

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 815 824**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/02** (2006.01)

**A61K 8/37** (2006.01)

**A61K 8/85** (2006.01)

**A61Q 19/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2018 E 18210991 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3513779**

54 Título: **Composición cosmética que comprende partículas de polímeros termoplásticos biodegradables, uso cosmético de estas partículas y procedimiento de tratamiento cosmético**

30 Prioridad:

**18.01.2018 FR 1870042**

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

**30.03.2021**

73 Titular/es:

**LABORATOIRES CLARINS (50.0%)  
12 avenue de la Porte des Ternes  
75017 Paris, FR y  
KAIROS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**RAJAOMARIA, RADO;  
GROSSMANN, ERWAN y  
KHALFALLAH, MOUSSA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 815 824 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

5 Composición cosmética que comprende partículas de polímeros termoplásticos biodegradables, uso cosmético de estas partículas y procedimiento de tratamiento cosmético

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere al campo de los materiales de polímeros termoplásticos biodegradables.

Contexto de la invención

15 Actualmente existe una fuerte demanda por parte de los consumidores, pero también de los fabricantes, específicamente de los fabricantes de plástico, de materiales de polímeros termoplásticos cada vez más respetuosos con el medio ambiente.

20 Es conocido por el experto en la materia que las piezas termoplásticas moldeadas pueden ser fabricadas a partir de partículas de polímeros termoplásticos tales como las partículas de polietileno, polipropileno o poliamida. Se puede citar específicamente como procedimiento estándar de fabricación de tales piezas el procedimiento de moldeo por rotación, también llamado procedimiento de rotomoldeo o el procedimiento de moldeo por inyección también llamado procedimiento de inyección de plástico.

25 Durante la implementación del procedimiento de rotomoldeo, las partículas se cargan en un molde constituido por dos partes desmontables. Una vez cargado y cerrado, el molde se coloca en un horno y gira a lo largo de dos ejes ortogonales durante la fase de calentamiento. Una vez que la fase de calentamiento haya terminado, el molde aún en rotación se saca del horno con el fin de ser enfriado, el agua, el aire frío o una combinación de agua y aire frío permiten el enfriamiento del molde y por tanto de la masa fundida.

30 Durante la implementación del procedimiento de inyección de plástico, las partículas se cargan en un dosificador con tolva que sirve para alimentar un tornillo de plastificación de tipo tornillo sin fin que está contenido en un manguito calentado y termostático. La rotación del tornillo de plastificación (accionado por un motor hidráulico) y la acción combinada de la temperatura del manguito permiten ablandar las partículas y obtener una masa fundida. La masa fundida se introduce a continuación en la parte delantera del tornillo de plastificación, dando de este modo una reserva de material listo para ser inyectado, esto es la fase de dosificación. Seguirá después la fase de inyección dinámica, en donde el material presente en la parte delantera del tornillo de plastificación se inyecta a alta presión en el interior de un molde que presenta la forma de la pieza deseada, estando el molde regulado a una temperatura inferior a la temperatura de transformación. Cuando el material plástico entra en contacto con el molde, adopta la forma del molde y se solidifica. El molde se abre entonces con el fin de sacar la pieza.

40 En estos dos tipos de procedimiento, las características técnicas de las partículas influyen directamente en la calidad de la pieza obtenida.

45 Las partículas utilizadas en el procedimiento de rotomoldeo se obtienen tradicionalmente mediante un procedimiento de micronización que permite obtener partículas de pequeño tamaño y de forma irregular. Sin embargo, es preferible utilizar partículas esféricas que tienen una granulometría relativamente homogénea, idealmente entre 100  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ . En el caso del procedimiento de rotomoldeo, tales partículas tienen una velocidad de fusión más homogénea que permite una mejor distribución de la masa fundida en la pared del molde y, por tanto, un espesor más regular de la pieza moldeada.

50 Asimismo, en el caso del procedimiento de moldeo por inyección, el uso de partículas esféricas permite asegurar una alimentación uniforme de la máquina de moldeo por inyección que permite obtener de este modo una densidad y una calidad homogénea de las piezas moldeadas obtenidas.

55 Otro procedimiento de fabricación de partículas de polímeros termoplásticos se utiliza con el fin de obtener partículas esféricas que tienen una granulometría más homogénea. Se trata de un procedimiento de granulación en agua. Tal procedimiento se describe, por ejemplo, en la patente FR1247574. Este procedimiento comprende la extrusión de un polímero o de una composición de polímero termoplástico, la conducción del material extruido, a una presión aplicada de forma continua, a una boquilla de extrusión conectada a un miembro de corte y luego el corte del material extruido en partículas distintas del material extruido. Las partículas se ponen casi inmediatamente en contacto con una corriente de un fluido a presión que no reacciona y no es miscible con el material extruido, de modo que las partículas de material plástico se enfrían rápidamente y se solidifican. El fluido inerte utilizado en este procedimiento es normalmente un fluido acuoso tal como el agua. No obstante, uno de los principales inconvenientes vinculado a este tipo de partículas radica en su baja biodegradabilidad, de ahí que las piezas obtenidas a partir de estas partículas por un procedimiento de inyección de plástico o por un procedimiento de rotomoldeo son también relativamente poco biodegradables.

El documento US 2017/0218119 describe partículas de polihidroxialcanoato (PHA) producidas por un procedimiento de granulación en agua, opcionalmente en presencia de un plastificante. Por otro lado, también es conocido por un experto en la materia que las partículas de polímeros termoplásticos tales como las partículas de polietileno, polipropileno o poliamida también pueden utilizarse en productos cosméticos con el fin de limpiar la piel por eliminación de las impurezas y las células muertas. Estas partículas se incorporan principalmente en suspensión en formulaciones cosméticas y en preparaciones similares para el aseo personal. Limpian la piel mediante exfoliación mecánica, bajo la acción de masaje y microabrasión. De este modo, permiten suavizar la piel y mejorar su luminosidad. Una de las ventajas de estas partículas exfoliantes radica en que poseen un carácter no tóxico y no irritante para el ser humano.

A pesar de ello, el uso de estas partículas como agentes exfoliantes en formulaciones cosméticas es cada vez más controvertido. En efecto, debido a su pequeño tamaño, del orden de 150 a 1500  $\mu\text{m}$  y su baja biodegradabilidad, pueden encontrarse al final de sus vidas en los océanos, ríos y lagos y, de este modo, resultan peligrosos para el ecosistema y específicamente para la fauna marina que puede ingerirlos.

