fosfónico. Los monómeros ácidos preferidos incluyen ácido acrílico y ácido metacrílico.

Los copolímeros que contienen funcionalidad básica se obtienen por copolimerización de monómeros básicos. Los monómeros básicos adecuados incluyen los que contienen funcionalidad de amina tales como: vinilpiridina, (met) acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo y acrilato de N-terc-butilaminoetilo. Los monómeros básicos preferidos incluyen (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo.

Para conseguir compatibilidad o dispersibilidad en agua, se requiere un cierto contenido iónico mínimo en el copolímero. La cantidad exacta varía con la formulación polimérica particular, el peso molecular del copolímero y otras características del copolímero individual. Sin embargo, la adición de grupos iónicos, aunque aumenta la miscibilidad en agua, puede afectar negativamente a las propiedades poliméricas, en particular la resistencia al agua, a la transpiración y a la humedad que el copolímero imparte a las formulaciones cosméticas. Se prefiere por lo tanto que el contenido iónico bien se mantenga en la cantidad mínima requerida para producir dispersiones acuosas estables, mientras se mantengan otras propiedades deseables o que no sea permanente por naturaleza el contenido iónico introducido para conseguir dispersibilidad en agua. Como se describe a continuación, esta característica no permanente se consigue usando un ácido o una base débil, volátil, en la técnica de neutralización, permitiendo de ese modo que el polímero vuelva a su estado original en el recubrimiento y secado. Generalmente un mínimo de aproximadamente 2% en peso de contenido iónico producirá una dispersión estable. La cantidad del grupo iónico sólo incluye la construcción más simple, es decir, el monómero del que proceda el grupo iónico más la base o el ácido usado para neutralizarlo, como el peso molecular del ión. Los copolímeros preferidos contienen aproximadamente un contenido iónico del 4%. Los copolímeros con contenido iónico permanente de más de aproximadamente 15% son demasiado hidrófilos para su uso en la mayoría de las aplicaciones para la piel.

Preferiblemente, el copolímero se prepara en un disolvente miscible en agua que presente un punto de ebullición por debajo de 100°C, tales como acetona o metil etil cetona. Alternativamente, se puede usar un disolvente de polimerización no miscible en agua, tal como acetato de etilo. El disolvente para polimerización no miscible en agua se puede eliminar del copolímero usando un rotoevaporador. El copolímero resultante se puede disolver después en un disolvente miscible en agua tal como los descritos anteriormente o mezclas incluyendo: isopropanol, metanol, etanol y tetrahidrofurano.

Las disoluciones resultantes se añaden con agitación a una disolución acuosa de una base, (en el caso de copolímeros que contengan funcionalidad ácida) o un ácido (en el caso de copolímeros que contengan funcionalidad básica). Alternativamente, se puede añadir la base o el ácido a la disolución polimérica previamente a la adición de agua o añadiéndolo a agua. Las bases adecuadas incluyen (1) amoníaco y aminas orgánicas, tales como aminometilpropanol, trietilamina, trietanolamina, metilamina, morfolina y (2) hidróxidos de metal, óxidos y carbonatos, etc. Los ácidos adecuados incluyen (1) ácidos carboxílicos tales como ácido acético y (2) ácidos minerales, tales como HCl. En el caso de una base débil volátil (por ej., amoníaco) o un ácido (por ej., ácido acético), el grupo iónico formado (un carboxilato de amonio) no es permanente por naturaleza. Por ejemplo, para un polímero que contenga ácido acrílico neutralizado con amoníaco acuoso, el polímero permanece como el derivado de acrilato de amonio cuando se dispersa en agua, pero se cree que vuelve a su estado de ácido libre original a medida que se seca el recubrimiento en la superficie. Esto es debido a que hay un equilibrio entre el ácido neutralizado y libre que se desplaza hacia el ácido libre

ES 2 300 365 T3

a medida que se elimina el amoníaco en el secado. Se usa preferiblemente ácido o base en menos de un equivalente, más preferiblemente en ligeramente menos de un equivalente, para asegurar un pH casi neutro y proporcionando así el potencial más bajo para la irritación de la piel.

5 *Polimerización en Suspensión*

Los copolímeros usados en la presente invención se pueden preparar por un método de polimerización en suspensión en ausencia de tensioactivos. En su lugar, se usa como estabilizante sílice coloidal junto con un activador. Usando este procedimiento, se pueden obtener copolímeros sin tensioactivo con una distribución de tamaños de partícula relativamente estrecha. El método preferido implica preparar una premezcla de monómeros que comprenda el primer, el segundo y opcionalmente el tercer monómero. La premezcla se combina con una fase acuosa, preferiblemente agua desionizada, que contiene sílice coloidal y un activador. Los polímeros anfifílicos representan una clase de activadores útiles.