Con el fin de eludir este problema, se utilizaron materiales más respetuosos con el medio ambiente para fabricar estas partículas. Este es el caso, por ejemplo, de polímeros de hidroxialcanoatos, específicamente polímeros de hidroxibutirato. Se puede citar por ejemplo agentes exfoliantes de la marca Bioscrub® que son comercializados por la sociedad Micro Powders Inc. Estas partículas están fabricadas a partir de polihidroxibutirato (PHB) según un procedimiento de micronización. Estas partículas se caracterizan ciertamente por una alta tasa de biodegradabilidad, pero tienen una forma irregular y son huecas y cóncavas, lo cual no facilita su uso en los procedimientos de inyección o rotomoldeo como se ha explicado anteriormente. Además, debido a su forma irregular, las partículas pueden ser demasiado abrasivas para la piel, lo que no siempre es deseable, específicamente si se pretende incorporarlas a formulaciones cosméticas exfoliantes para las que se busca una exfoliación más suave.

Por consiguiente, aún existe la necesidad de partículas de polímeros termoplásticos que se caracterizan por un alto grado de biodegradabilidad y que pueden utilizarse como materia prima en procedimientos de inyección de plástico o de rotomoldeo para la fabricación de piezas termoplásticas moldeadas y también como agentes exfoliantes en formulaciones cosméticas.

Además, también existe una necesidad de un procedimiento de obtención de estas partículas que sea simple, barato, más respetuoso con el medio ambiente y que permita un mejor control de la forma y el tamaño de las partículas obtenidas, permitiendo este procedimiento obtener partículas esféricas que tienen una granulometría homogénea.

Los inventores descubrieron sorprendentemente que todos estos problemas pueden ser resueltos por las partículas de polímeros termoplásticos que están comprendidas en la composición cosmética según la presente invención o que se utilizan según la presente invención como agentes exfoliantes para la piel humana.

#### Resumen de la invención

La presente invención tiene por objeto una composición cosmética que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, partículas de polímeros termoplásticos obtenidas por un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

a) preparación de una composición que comprende:

- al menos un polímero termoplástico elegido entre el grupo constituido por homopolímeros de hidroxialcanoatos, copolímeros de hidroxialcanoatos y sus mezclas; y
- al menos un plastificante; y

b) obtención de partículas de polímeros termoplásticos a partir de la composición preparada en a) por un procedimiento de granulación en agua.

La presente invención también tiene por objeto el uso cosmético de las partículas definidas obtenidas por un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

a) preparación de una composición que comprende:

- al menos un polímero termoplástico elegido entre el grupo constituido por homopolímeros de hidroxialcanoatos, copolímeros de hidroxialcanoatos y sus mezclas; y
- al menos un plastificante; y

b) obtención de partículas de polímeros termoplásticos a partir de la composición preparada en a) por un procedimiento de granulación en agua;

como agentes de exfoliación para la piel humana.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de tratamiento de las irregularidades visibles y/o táctiles de la piel humana que comprende las siguientes etapas:

- i) aplicación tópica sobre la piel de una composición cosmética como se ha definido anteriormente; y
- ii) mantenimiento de la composición en contacto con la piel durante una duración comprendida entre 1 min y 30 min, preferentemente entre 1 min y 5 min; y
- iii) eliminación de la composición por enjuague.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa un diagrama de conjunto de una línea de granulación en agua que permite obtener las partículas de polímeros termoplásticos comprendidas en la composición cosmética según la presente invención o utilizadas como agentes de exfoliación para la piel humana según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Por "carga", se entiende cualquier sustancia inerte, de origen vegetal, mineral, orgánico o sintético que se añade a una composición de polímero termoplástico con el fin de modificar las propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas, o con el fin de mejorar el aspecto de la superficie o para reducir el precio del coste del material obtenido a partir de la composición.

Por "agente de nucleación", se entiende una partícula insoluble que se introduce en una composición de polímero termoplástico con el fin de aumentar la velocidad de cristalización.

Por "derivados" de un compuesto, se entiende un análogo estructural de tipo éster, éter, amida, hidroxilo y/o una sal del compuesto en cuestión.

Por "circularidad", se entiende la forma de una partícula que se mide sobre la base de un análisis de la imagen en 2 dimensiones de esta partícula según el método ISO 9176-6:2008 (E), sección 8.2. La circularidad se describe a menudo en la literatura como la diferencia entre la forma de la partícula y un círculo perfecto. La circularidad varía entre 0 y 1, una circularidad de 1 que describe las partículas que son perfectamente esféricas o cuya proyección es perfectamente circular.

Por "diámetro de Féret" F, se entiende la distancia comprendida entre una línea recta D y la línea paralela a esa dirección, de tal manera que toda la proyección de una partícula sea comprendida entre estas dos líneas paralelas. Girando la línea recta D alrededor de la partícula, el diámetro de Féret varía entre un valor máximo llamado diámetro de Féret máximo  $F_{m\acute{a}x}$  y un valor mínimo llamado diámetro de Féret mínimo  $F_{m\acute{i}n}$ . El diámetro de Féret máximo  $F_{m\acute{a}x}$  y el diámetro de Féret mínimo  $F_{m\acute{i}n}$  se miden según el método ISO 9176-6:2008 (E), sección 8.1.2.

Por "relación de forma", se entiende la relación  $F_{m\acute{i}n}/F_{m\acute{a}x}$ , como se define en el método ISO 9176-6:2008 (E), sección 8.1.3.

Por "tamaño de partícula", se entiende el diámetro de círculo equivalente (ECD) de la partícula, calculado según el método ISO 9176-6:2008 (E), sección 7.

Por medio "cosméticamente aceptable" se entiende un medio compatible con los materiales y/o las fibras de queratina de seres humanos, como, por ejemplo, de manera no limitativa, piel, mucosas, uñas, pestañas, cejas, cuero cabelludo y/o cabello.

Por "procedimiento de fabricación aditiva" se entiende un procedimiento según el cual las piezas termoplásticas se fabrican por adición de capas sucesivas de material bajo control de un ordenador. Se puede citar como ejemplo de procedimiento de fabricación aditiva el procedimiento de impresión 3D.

#### Composición cosmética que comprende partículas de polímeros termoplásticos

La presente invención tiene por objeto una composición cosmética que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, partículas de polímeros termoplásticos obtenidas por un procedimiento que comprende la etapa a) de preparación de una composición que comprende al menos un polímero termoplástico elegido entre el grupo constituido por homopolímeros de hidroxialcanoatos, copolímeros de hidroxialcanoatos y sus mezclas y al menos un plastificante y la etapa b) de obtención de partículas de polímeros termoplásticos a partir de la composición preparada en a) por un procedimiento de granulación en agua.

Las partículas pueden estar presentes en la composición cosmética en un contenido total en peso que varía de 0,1 % a 10,0 %, preferentemente de 0,3 % a 8,0 %, más preferentemente de 0,5 % a 5,0 %, aún más

preferentemente de 1,0 % a 3,0 % con respecto al peso total de la composición.

La composición cosmética puede comprender al menos un disolvente seleccionado entre el grupo constituido por agua, alcoholes monohídricos, alcoholes polihídricos, glicerina, glicoles, polialquilenglicoles y sus mezclas, preferentemente entre el grupo constituido por etanol, propanol, butanol, isopropanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, decanodiol, glicerina, agua y sus mezclas.

La composición cosmética puede comprender al menos un aceite. El aceite puede ser seleccionado entre el grupo constituido por siliconas, hidrocarburos, ésteres, amidas grasas, éteres y sus mezclas.

La composición cosmética puede comprender al menos un agente estructurante. Los agentes estructurantes pueden ser utilizados para suspender o dispersar las partículas abrasivas. Los agentes estructurantes se agrupan generalmente en función de su solubilidad, su dispersibilidad, o compatibilidad de fase. Los agentes estructurantes pueden, por ejemplo, elegirse entre agentes poliméricos, gomas naturales o sintéticas y polisacáridos.

La composición cosmética puede tener un pH que varía entre 4,5 y 7, preferentemente entre 4,7 y 6.

#### Uso cosmético de partículas de polímeros termoplásticos

La presente invención también tiene por objeto el uso cosmético de partículas de polímeros termoplásticos obtenidas por un procedimiento que comprende la etapa a) de preparación de una composición que comprende al menos un polímero termoplástico elegido entre el grupo constituido por homopolímeros de hidroxialcanoatos, copolímeros de hidroxialcanoatos y sus mezclas y al menos un plastificante y la etapa b) de obtención de partículas de polímeros termoplásticos a partir de la composición preparada en a) por un procedimiento de granulación en agua, como agentes de exfoliación para la piel humana.

El polímero termoplástico puede elegirse preferentemente entre el grupo constituido por poli(3-hidroxiбутирато), poli(3-hidroxihexanoato), poli(3-hidroxi valerato), poli(3-hidroxi бутирато-co-3-hidroxi valerato), poli(3-hidroxi бутирато-co-3-hidroxi hexanoato), poli(3-hidroxi бутирато-co-3-hidroxi valerato) y sus mezclas. El polímero termoplástico puede ser lo más preferentemente poli(3-hidroxi бутирато).

Las partículas pueden tener una circularidad que varía de 0,90 a 1, preferentemente de 0,98 a 1.

Las partículas pueden tener una relación de forma que varía de 0,80 a 1, preferentemente de 0,87 a 1.

Las partículas pueden tener un tamaño que varía de 250 µm a 1000 µm, preferentemente de 250 µm a 500 µm.

Las partículas obtenidas por el procedimiento descrito anteriormente son esféricas, de tamaño pequeño y tienen una granulometría relativamente homogénea, y convienen por tanto particularmente para un uso como agentes exfoliantes en composiciones cosméticas. Estas partículas también pueden ser utilizadas como materia prima en procedimientos de inyección de plástico o rotomoldeo.

#### Procedimiento de granulación en agua

Como se ha explicado anteriormente, el procedimiento de granulación en agua, también llamado procedimiento de granulación con cabezal bajo agua es un procedimiento conocido por el experto en la materia. Tal procedimiento se describe, por ejemplo, en la patente FR1247574.

#### Etapa a)

Al menos una porción, preferentemente la totalidad de la composición preparada en a) puede prepararse en forma de gránulos, siendo los gránulos preparados por un procedimiento de compactación o de compoundaje, preferentemente por un procedimiento de compactación.

La composición preparada en forma de gránulos puede ser una composición que comprende:

- al menos un polímero termoplástico elegido entre el grupo constituido por homopolímeros de hidroxialcanoatos, copolímeros de hidroxialcanoatos y sus mezclas; y
- al menos un plastificante.

Por "procedimiento de compactación", se entiende un procedimiento de aglomeración de una mezcla homogénea de polvos de polímeros y líquidos por aplicación de presión en una boquilla. Este procedimiento permite obtener gránulos por reducción del volumen del polvo, mientras se libera de una exposición de este último a un ciclo de temperatura elevada que podría provocar su degradación. La presencia de un plastificante en forma líquida durante la compactación permite una mejor cohesión del polvo y, por tanto, una buena adherencia del granulado compactado.

Por "procedimiento de compoundaje", se entiende un procedimiento de extrusión-granulación que permite la mezcla por fusión de un polímero con uno o más aditivos con el fin de obtener un material plástico en forma de compuestos.

5 Los gránulos se preparan preferentemente por un procedimiento de compactación. Un procedimiento de compactación es preferible al procedimiento de compoundaje ya que durante el procedimiento de compoundaje, el polímero se calienta y se cizalla y, por tanto, corre el riesgo de degradarse.

10 Es particularmente ventajoso utilizar una composición de polímeros en forma de gránulos. En efecto, cuando la composición se introduce en otras formas tales como los polvos, existe el riesgo de que estos últimos se propaguen en la planta de producción debido a la excesiva volatilidad y, por tanto, puedan ser inhalados inadvertidamente durante su manipulación por parte de un operador.

15 Etapa b)

La etapa b) del procedimiento puede comprender la subetapa b<sub>1</sub>) de obtención de una mezcla fundida por extrusión de la composición preparada en a) y la subetapa b<sub>2</sub>) de transferencia de la mezcla fundida obtenida en b<sub>1</sub>) a un dispositivo 6 de corte con cabezal bajo agua que comprende una boquilla 7 conectada a un cabezal 8 de corte bajo agua, comprendiendo la boquilla 7 una pluralidad de orificios.

20 b<sub>1</sub>) Extrusión

25 La extrusión puede realizarse en una extrusora 3. Una extrusora 3 comprende un manguito cilíndrico calentado (termorregulado) en el interior del cual gira uno o dos tornillos sin fin alimentado(s) con gránulos o polvos de materias primas por medio de dosificadores con tolva 2.

Por "extrusora de un solo husillo" se entiende una extrusora que comprende un solo tornillo sin fin.

30 Por "extrusora de doble husillo" se entiende una extrusora que comprende dos tornillos sin fin.

El o los tornillos están constituidos por un conjunto de elementos ensamblados en un árbol acanalado.

35 La extrusora 3 utilizada en b<sub>1</sub>) puede elegirse entre extrusoras de un solo husillo, extrusoras de doble husillo, extrusoras de doble husillo cónicas, extrusoras buss. La extrusora 3 utilizada en b<sub>1</sub>) puede elegirse preferentemente entre extrusoras de doble husillo y extrusoras buss. En efecto, es preferible utilizar extrusoras de doble husillo o extrusoras buss, específicamente cuando se trata al menos de una porción, preferentemente la totalidad de la composición preparada en a) se prepara en forma de gránulos, ya que permiten tener una extrusión reactiva de los componentes y ofrecen una mejor capacidad de mezcla y amasado, en un tiempo de reacción rápida y en un tiempo de permanencia corto. Ventajosamente, la tecnología buss está más adaptada a los polímeros sensibles al calor, tales como los polihidroxicanoatos y permite un buen control de los parámetros de implementación, específicamente la optimización del par tiempo-temperatura.

45 Durante la extrusión, se pueden llevar a cabo los diferentes elementos de la composición, con caudal constante, por medio de dosificadores con tolva 2 directamente en el interior de la extrusora 3, en donde se puede aplicar calor y presión para fundirlos y obtener una mezcla fundida homogénea. El caudal de alimentación de la extrusora 3 puede ser de al menos 3 kg por hora.