15 Se ajusta el pH de la mezcla de manera que esté en el intervalo de 3 a 11, preferiblemente en el intervalo de 4 a 6, sin coagulación de las partículas. Para algunos monómeros, el pH inicial de la mezcla puede ser tan bajo como aproximadamente 2,5. Este pH es suficientemente bajo para que la sílice coloidal estabilice la gota de monómero, pero el producto final puede contener una pequeña cantidad de coágulo. Se puede hacer una observación similar a pH muy alto. Se ha observado que cuando se trata la mezcla con amoníaco o ácido clorhídrico a aproximadamente pH 4 a 6, la reacción es más estable y el producto final está básicamente exento de coágulo.

20 La mezcla se expone a alto cizallamiento, tal como el que sea posible en una mezcladora WaringTM, para romper las gotas de monómero a un tamaño del diámetro de 1 micrómetro o menos. La acción de cizallamiento se reduce después a una agitación inferior (o se detiene temporalmente) para permitir la coalescencia parcial de las pequeñas 25 gotas y la formación de una suspensión. Se añade iniciador. La mezcla de sílice y activador estabiliza las gotas y limita su coalescencia produciendo partículas muy uniformes y a veces casi monodispersas. La polimerización en suspensión se completa con agitación moderada y se obtiene una dispersión acuosa, estable, de partículas acrílicas.

30 La polimerización en suspensión descrita anteriormente presenta diversas ventajas. Por ejemplo, el método produce un copolímero con una estrecha distribución de tamaño de partícula medio y coalescencia limitada. Cuando está 35 presente coalescencia, las partículas tienden a migrar hacia otras y pueden formar grandes masas. La coalescencia dificulta la manipulación y el transporte de las partículas y por lo tanto es indeseable. Las partículas se estabilizan estéricamente por la sílice coloidal.

35 También, el método permite que los copolímeros resistan temperaturas de congelación, permitiendo que se vuelvan a dispersar después de la descongelación. Se ha descubierto que el copolímero es estable, es decir, no es coalescente cuando se usa en la dispersión el mismo volumen de alcohol (metanol o isopropanol) y agua.

Ejemplos

40 Los siguientes ejemplos ilustran además diversas características específicas, ventajas y otros detalles de la invención. Los materiales particulares y las cantidades referidas en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no se deberían interpretar de ningún modo como limitantes del alcance de esta invención. Los porcentajes dados son en peso, a menos que se especifique de otro modo.

45 *Métodos de Ensayo*

Los métodos de ensayo usados para evaluar la flexibilidad (o fragilidad) y adhesividad (o pegajosidad) de recubrimientos preparados a partir de los materiales descritos a continuación, son ensayos clásicos industriales, como se describe además a continuación.

Flexibilidad

Se evalúa la flexibilidad de cada recubrimiento usando ASTM D 4338-97, "Standard Test Method for Flexibility 55 Determination of Supported Adhesive Films by Mandrel Bend". Se plegó el poliéster recubierto con lado adhesivo por una varilla de 0,125 pulgadas (3,2 mm) y se anotó el progreso de grietas, fractura o cuartearamiento como una rotura.

Pegajosidad

60 Se evaluó la pegajosidad de cada recubrimiento usando ASTM D 2979-95, "Standard Test Method for Pressure-Sensitive Tack of Adhesives Using an Inverted Probe Machine". Se usó una Máquina para ensayos de Pegajosidad por Sonda de Polyken serie 400, con un tiempo de reposo de un segundo, una velocidad de contacto y eliminación de un centímetro por segundo y un peso de anillo anular de 19,8 gramos. Se limpió la sonda de acero inoxidable de 5 milímetros con isopropanol entre las muestras y se hicieron cinco replicados en cada recubrimiento y se promedió para dar 65 los resultados indicados en la Tabla II. Los materiales útiles en la formulación de composiciones cosméticas presentan un valor de pegajosidad de menos de 50 gramos, preferiblemente menos de 30 gramos, lo más preferiblemente igual a 0 gramos. Los materiales útiles también poseerán una resistencia a la cohesión suficientemente alta a fin de que no se rompan de manera cohesiva, transfiriendo de ese modo residuo a la sonda.