50 El (o cada uno de los) tornillo(s) de la extrusora 3 se caracteriza(n) por su diámetro (D) y su longitud (L), así como la relación de estos dos parámetros (L/D). El diámetro y el perfil del (o de cada uno de los) tornillo(s) de la extrusora pueden elegirse en función de los parámetros reológicos y físico-químicos de la composición de polímero extruida. El papel del (o de cada uno de los) tornillo(s) consiste en mezclar, comprimir, cizallar, calentar y transportar de forma continua la composición fluidificada y homogeneizada.

55 b<sub>2</sub>) Transferencia de la mezcla fundida

60 La transferencia de la mezcla fundida obtenida en b<sub>1</sub>) hacia el dispositivo 6 de corte con cabezal bajo agua puede facilitarse por la inserción de una bomba 4 de alimentación con engranajes entre la extrusora 3 y el dispositivo 6 de corte con cabezal bajo agua. La bomba de alimentación 4 permite avanzar con caudal constante la mezcla obtenida en b<sub>1</sub>) hacia los orificios de la boquilla 7, cuyo diámetro se selecciona según el tamaño de partículas deseadas, y con el fin de mantenerla a una presión continua en la boquilla.

La mezcla fundida obtenida en b<sub>1</sub>) puede ser alimentada en los orificios de la boquilla 7 a una presión comprendida entre 20 y 240 bars, preferentemente entre 40 bars y 130 bars.

65 Dispositivo 6 de corte con cabezal bajo agua

El dispositivo 6 de corte con cabezal bajo agua comprende una boquilla 7 conectada a un cabezal 8 de corte bajo agua.

Boquilla

5 La boquilla 7 comprende una pluralidad de orificios.

Por "entrada de la boquilla" se entiende el conjunto de los extremos de los orificios de la boquilla 7 que están más cerca de la extrusora 3 durante la implementación del procedimiento según la presente invención.

10 Por "salida de la boquilla" se entiende el conjunto de los extremos de los orificios de la boquilla 7 que están más cerca del cabezal 8 de corte bajo agua durante la implementación del procedimiento según la presente invención.

15 El conjunto de los orificios de la boquilla 7 pueden tener preferentemente la misma forma y las mismas dimensiones. El conjunto de los orificios de la boquilla 7 pueden tener preferentemente una forma cónica o cilíndrica, más preferentemente cilíndrica.

20 El diámetro máximo de los orificios de la boquilla 7 puede estar comprendido entre 0,25 mm y 1,0 mm. La longitud de los orificios de la boquilla 7 puede estar comprendida entre 2,0 mm y 10,0 mm.

Es particularmente ventajoso utilizar una boquilla 7 que tiene orificios de geometría cilíndrica ya que tal boquilla es más fácil de fabricar.

25 En caso de que el conjunto de los orificios de la boquilla tenga forma cónica, la forma cónica puede ser una forma cónica convergente, lo que significa que el diámetro de los orificios de la boquilla disminuye entre la entrada y la salida de la boquilla o una forma cónica divergente, lo que significa que el diámetro de los orificios de la boquilla aumenta entre la entrada y la salida de la boquilla.

30 Alternativamente, los orificios de la boquilla pueden tener una forma que cambia entre la entrada y la salida de la boquilla. En este caso entre la entrada y la salida de la boquilla, los orificios de la boquilla pueden tener una forma que cambia de una forma cónica convergente a una forma cilíndrica o de una forma cónica convergente a una forma cilíndrica y luego a cónica divergente o de una forma cónica convergente a una forma cilíndrica y luego a cónica convergente.

35 Cabezal 8 de corte bajo agua

El cabezal 8 de corte sumergido puede equiparse con un portacuchillos que comprende una pluralidad de cuchillas, preferentemente cuatro cuchillas. Durante la implementación del procedimiento según la presente invención, el cabezal de corte bajo agua puede tener una velocidad de rotación de al menos 500 revoluciones por minuto, preferentemente al menos a 3000 revoluciones por minuto.

El funcionamiento de la línea de microgranulación 1 se describe a continuación en la sección ejemplos de la presente solicitud.

45 Los inventores observaron sorprendentemente que el uso de un procedimiento de granulación en agua permite obtener partículas de polímeros termoplásticos esféricas que tienen una granulometría relativamente homogénea a partir de una composición que comprende al menos un polímero elegido entre el grupo constituido por homopolímeros de hidroxialcanoatos, copolímeros de hidroxialcanoatos y sus mezclas. De este modo, tales partículas pueden utilizarse en procedimientos de inyección de plástico o de rotomoldeo o como agentes de exfoliación para la piel humana en composiciones cosméticas, como se ha explicado anteriormente.

50 No obstante, a fin de poder implementar el procedimiento de granulación, fue necesario adaptarlo al uso de polímeros de hidroxialcoxilatos. En efecto, durante los primeros ensayos, los inventores observaron que se producía un fenómeno de hinchado del polímero a la salida de la boquilla. Este fenómeno de hinchado tiene como consecuencia la dificultad en controlar el tamaño de las partículas obtenidas por el procedimiento de granulación en agua y obtener partículas que tienen una granulometría relativamente homogénea.

55 Este fenómeno de hinchado puede explicarse por la propia naturaleza del polímero utilizado. En efecto, durante el paso de la masa fundida del manguito de la extrusora (de una sección larga) hacia los orificios de la boquilla (de una sección estrecha), el polímero sufre una tensión de elongación de entrada que, teniendo en cuenta la viscoelasticidad del material, puede relajarse solo ligeramente durante su permanencia en los orificios de la boquilla. Esta tensión genera, durante la salida de la boquilla, una recuperación elástica más o menos completa que provoca un hinchado, correspondiente a la supresión del estado de deformación. Se habla entonces del efecto memoria del polímero, que vuelve a su estado inicial antes de su entrada a la boquilla. Según los inventores, este fenómeno de hinchado estaría directamente relacionado con el comportamiento viscoelástico de los polímeros de hidroxialcoxilatos y más particularmente con la propiedad puramente elástica responsable del recubrimiento de la

deformación impuesta a la entrada de la boquilla, es decir, el módulo de elasticidad. Los inventores descubrieron sorprendentemente que la adición de un plastificante permite reducir la elasticidad del polímero y, por tanto, limitar su retorno a su forma inicial a la salida de la boquilla tras la deformación impuesta a la entrada de la boquilla y, por tanto, tener un mejor control del tamaño de las partículas obtenidas a la salida de la boquilla.

5

#### Composición preparada durante la etapa a)

La composición preparada durante la etapa a) del procedimiento comprende al menos un polímero termoplástico elegido entre el grupo constituido por homopolímeros de hidroxialcanoatos, copolímeros de hidroxialcanoatos y sus mezclas y al menos un plastificante.