ES 2 300 365 T3

Temperatura de Transición Vítreo

Se evaluó la temperatura de transición vítreo (T_g) de cada polímero usando un calorímetro diferencial de barrido de Perkin-Elmer Modelo DSC 7. Se secaron muestras en latas de aluminio a 105°C, durante 30 minutos. Se escanearon 5 las muestras, oscilando de seis a diez miligramos, calentando de -70° a 150°C, a 20°C/minuto. Después de mantenerla a 150°C, durante 1 minuto, se enfrió la muestra a -70°C a 40°C/minuto, después se escaneó un segundo tiempo a 150°C a 20°C/minuto. El punto medio extrapolado de la inflexión en este segundo calor se indica como la T_g .

Preparación de Recubrimientos

10 Se prepararon recubrimientos de los ejemplos en película de poliéster de 0,0015 pulgadas (38 micrómetros, μm) de espesor, usando una máquina de recubrimiento con cuchilla que proporcionó recubrimientos de 0,0015 pulgadas (38 μm) de espesor, después de secado durante 10 minutos, a 70°C, en una estufa de aire forzado. Estos recubrimientos se acondicionaron durante 24 horas, a 22°C y humedad relativa del 50% previamente al ensayo.

15 Ejemplos 1 a 8. Ejemplos Comparativos A a D

Copolímeros preparados por polimerización en emulsión discontinua

20 Se cargaron 100 gramos de monómeros (detallado en la Tabla I a continuación, todas las cantidades de los monómeros indicadas en gramos), 80 miligramos de tetrabromuro de carbono, 124,7 gramos de agua desionizada, 200 miligramos de persulfato de potasio, 64 miligramos de metabisulfito sódico, 1 gramo de dodecilbencenosulfonato de sodio y 2,5 gramos de tensioactivo copolimerizable de sulfato de alquilenpolialcoxiamonio Mazon SAM 211 (disponible en PPG Industries, Pittsburgh PA) en un matraz de fraccionamiento de resina Mortonized de un litro. Se puso 25 la cabeza en el matraz y un termopar, entrada de nitrógeno y agitador mecánico unidos. Se barrió la cámara de aire con nitrógeno a 1 litro por minuto mientras se calentaba el contenido con lámparas de infrarrojo a aproximadamente 30°C y agitación a 26 rad/s (250 rpm). Se cargó aproximadamente 1 gramo de una disolución de 28 miligramos de sulfato ferroso heptahidratado en 50 gramos de agua desionizada, se selló el matraz y se hizo un vacío en el matraz tres 30 veces, rompiéndolo cada vez con nitrógeno. Después de 15 ó 20 minutos se observó una exoterma con picos 20 a 25 minutos después a 55° a 65°C. Se aumentó la temperatura del reactor a aproximadamente 75°C y se mantuvo durante una hora y después se filtró el látex resultante por estopilla doblada en una jarra. En todos los casos se observaron niveles moderados de coágulo alrededor del termopar y la paleta de agitación.

35 Ejemplo Comparativo E

Un terpolímero de acrilato tal como los descritos en las patentes de EE.UU. Nos. 4.172.122 y 4.552.755 se hace como sigue.

40 En un frasco de un litro se cargaron 280 gramos de acetato de etilo, 94,6 gramos de acrilato de isoctilo, 110 gramos de metacrilato de estearilo, 15,4 gramos de ácido acrílico y 0,77 gramos de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), vendido por E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE, como Vazo™ 67. Se purgó la disolución resultante durante aproximadamente 5 minutos con nitrógeno a 5 litros por minuto, se selló y se sometió a agitación en un baño de agua a aproximadamente 60°C durante aproximadamente 63 horas. Resultó una disolución moderadamente espesa, 45 opacificada.

Ejemplo Comparativo F

50 Se preparó una disolución de 40% en sólidos de GANEX V216 (disponible en ISP y se cree que es un copolímero de N-vinilpirrolidona/hexadeceno) disolviendo aproximadamente 4 gramos de GANEX V216 en aproximadamente 6 gramos de acetato de etilo con calentamiento suave.