10

#### Polímero termoplástico

El polímero termoplástico puede estar presente en la composición preparada en a) en un contenido total en peso que varía de 50 % a 99 %, preferentemente de 60 % a 85 %, más preferentemente de 60 % a 80 %, lo más preferentemente de 65 % a 75 % con respecto al peso total de la composición en a).

15

Las partículas pueden tener una tasa de biodegradabilidad de al menos 90 % después de 180 días, tal como se mide según el método de medición de la biodegradabilidad que se describe a continuación.

20

El polímero termoplástico puede elegirse preferentemente entre el grupo constituido por poli(3-hidroxiбутирато), poli(3-hidroxihexanoato), poli(3-hidroxi valerato), poli(3-hidroxi бутирато-co-3-hidroxi valerato), poli(3-hidroxi бутирато-co-3-hidroxi hexanoato), poli(3-hidroxi бутирато-co-3-hidroxi valerato) y sus mezclas. Más preferentemente, el polímero termoplástico puede ser poli(3-hidroxi бутирато).

25

El polímero termoplástico puede tener una masa molar que varía de 300.000 g/mol a 400.000 g/mol.

#### Otros polímeros

La composición preparada en a) puede comprender además al menos un polímero seleccionado entre el grupo constituido por polímeros de base biológica, biodegradables, compostables y sus mezclas.

30

Un mismo polímero puede ser de base biológica y/o biodegradable y/o compostable.

Por "polímero de base biológica" se entiende un polímero obtenido por extracción de la biomasa o por reacciones aplicadas a la biomasa.

35

Por "polímero biodegradable" se entiende un polímero que tiene una tasa de biodegradabilidad de al menos 90 % después de 180 días, tal como se mide según el método de medición de la biodegradabilidad que se describe a continuación.

40

Por "polímero compostable" se entiende un polímero que puede ser recuperado por compostaje. El compostaje es un procedimiento que consiste en colocar los productos fermentables en condiciones de temperatura, humedad, oxigenación, en presencia de microorganismos del suelo que permiten su biodegradación. Los residuos del compostaje no deben afectar a la calidad final del compost y hacerlo, por ello, no apto para uso agrícola.

45

La composición preparada en a) puede comprender además al menos un polímero seleccionado entre el grupo constituido por:

50 i) homopolímeros o copolímeros elegidos entre el grupo constituido por derivados de ácido poliláctico, policaprolactona, ácido poliglicólico y sus mezclas;

55 ii) co-poliésteres alifáticos y/o aromáticos, siendo los co-poliésteres elegidos preferentemente entre co-poliésteres que contienen monómeros elegidos entre el grupo constituido por monómeros de ácido succínico, ácido adípico, ácido tereftálico, propanodiol, butanodiol, pentanodiol y mezclas de estos monómeros, más preferentemente entre succinato de polibutileno (PBS) y/o polibutileno-adipato-tereftalato (PBAT);

60 iii) almidón y/o almidón termoplástico (TPS);  
iv) derivados de celulosa termoplástica (TPC) elegidos entre el grupo constituido por ésteres de celulosa, éteres de celulosa, alcanoatos y sus mezclas, preferentemente entre el grupo constituido por acetato de celulosa y/o nitrocelulosa;

y mezclas de los compuestos i) a iv).

#### Plastificante

65 El plastificante puede estar presente en la composición preparada en a) en un contenido total en peso que varía de 1 % a 50 %, preferentemente de 15 % a 40 %, más preferentemente de 20 % a 40 %, lo más preferentemente de



25 % a 35 % con respecto al peso total de la composición en a).

El plastificante puede elegirse entre el grupo constituido por ésteres de ácido cítrico, polioles, poliolefinas, aceites vegetales, tensioactivos y sus mezclas.

5 Los ésteres de ácido cítrico pueden elegirse preferentemente entre el grupo constituido por citrato de trietilo, citrato de tributilo, acetilcitrato de trietilo, acetilcitrato de tributilo y sus mezclas. Los polioles pueden elegirse preferentemente entre el grupo constituido por propilenglicol, glicerol y sus mezclas. Las poliolefinas pueden elegirse preferentemente entre el grupo constituido por poliisobutileno, ftalato de dibutilo, sebacato de dibutilo y sus mezclas.

10 Los aceites vegetales pueden elegirse preferentemente entre triglicéridos, más preferentemente entre el grupo constituido por aceite de ricino, aceite de soja, aceite de soja epoxidado y sus mezclas. Los tensioactivos pueden elegirse preferentemente entre el grupo constituido por sofrolípidos, polietilenglicol y sus mezclas.

15 El plastificante puede elegirse entre el grupo constituido por citrato de trietilo, citrato de tributilo, acetilcitrato de tributilo, acetilcitrato de trietilo y sus mezclas. El plastificante puede ser preferentemente citrato de tributilo.

20 Cada uno de los plastificantes o cada una de las mezclas de plastificantes descritos anteriormente puede comprenderse en la composición preparada en a) en combinación con cada uno de los homopolímeros o copolímeros de hidroxialcanoatos o con cada una de las mezclas de homopolímeros y/o copolímeros de hidroxialcanoatos descritos anteriormente.

25 La adición de un plastificante permite no solo tener un mejor control del tamaño de las partículas obtenidas a la salida de la boquilla, como se ha explicado anteriormente, sino también reducir la presión de alimentación de la boquilla permitiendo el flujo de la masa fundida en la boquilla, lo que permite llevar a cabo el procedimiento según la presente invención en buenas condiciones.

#### Carga(s)

30 La composición preparada en a) puede comprender además al menos una carga elegida entre el grupo constituido por cargas de origen vegetal, cargas de origen mineral, cargas de origen sintético y sus mezclas, preferentemente elegido entre el grupo constituido por cargas de origen vegetal, cargas de origen mineral y sus mezclas, más preferentemente entre cargas de origen vegetal.

35 La carga puede estar presente en la composición preparada en a) en un contenido total en peso que varía de 1 % a 50 %, preferentemente de 1 % a 30 %, más preferentemente de 5 % a 15 % con respecto al peso total de la composición preparada en a).

40 La introducción de las cargas en la composición según la presente invención es particularmente ventajosa ya que permite reducir el coste de las partículas pero también mejorar las propiedades termomecánicas y la estabilidad dimensional de las piezas termoplásticas moldeadas obtenidas a partir de estas partículas por un procedimiento de inyección de plástico o de rotomoldeo, ayudando a crear una armadura que permite reforzar la estructura de las piezas obtenidas de este modo.

45 Las cargas de origen vegetal pueden elegirse entre el grupo constituido por compuestos lignocelulósicos, harinas de madera, huesos de frutos triturados, cáscaras de frutas trituradas y sus mezclas. Las cargas de origen vegetal pueden elegirse preferentemente entre compuestos lignocelulósicos, más preferentemente entre celulosas, aún más preferentemente entre fibrillas de celulosa, lo más preferentemente entre el grupo constituido por fibrillas de celulosas procedentes del lino, cáñamo, avena, madera, caña, miscanthus, bambú o sus mezclas.