55

60

65

ES 2 300 365 T3

TABLA I

Cargas de Monómero Usadas para Polimerización en Emulsión

Ejemplo	2-EHA	IBOA	AA	MAA	T _g (°C)	Pegajosidad (g)	Flexibilidad
Comparativo A	70	25	0	5	-39	59	superado
Comparativo B	60	35	5	0	-26	383	superado
Comparativo C	55	40	5	0	-19	274	superado
Comparativo D	25	70	0	5	39	0	fracaso
Comparativo E	NA	NA	NA	NA	NA	316	superado
Comparativo F	NA	NA	NA	NA	NA	NA	superado
1	60	35	0	5	-26	0	superado
2	55	40	0	5	-19	0	superado
3	50	45	5	0	-13	29	superado
4	50	45	0	5	-9	0	superado
5	50	40	0	10	-13	0	superado
6	45	50	5	0	-4	0	superado
7	45	50	0	5	-3	0	superado
8	35	60	0	5	15	0	superado

2-EHA = acrilato de 2-etilhexilo

IBOA = acrilato de isobornilo

AA = ácido acrílico

MAA = ácido metacrílico

NA = no aplicable

Como muestran los datos en la Tabla I, los Ejemplos Comparativos A, B, C y E presentaron valores de pegajosidad inaceptablemente altos incluso a pesar de que superaron el ensayo de flexibilidad. El Ejemplo Comparativo D fracasó en el ensayo de flexibilidad debido a que se agrietó y la película de poliéster se descascarilló. Las composiciones útiles poseen resistencia a la cohesión suficientemente alta para superar el ensayo de pegajosidad y no transferir residuo a la sonda de ensayo. El Ejemplo Comparativo F presentó una resistencia a la cohesión demasiado baja. La T_g no fue un requerimiento necesario para determinar la pegajosidad, es decir, T_g no fue un buen indicador de si una muestra superaba el ensayo de pegajosidad. Pero, para superar el ensayo de mandril, la T_g debería estar por debajo de aproximadamente 35°C.

Ejemplo 9

Tetrapolímero preparado por polimerización en emulsión semicontinua

Se preparó una disolución de 1,0 gramo de tetrabromuro de carbono en una mezcla de 275 gramos de 2-EHA, 200 gramos de IBOA, 12,5 gramos de MAA y 12,5 gramos de AA produciendo 500 gramos de una disolución monomérica que contenía 55/40/2,5/2,5 partes de 2-EHA/IBOA/MAA/AA. De la disolución monomérica total, se cargaron 50 gramos en un matraz de fraccionamiento de resina de dos litros junto con 390 gramos de agua desionizada y 0,5 gramos de dodecilbencenosulfonato de sodio. Se puso la cabeza en el matraz y un termopar, entrada de nitrógeno y agitador mecánico unidos. El contenido se calentó con lámparas de infrarrojos a aproximadamente 60°C mientras se agitaba a 37 rad/s (350 rpm). Se cargó una disolución de 1,25 gramos de persulfato de potasio en 20 gramos de agua desionizada, se selló el matraz y se hizo un vacío en el matraz cuatro veces, rompiéndolo cada vez con nitrógeno. El matraz se mantuvo a 60°C durante 20 minutos, después se calentó a 80°C durante 10 minutos para producir un

ES 2 300 365 T3

polímero simiente. Se preparó una preemulsión de los 450 gramos restantes de la disolución monomérica cargándole una disolución de 4,5 gramos de dodecilbencenosulfonato de sodio en 201 gramos de agua desionizada y agitando con nitrógeno. Esta preemulsión se añadió gota a gota al matraz de fraccionamiento de resina de dos litros que contenía el polímero simiente a una velocidad de 6 gramos por minuto. La adición llevó casi 2 horas. Después de la adición, 5 la velocidad de agitación se redujo a 21 rad/s (200 rpm) y la reacción se mantuvo a 80°C durante dos horas, después se filtró el látex resultante por estopilla doblada en una jarra. Se observaron bajos niveles de coágulo alrededor del termopar y la paleta de agitación.

Ejemplos 10 y 11

10 *Terpolímeros preparados por polimerización en emulsión semicontinua*

Usando el procedimiento del Ejemplo 9, se polimerizaron disoluciones de monómeros de bien 300 gramos de 2-EHA, 175 gramos de IBOA, 25 gramos de MAA y 1 gramo de tetrabromuro de carbono (Ejemplo 10) o 250 gramos de 15 2-EHA, 225 gramos de IBOA, 25 gramos de AA y 1 gramo de tetrabromuro de carbono (Ejemplo 11). La disolución de monómeros del Ejemplo 10 contenía 60/35/5 partes de 2-EHA/IBOA/MAA. La disolución de monómeros del Ejemplo 11 contenía 50/45/5 partes de 2-EHA/IBOA/AA.

Ejemplo 12

20 *Copolímero heterogéneo preparado por polimerización en emulsión secuencial*

Se preparó una disolución del primer monómero de 0,5 gramos de tetrabromuro de carbono, en una mezcla de 150 25 gramos de 2-EHA, 87,5 gramos de IBOA y 12,5 gramos de MAA. De la disolución del primer monómero, se cargaron 50 gramos en un matraz de fraccionamiento de resina de dos litros junto con 390 gramos de agua desionizada y 0,5 gramos de dodecilbencenosulfonato de sodio. Se puso la cabeza en el matraz y un termopar, entrada de nitrógeno y agitador mecánico unidos. Se calentó el contenido con lámparas de infrarrojos a aproximadamente 60°C mientras se agitaba a 37 rad/s (350 rpm). Se cargó una disolución de 1,36 gramos de persulfato de potasio en 20 gramos de agua desionizada, se selló el matraz y se hizo un vacío en el matraz cuatro veces, rompiéndolo cada vez con nitrógeno. 30 Se mantuvo el matraz a 60°C, durante 20 minutos, después se calentó a 80°C, durante 10 minutos. De la cantidad restante de la disolución del primer monómero, se preparó una preemulsión cargando una disolución de 2 gramos de dodecilbencenosulfonato de sodio en 80 gramos de agua desionizada a la disolución del primer monómero y agitando con nitrógeno. Esta preemulsión se añadió gota a gota al matraz de dos litros a una velocidad de 6 gramos por minuto, llevando la adición una hora. Después de la adición la reacción se mantuvo a 80°C, durante treinta minutos.

35 Se preparó una segunda preemulsión añadiendo una disolución de 2,5 gramos de dodecilbencenosulfonato de sodio en 121 gramos de agua desionizada a una disolución de 0,5 gramos de tetrabromuro de carbono en una mezcla de 125 gramos de 2-EHA, 112,5 gramos de IBOA y 12,5 gramos de AA y agitando con nitrógeno. Esta segunda preemulsión 40 se cargó gota a gota en el matraz de dos litros durante el transcurso de 1,5 horas. Después de la adición, la velocidad de agitación se redujo a 21 rad/s (200 rpm) y se mantuvo la reacción a 80°C, durante dos horas, después el látex resultante se filtró por estopilla doblada en una jarra. Se observaron bajos niveles de coágulo como espuma que flota en la parte superior del reactor.

Ejemplos 13 a 16

45 *Copolímeros preparados por polimerización en disolución e inversión en agua*

En un frasco de vidrio de 120 mililitros se cargaron 24 gramos de monómeros (detallado en la Tabla II a continuación, todas las cantidades de los monómeros indicadas en gramos), 120 miligramos de tetrabromuro de carbono, 36 50 36 gramos de metil etil cetona y 72 miligramos de azobis(isobutironitrilo). El contenido del frasco se barrió con nitrógeno a aproximadamente 1 litro por minuto durante dos minutos, después se tapó el frasco y se sometió a agitación en un baño de agua durante 24 horas, a aproximadamente 55°C, produciendo una disolución de viscosidad moderada. Se cargaron 15 gramos (que contenían 6 gramos de polímero u 8,3 miliequivalentes de ácido carboxílico) de la disolución resultante, en un matraz de 250 mililitros que contenía una disolución de 0,67 gramos (7,5 miliequivalentes, neutralización del 90%) de 2-amino-2-metil-1-propanol en 14 gramos de agua desionizada con agitación moderada. Se retiró el disolvente de la dispersión resultante por un conjunto de rotovaporador a aproximadamente 63°C a una presión reducida de 40 kilopascales produciendo una dispersión blanca lechosa. Las dispersiones resultantes se recubrieron como se describió anteriormente.