50 Las cargas de origen mineral pueden elegirse entre el grupo constituido por arcillas, mica, talco, tiza, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, borosilicatos, perlitas, sílices, sulfato de bario y sus mezclas.

55 Las arcillas pueden ser arcillas naturales o arcillas modificadas. Las arcillas pueden elegirse entre el grupo constituido por caolín, halloysitas y sus mezclas.

Las cargas de origen sintético pueden elegirse entre el grupo constituido por, microesferas de vidrio o sílice sintética, nanotubos de carbonos y sus mezclas.

60 Cada una de las cargas o cada una de las mezclas de las cargas descritas anteriormente puede comprenderse en la composición preparada en a) en combinación con cada uno de los homopolímeros o copolímeros de hidroxialcanoatos o con cada una de las mezclas de homopolímeros y/o copolímeros de hidroxialcanoatos descritos anteriormente y en combinación con cada uno de los plastificantes o cada una de las mezclas de plastificantes descritos anteriormente.

65 A título de ejemplo, la composición preparada en a) según la presente invención puede comprender:

- al menos un polímero termoplástico elegido entre el grupo constituido por poli(3-hidroxiбутирато), poli(3-hidroxihexanoato), poli(3-hidroxi valerato), poli(3-hidroxi бутирато-co-3-hidroxi valerato), poli(3-hidroxi бутирато-co-3-hidroxi hexanoato), poli(3-hidroxi бутирато-co-3-hidroxi valerato) y sus mezclas; y
- 5 - al menos un plastificante elegido entre el grupo constituido por citrato de trietilo, citrato de tributilo, acetilcitrato de tributilo, acetilcitrato de trietilo y sus mezclas, estando el plastificante presente en la composición preparada en a) en un contenido total en peso que varía de 1 % a 50 %, preferentemente de 15 % a 40 %, más preferentemente de 20 % a 40 %, lo más preferentemente de 25 % a 35 % con respecto al peso total de la composición preparada en a); y
- 10 - opcionalmente al menos una carga elegida entre las cargas de origen vegetal, siendo las cargas de origen vegetal elegidas entre el grupo constituido por compuestos lignocelulósicos, harinas de madera, huesos de frutos triturados, cáscaras de frutas trituradas y sus mezclas, preferentemente entre los compuestos lignocelulósicos, más preferentemente entre celulosas.

Alternativamente, la composición preparada en a) según la presente invención puede comprender:

- 15 - al menos un polímero termoplástico, siendo el polímero termoplástico poli(3-hidroxi бутирато); y
- al menos un plastificante elegido entre el grupo constituido por citrato de trietilo, citrato de tributilo, acetilcitrato de tributilo, acetilcitrato de trietilo y sus mezclas, estando el plastificante presente en la composición preparada en a) en un contenido total en peso que varía de 1 % a 50 %, preferentemente de 15 % a 40 %, más preferentemente de 20 % a 40 %, lo más preferentemente de 25 % a 35 % con respecto al peso total de la composición preparada en a); y
- 20 - opcionalmente al menos una carga elegida entre las cargas de origen vegetal, siendo las cargas de origen vegetal elegidas entre el grupo constituido por compuestos lignocelulósicos, harinas de madera, huesos de frutos triturados, cáscaras de frutas trituradas y sus mezclas, preferentemente entre los compuestos lignocelulósicos, más preferentemente entre celulosas.

Alternativamente, la composición preparada en a) según la presente invención puede comprender:

- 30 - al menos un polímero termoplástico elegido entre el grupo constituido por poli(3-hidroxi бутирато), poli(3-hidroxi hexanoato), poli(3-hidroxi valerato), poli(3-hidroxi бутирато-co-3-hidroxi valerato), poli(3-hidroxi бутирато-co-3-hidroxi hexanoato), poli(3-hidroxi бутирато-co-3-hidroxi valerato) y sus mezclas; y
- al menos un plastificante, siendo el plastificante citrato de tributilo, estando el plastificante presente en la composición preparada en a) en un contenido total en peso que varía de 1 % a 50 %, preferentemente de 15 % a 40 %, más preferentemente de 20 % a 40 %, lo más preferentemente de 25 % a 35 % con respecto al peso total de la composición preparada en a); y
- 35 - opcionalmente al menos una carga elegida entre las cargas de origen vegetal, siendo las cargas de origen vegetal elegidas entre el grupo constituido por compuestos lignocelulósicos, harinas de madera, huesos de frutos triturados, cáscaras de frutas trituradas y sus mezclas, preferentemente entre los compuestos lignocelulósicos, más preferentemente entre celulosas.

Alternativamente, la composición preparada en a) según la presente invención puede comprender:

- al menos un polímero termoplástico, siendo el polímero termoplástico poli(3-hidroxi бутирато); y
- 45 - al menos un plastificante, siendo el plastificante citrato de tributilo, estando el plastificante presente en la composición preparada en a) en un contenido total en peso que varía de 1 % a 50 %, preferentemente de 15 % a 40 %, más preferentemente de 20 % a 40 %, lo más preferentemente de 25 % a 35 % con respecto al peso total de la composición preparada en a); y
- 50 - opcionalmente al menos una carga elegida entre las cargas de origen vegetal, siendo las cargas de origen vegetal elegidas entre el grupo constituido por compuestos lignocelulósicos, harinas de madera, huesos de frutos triturados, cáscaras de frutas trituradas y sus mezclas, preferentemente entre los compuestos lignocelulósicos, más preferentemente entre celulosas.

#### Otros elementos

##### 55 Agente de nucleación

La composición preparada en a) puede comprender además al menos un agente de nucleación elegido entre el grupo constituido por nitruro de boro, uracilo, timina, citosina, ácido orótico, cloruro de amonio, ciclodextrinas, partículas de alcohol polivinílico, óxido de terbio, sacarina y sus mezclas. El agente de nucleación puede estar preferentemente comprendido en la composición preparada en a) en un contenido total en peso que varía de 0,1 % a 15 %, más preferentemente de 0,1 % a 2 % con respecto al peso total de la composición preparada en a).

Es particularmente ventajoso añadir un agente de nucleación a la composición preparada en a) ya que el agente de nucleación permite aumentar la velocidad de cristalización de las partículas formadas, lo que permite limitar el riesgo de que se forman agregados de partículas a la salida de la boquilla.

Pigmento y/o colorante

5 La composición preparada en a) puede comprender además al menos un pigmento y/o al menos un colorante elegido(s) entre el grupo constituido por dióxido de titanio, óxido de cinc, óxidos de hierro, sales de ferrocianuros, pigmentos orgánicos azoicos o antraquinonas y sus mezclas, preferentemente entre el grupo constituido por dióxido de titanio, óxido de cinc y su mezcla.

Los óxidos de hierro pueden ser de color amarillo, rojo o negro.