ES 2 300 365 T3

TABLA II

Cargas de Monómeros Usadas para Polimerización en Disolución e Inversión

Ejemplo	2-EHA	IBOA	CHXMA	AA	T _g (°C)	Pegajosidad (g)	Flexibilidad
13	12,6	9,0	0	2,4	-6	0	Superada
14	11,4	10,2	0	2,4	-6	0	Superada
15	10,8	0	10,8	2,4	19	0	Superada
16	8,4	0	13,2	2,4	33	0	Superada
Comparativo G	6,0	0	15,6	2,4	47	0	Fracasa

CHXMA = metacrilato de ciclohexilo

Ejemplo 17 a 19. Ejemplo Comparativo H

Copolímeros preparados por polimerización en suspensión

En un matraz de fraccionamiento de resina Mortonized de un litro se cargaron 240 gramos de una mezcla monomérica (detallado en la Tabla III, todas las cantidades de monómeros indicadas en gramos). Se añadieron al matraz 6,9 gramos de Ludox™ 50 (50% en peso de sílice coloidal en agua, disponible en Aldrich, Milwaukee, WI), 360 gramos de agua desionizada, 0,42 gramos de condensado de ácido adípico/dietanolamina (un 50% en sólidos usado como activador, preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. N° 5.238.736) y 0,08 gramos de dicromato de potasio. Se puso la cabeza en el matraz y un termopar, entrada de nitrógeno y agitador mecánico unidos. Se mezcló el contenido completo en el interior del matraz. Se midió el pH y se ajustó añadiendo hidróxido de amonio a un pH entre 4 y 5. Se transfirió la mezcla después a un mezclador Waring™ y se expuso a alto cizallamiento (aproximadamente 2.303 rad/s (22.000 rpm)) durante seis minutos totales, usando cizallamiento durante aproximadamente dos minutos una vez para evitar el sobrecalentamiento de la mezcla.

Después se devolvió la mezcla al matraz Mortonized y se añadieron 0,36 gramos de iniciador (azo-bis(isobutironitrilo) de Vazo™ 64, disponible en E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, DE). Se inició una purga de nitrógeno y se agitó la mezcla suavemente durante varios minutos para dejar que se disolviera el iniciador. Se ajustó la velocidad de agitación a aproximadamente 31 rad/s (300 rpm) y se ajustó la temperatura a aproximadamente 60°C. La reacción empezó en minutos y se permitió la exoterma. Después de la exoterma, la temperatura se mantuvo a aproximadamente 60°C durante aproximadamente cuatro horas.

TABLA III

Cargas de Monómero Usadas para Polimerización en Suspensión

Ejemplo	Partes	2-EHA	IBOA	MAA	T _g (°C)	Pegajosidad (g)	Flexibilidad
Comparativo H	70/25/5	168	60	12	-41	135	Superada
17	50/45/5	120	108	12	-14	0	Superada
18	55/40/5	132	96	12	-22	0	Superada
19	60/35/5	144	84	12	-25	0	Superada

La columna "Partes" indica las partes en peso de los componentes 2-EHA/IBOA/MAA. Así, para el Ejemplo 17, de los 240 gramos de la mezcla de monómeros, 50 partes en peso fueron 2-EHA, traduciéndose a 120 gramos. Los datos en la Tabla III muestran que el Ejemplo Comparativo H presentaba una pegajosidad inaceptablemente alta.

ES 2 300 365 T3

Ejemplo 20

Ejemplo cosmético de lociones corporales

5 Se preparó una loción corporal de aceite en agua del polímero en emulsión del Ejemplo 1 como sigue. En recipientes separados se calentaron los componentes de la Fase A y la Fase B en la Tabla IV, a aproximadamente 70°C, con mezclamiento. Se añadió fase B a fase A y se homogeneizó usando un mezclador de alto cizallamiento. Después de enfriamiento, resultó una loción corporal no pegajosa, no grasienta, sustantiva. Se prepararon lociones corporales a partir de los polímeros en emulsión de los Ejemplos 2, 6, 7, 8, 16 y 18 de manera similar reemplazando el polímero en 10 emulsión del Ejemplo 1 con los polímeros apropiados de los Ejemplos 2, 6, 7, 8, 16 y 18. Los porcentajes en la Tabla IV son porcentajes en peso de la composición de loción total.

TABLA IV

Loción Corporal de Aceite en Agua

Fase A	
Aceite de Parafina	10%
Miristato de isopropilo	2%
Estearato de glicerilo	3%
Ácido esteárico	4%
Ceteth 20	1%
Aceite de lanolina	0,6%
Fase B	
Agua desionizada	73%
Polímero en Emulsión del Ej. 1	5%
HEC	0,2%
Trietanolamina	1,2%

Ejemplos 21 y 22

Ejemplos cosméticos de crema base humectante

50 Se preparó una crema base de aceite en agua a partir del polímero en emulsión del Ejemplo 12 o una mezcla exacta de las emulsiones de los Ejemplos 10 y 11 como sigue. Se preparó una mezcla madre de pigmento por molienda de 80 partes de dióxido de titanio con 9,5 partes de óxido de hierro amarillo, 9,5 partes de óxido de hierro rojo, 0,7 partes de óxido hierro negro y 42,3 partes de talco. Se calentaron en recipientes separados los componentes de la Fase A y la 55 Fase B en la Tabla V, a 75°C, con mezclamiento. Se añadió fase A a fase B y se homogeneizó usando una mezcladora de alto cizallamiento. El enfriamiento con poca agitación proporcionó una crema base humectante cremosa.