10 El pigmento y/o el colorante puede/pueden estar presente(s) en la composición preparada en a) en un contenido total en peso que varía de 0,5 % a 10 % con respecto al peso total de la composición preparada en a).

15 Es particularmente ventajoso añadir pigmentos y/o colorantes a la composición preparada en a) ya que ello permite colorear las partículas de manera uniforme y disimular posibles imperfecciones de color, por ejemplo, debido a la presencia de cargas en la composición.

Procedimiento de tratamiento cosmético

20 La presente invención también tiene por objeto un procedimiento de tratamiento cosmético de las irregularidades visibles y/o táctiles de la piel humana que comprende las siguientes etapas:

- i) aplicación tópica sobre la piel de una composición cosmética según la presente invención; y
- ii) mantenimiento de la composición en contacto con la piel durante una duración comprendida entre 1 min y 30 min, preferentemente entre 1 min y 5 min; y
- 25 iii) eliminación de la composición por enjuague.

Otros usos de partículas de polímeros termoplásticos

30 Las partículas de polímeros termoplásticos también pueden utilizarse como materia prima para la fabricación de piezas termoplásticas moldeadas por un procedimiento de inyección de plástico o de rotomoldeo. Se puede citar como ejemplos de piezas termoplásticas moldeadas las piezas de embalaje, específicamente piezas de embalaje para la agroindustria.

35 Las partículas de polímeros termoplásticos también pueden utilizarse como materia prima para la fabricación de piezas termoplásticas por un procedimiento de fabricación aditiva. De hecho, es particularmente ventajoso utilizar estas partículas en un procedimiento de fabricación aditiva como la impresión 3D ya que permite asegurar un mejor control del flujo del material durante la implementación de dicho procedimiento.

Método de medición de la biodegradabilidad

40 La biodegradabilidad de las partículas de polímeros termoplásticos puede medirse según el siguiente método. Se trata de un método para medir la biodegradación aeróbica de los compuestos orgánicos en una interfaz agua de mar/sedimentos mediante el análisis del dióxido de carbono liberado según la norma ISO/FDIS 19679.

45 1. Principio

50 La biodegradabilidad de los compuestos orgánicos por los microorganismos del medio marino se determina mediante un sistema de ensayo estático. En un matraz de 250 ml, la mezcla sometida al ensayo contiene 80 ml de agua de mar sintética, 30 g de sedimento marino seco y 40 mg del compuesto orgánico a analizar. El compuesto orgánico a analizar se coloca en la superficie del sedimento marino y se mantiene con una tela de nylon con una porosidad igual a 80 µm. En el resto de la descripción de este método, esta muestra se llama "producto de ensayo".

Agua de mar sintética

55 El agua de mar sintética es una solución que comprende los siguientes ingredientes en un litro de agua ultrapura:

Ingredientes	Cantidades
Cloruro de sodio (NaCl)	22 g
Cloruro de magnesio hexahidratado (MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O)	9,7 g
Sulfato de sodio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	3,7 g
Cloruro de calcio anhidro (CaCl <sub>2</sub> )	1 g
Cloruro de potasio (KCl)	0,65 g
Hidrogenocarbonato de sodio anhidro (NaHCO <sub>3</sub> )	0,20 g

La mezcla se incuba a una temperatura de 25 °C +/- 1 °C.

El CO<sub>2</sub> formado durante la degradación microbiana queda atrapado en recipientes que contienen una solución de hidróxido de bario y se determina por determinación titrimétrica dos o tres veces por semana.

- 5 El CO<sub>2</sub> liberado se compara con la cantidad de dióxido de carbono teóricamente emitido, también llamado cantidad de dióxido de carbono teórico (CO<sub>2</sub>Th) y se expresa como porcentaje. La tasa de biodegradación en un momento dado se calcula según la siguiente ecuación:

$$\text{Tasa de biodegradación} = \frac{\text{CO}_2\text{acumulado (mg/xml)}}{\text{CO}_2\text{Th (mg/xml)}} \times 100$$

10

El ensayo puede durar hasta 6 meses, pero se puede detener cuando se alcanza la fase de meseta.

CO<sub>2</sub>Th: Cantidad de dióxido de carbono teórico

- 15 La cantidad de dióxido de carbono teórico es la cantidad de dióxido de carbono, calculada a partir del contenido de carbono orgánico conocido o medida del compuesto orgánico a analizar, que debe emitirse durante la mineralización completa del mismo; el CO<sub>2</sub>Th en mg se calcula según la siguiente ecuación:

$$\text{CO}_2\text{Th} = \frac{44}{12} \times V_L \times \rho_c$$

20

en donde:

44 y 12 son respectivamente la masa molecular relativa del CO<sub>2</sub> y la masa atómica del carbono, destinadas a calcular la cantidad de CO<sub>2</sub> a partir del carbono orgánico del compuesto orgánico a analizar;

25

V<sub>L</sub> es el volumen de solución de ensayo contenido en el matraz de prueba expresado en litros;

ρ<sub>c</sub> es la concentración de carbono orgánico del compuesto orgánico a analizar en el recipiente de ensayo en mg/l.

El contenido de carbono orgánico del compuesto orgánico a analizar se mide según la norma NF EN 15407.

## 30 2. Mediciones

Se preparan tres tipos diferentes de muestras:

- Tres réplicas del producto de ensayo como se ha definido anteriormente;
- 35 • Tres réplicas de un control positivo preparado de la misma manera que el producto de ensayo, siendo el compuesto orgánico a analizar reemplazado con una sustancia de referencia: un filtro Whatman n.º 42;
- Tres réplicas de un control negativo preparado de la misma manera que el producto de ensayo, no estando presente el compuesto orgánico a analizar.

## 40 3. Criterios de validez del ensayo

La prueba se considerará válida si el porcentaje de biodegradación de la sustancia de referencia ha alcanzado al menos el 60 % en 180 días y la emisión media total de CO<sub>2</sub> del control negativo no supera los 3,5 mg de CO<sub>2</sub>/g de sedimento seco del medio (es decir, 105 mg por 30 g) al final del ensayo.

45

### Ejemplos

La invención se ilustra con más detalle por los siguientes ejemplos no limitativos presentes. Salvo indicación contraria, los porcentajes indicados son porcentajes máxicos.

50

#### Línea de procedimiento de granulación en agua

La línea 1 de procedimiento de granulación en agua utilizada para llevar a cabo el procedimiento de fabricación de las partículas de polímeros termoplásticos se representa en la Figura 1. Se compone de los siguientes elementos:

55

- un dispositivo de alimentación de composición de polímeros o dosificador con tolva 2;
- una extrusora 3;
- una bomba 4 de alimentación con engranajes con presión y caudal ajustable (con filtro);
- una válvula de orientación de masa fundida hacia la boquilla 5
- 60 - un dispositivo 6 de corte con cabezal bajo agua que comprende:

- una boquilla que comprende una pluralidad de orificios 7,

## ES 2 815 824 T3

- un cabezal 8 de corte bajo agua,
- un sistema 9 de circuito de agua templada que circula con un caudal constante y ajustable, que permite transportar las partículas 10 cortadas hacia un dispositivo de secado y

5 - un dispositivo de secado 14.