ES 2 300 365 T3

TABLA V

Crema Base de Aceite en Agua

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

60

65

Fase A	Ejemplo 21	Ejemplo 22
Aceite de parafina	9,4%	9,4%
Miristato de isopropilo	4%	4%
Estearato de glicerilo	2%	2%
Ácido esteárico	2,6%	2,6%
Fase B		
Mezcla madre de pigmento	14%	14%
Agua desionizada	56,2%	56,2%
Polímero en Emulsión del Ej. 12	8%	
Polímero en Emulsión del Ej. 10		4%
Polímero en Emulsión del Ej. 11		4%
Lecitina	2%	2%
Silicato de magnesio y aluminio	0,4%	0,4%
HEC	0,4%	0,4%
Trietanolamina	1%	1%

Ejemplo 23

Ejemplo cosmético de rímel

Se preparó un rímel de aceite en agua a partir del polímero en emulsión del Ejemplo 4 como sigue. En recipientes separados, se calentaron los componentes de la Fase A y la Fase B en la Tabla V, a 70°C, con mezclamiento. Se añadió fase B a fase A y se homogeneizó usando un mezclador de alto cizallamiento. Después de enfriamiento, resulta un rímel resistente al descascarillado, a las manchas y al agua. El rímel a partir de los polímeros en emulsión del Ejemplo 8 y los Ejemplos Comparativos A y B, se preparó de manera similar a un control con agua en vez del polímero en emulsión.

(Tabla pasa a página siguiente)

55

ES 2 300 365 T3

TABLA VI

Rímel de Aceite en Agua

Fase A	
Cera de Carnauba	10%
Miristato de isopropilo	6%
Esterato de glicerilo	3%
Ácido esteárico	5%
Óxido de hierro negro	10%
Fase B	
Agua desionizada	43,5%
Polímero en Emulsión del Ej. 4	20%
PVP	1%
HEC	0,2%
Trietanolamina	1,3%

Se recubrió una porción de cada formulación de rímel con una máquina de recubrimiento con cuchilla sobre película de poliéster de 0,0015 pulgadas (38 micrómetros) a un espesor de recubrimiento seco de aproximadamente 0,002 pulgadas (51 micrómetros). Después de secado a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas, en los recubrimientos se evaluaron cualitativamente la resistencia a las manchas, la pegajosidad, la resistencia al descascarillado y la resistencia al agua. La resistencia a las manchas se juzgó frotando con un dedo y viendo cuánto se había transferido al dedo. Se juzgó la pegajosidad presionando un dedo brevemente y retirándolo, viendo cómo de fuerte se formaba la unión al recubrimiento. Se evaluó la resistencia al descascarillado flexionando y arrugando la película de poliéster y observando si el recubrimiento de rímel se desprendía por agrietamiento de la película. La resistencia al agua se juzgó suspendiendo una tira de 2,54 cm (1 pulgada) de la película recubierta en un baño de agua, a 32°C, agitada durante aproximadamente 20 minutos, evaluando después la resistencia a las manchas del recubrimiento todavía húmedo. Los Ejemplos 4 y 8 y Comparativo B formaron bolas de recubrimiento frotando en este ensayo, sugiriendo que la integridad del recubrimiento aún era buena, pero la adhesión del recubrimiento al poliéster se había comprometido por el agua. Los resultados se muestran en la Tabla VI a continuación.

TABLA VII

Ensayo Cualitativo de Realización de Rímel

Polímero Usado	Transferencia	Pegajosidad	Descascarillado	Transferencia Humedad
Ninguno	Mucha	Baja	Algo	Completa
Ejemplo 4	Ninguna	Baja	Nada	Salen bolas
Ejemplo 8	Ninguna	Baja	Nada	Salen bolas
Comparativo A	Algo	Moderada	Nada	Alguna
Comparativo B	Algo	Moderada	Nada	Salen bolas

Los datos para los Ejemplos 4 y 8 mostraron que presentaban todas las características deseables para una aplicación de rímel. La muestra de control que no contenía polímero presentaba una cantidad de transferencia inaceptablemente alta. Los Ejemplos Comparativos A y B también mostraron alguna transferencia y pegajosidad moderada.

ES 2 300 365 T3

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición en forma de emulsión o dispersión acuosa, comprendiendo dicha composición:

- 5 (a) al menos un copolímero que comprende (i) 10 a 85 por ciento en peso de éster de (met)acrilato de alcohol alquílico de cadena lineal y/o ramificada de 4 a 18 átomos de carbono, (ii) 10 a 70 por ciento en peso de éster de (met)acrilato de un alcohol cíclico, saturado o insaturado, que contiene 6 a 20 átomos de carbono y
10 (b) un componente portador, disolvente o vehículo acuoso,

en aplicaciones cosméticas y del cuidado personal, seleccionados del grupo que consiste en: rímel, crema base, colorete, maquillaje en polvos, lápiz de ojos, sombra de ojos, barra de labios, repelente de insectos, esmalte de uñas, hidratante de la piel, gel dérmico, loción corporal y filtro solar.

15 2. El uso según la reivindicación 1, en el que dicho componente (a) (i) se selecciona del grupo que consiste en: (met)acrilato de isoctilo, (met)acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-metilbutilo, (met)acrilato de 2-ethylhexilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de octadecilo y combinaciones de los mismos.

20 3. El uso según la reivindicación 1, en el que dicho componente (a) (ii) se selecciona del grupo que consiste en: (met)acrilato de biciclo[2.2.1]heptilo, (met)acrilato de adamantilo, (met)acrilato de 3,5-dimetiladamantilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de tolilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de terc-butilfenilo, (met)acrilato de 2-naftilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de mentilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de diciclopentenilo, (met)acrilato de 2-(diciclopenteniloxi)etilo y combinaciones de los mismos.

25 4. El uso según la reivindicación 1, en el que dicho copolímero comprende además hasta aproximadamente 20 por ciento en peso de un monómero hidrófilo.

30 5. El uso según la reivindicación 4, en el que dicho monómero hidrófilo se selecciona del grupo que consiste en: ácido acrílico, ácido metacrílico, N-vinil-2-pirrolidona y combinaciones de los mismos.

35 6. El uso según la reivindicación 1, en el que dicha composición se conforma en una película, teniendo dicha película menos de aproximadamente 50 gramos de pegajosidad cuando se ensaya de acuerdo con ASTM D 2979-95.

7. El uso según la reivindicación 1, en el que dicha composición se conforma en una película, dicha película supera el ensayo de flexibilidad cuando se ensaya de acuerdo con ASTM D 4338-97.

40 8. El uso según la reivindicación 1, en el que dicho copolímero presenta tamaño medio de partículas de menos de aproximadamente 1 micrómetro.

9. El uso según la reivindicación 1, en el que dicha composición presenta una T_g menor que 35°C.

45 10. El uso según la reivindicación 1, en el que dicha composición comprende además ingredientes seleccionados del grupo que consiste en: emolientes, humectantes, propelentes, pigmentos, tintes, tampones, agentes de suspensión orgánicos, agentes de suspensión inorgánicos, agentes espesantes orgánicos, agentes espesantes inorgánicos, ceras, tensioactivos, plastificantes, conservantes, agentes aromatizantes, perfumes, vitaminas, extractos de hierbas, agentes blanqueantes de la piel, agentes blanqueantes de cabello, agentes colorantes de la piel, agentes colorantes de cabello, agentes antimicrobianos y agentes antifúngicos y combinaciones de los mismos.

50 11. El uso según la reivindicación 1, en el que dicha composición comprende una mezcla de dicho copolímero.

55 12. El uso según la reivindicación 1, en el que dicho componente (b) se selecciona del grupo que consiste en: agua, alcohol alifático de cadena ramificada o lineal, de 1 a 4 átomos de carbono y combinaciones de los mismos.

60 13. El uso según la reivindicación 12, en el que dicho alcohol alifático de cadena ramificada o lineal, de 1 a 4 átomos de carbono, se selecciona del grupo que consiste en: etanol, n-propanol, 2-propanol y combinaciones de los mismos.

65 14. El uso según la reivindicación 12, en el que dicha composición comprende además disolventes seleccionados del grupo que consiste en: hexametildisiloxano, siliconas cíclicas, alcanos de 4 a 10 átomos de carbono, acetona e hidrofluoroéteres.