El sistema 9 de circuito de agua templada comprende una bomba 11, un intercambiador de calor 12 así como un dispositivo 13 de retención de aglomerado. El dispositivo de secado 14 comprende un dispositivo de ventilación 15.

10 La bomba 4 de alimentación con engranajes es un dispositivo de alimentación opcional en la línea 1 de procedimiento de granulación en agua, y no se requiere si la reología de la composición de polímero utilizada permite un flujo fácil y a baja presión a través de la extrusora 3 y la boquilla 7.

15 El agua del sistema 9 de circuito de agua templada circula a un caudal constante y a una temperatura comprendida entre 5 °C y 100 °C.

El dispositivo de secado 14 es un dispositivo de secado por centrifugación.

### Funcionamiento de la línea 1 de procedimiento de granulación en agua

20 En la puesta en marcha de la línea 1 de procedimiento de granulación en agua y durante el calentamiento de sus diversos elementos mencionados anteriormente, la mezcla fundida obtenida en b<sub>1</sub>) que sale de la bomba 4 de alimentación con engranajes se dirige a través de una válvula de orientación 5 hacia un recipiente de recuperación. Después de la estabilización de las temperaturas, la válvula 5 se acciona para orientar la mezcla fundida obtenida en b<sub>1</sub>) a los orificios de la boquilla 7. La boquilla 7 se calienta preferentemente a una temperatura que varía entre 155 °C y 200 °C, correspondiente a la temperatura de fusión del polímero contenido en la composición. La temperatura del agua de refrigeración se ajusta preferentemente de 40 °C a 80 °C. El cabezal 7 de corte bajo agua se pone en marcha simultáneamente, siendo la velocidad de corte (velocidad de rotación de las cuchillas) ajustada preferentemente a 5000 revoluciones por minuto con el fin de obtener el diámetro de partículas deseado.

30 La mezcla fundida obtenida en b<sub>1</sub>) se alimenta en los orificios de la boquilla 7 a una presión comprendida entre 2.000.000 Pa y 24.000.000 Pa, preferentemente entre 4.000.000 Pa y 13.000.000 Pa. En la puesta en marcha del procedimiento de granulación, la presión de alimentación de la mezcla fundida obtenida en b<sub>1</sub>) en los orificios de la boquilla 7 se establece en al menos el 50 % de su valor nominal en un tiempo muy corto antes de estabilizarse sustancialmente durante el procedimiento entre 4.000.000 Pa y 13.000.000 Pa.

40 Después del corte, las partículas 10 son conducidas a través del circuito 9 de agua templada hacia el dispositivo 14 de secado por centrifugación. En un dispositivo de secado por centrifugación, el agua se separa de las partículas 10 y permanece en el circuito 9 de agua templada y se acumula en un depósito 16, permaneciendo su temperatura constante por un intercambiador de calor 12. Las partículas secas 10 se transfieren a través del canal 17 hacia las bandejas de recuperación 18.

### Fabricación de partículas de polímeros termoplásticos

45 Las partículas de polímeros termoplásticos se han preparado a partir de las siguientes composiciones 1 y 2 siguiendo el modo operatorio descrito a continuación:

	Poli(3-hidroxitirato) <sup>1</sup>	Citrato de tributilo <sup>2</sup>	Celulosa <sup>3</sup>	Nitrato de boro <sup>4</sup>	Dióxido de titanio <sup>5</sup>
Composición 1	77,5 %	10 %	5 %	0,5 %	7 %
Composición 2	82,5 %	10 %	0	0,5 %	7 %

<sup>1</sup>Biomer® biopolíster comercializado por la sociedad Biomer

<sup>2</sup>Citrofol® B1 comercializado por la sociedad Jungbunzlauer

<sup>3</sup>Vitacel HF 101 comercializado por la sociedad JRS

<sup>4</sup>Nitrato de boro comercializado por la sociedad Sigma Aldrich

<sup>5</sup>Dióxido de titanio e171 comercializado por la sociedad Colorey SAS

### Modo operatorio

50 La mezcla de poli(3-hidroxitirato), citrato de tributilo, celulosa (si está presente) y nitrato de boro se prepara en forma de gránulos por compactación.

55 Los gránulos compactados mezclados con dióxido de titanio son extruidos en una extrusora de doble husillo Leistritz® (longitud 36D (36 \* 50 mm), tornillo "soft"). La temperatura de la extrusora es de 175 °C ± 5 °C y la presión en la extrusora es de 160 bars ± 10 bars. El tiempo de permanencia en la extrusora es de aproximadamente 4

minutos. Durante esta etapa, el conjunto de los componentes (gránulos compactados + dióxido de titanio) se mezclan, comprimen, cizallan, calientan con el fin de obtener una mezcla fundida que se transfiere de forma continua y homogénea hacia la bomba de alimentación con engranajes gracias al movimiento de rotación de los tornillos de extrusión.

5 La mezcla fundida que sale de la bomba de alimentación con engranajes se dirige entonces a través de la válvula de orientación hacia los orificios de la boquilla del dispositivo de corte con cabezal bajo agua. El dispositivo de corte con cabezal bajo agua utilizado es el modelo 6 A5 de la marca Gala®. Los orificios de la boquilla son cilíndricos y todas tienen la misma forma. La boquilla comprende 336 orificios que tiene cada uno un diámetro de 0,36 mm y una longitud de 4 mm ± 0,5 mm. Durante la implementación del procedimiento, solo el 50 % de los orificios están abiertos. La boquilla se calienta a una temperatura de 190 °C ± 5 °C. La mezcla fundida se alimenta en los orificios de la boquilla a una presión de aproximadamente 11.000.000 Pa. En la puesta en marcha del procedimiento de granulación, la presión de alimentación de la mezcla fundida en los orificios de la boquilla se establece en al menos el 50 % de su valor nominal en un tiempo muy corto antes de estabilizarse sustancialmente durante el procedimiento entre 1.000.000 Pa y 12.000.000 Pa. El cabezal de corte bajo agua que comprende 12 cuchillas se pone en marcha simultáneamente, siendo la velocidad de corte (velocidad de rotación de las cuchillas) ajustada a 5000 revoluciones por minuto para obtener el diámetro de partículas deseado de 400 µm ± 50 µm. La temperatura del agua de refrigeración está fijada en 65 °C.

20 Después del corte, las partículas son conducidas a través del circuito de agua templada hacia el dispositivo de secado por centrifugación. Las partículas secas se transfieren a continuación a través del canal hacia las bandejas de recuperación.

25 Las partículas obtenidas a partir de la composición 2 tienen una circularidad de 0,99 ± 0,01 y una relación de forma de 0,87 ± 0,07.

Composiciones cosméticas que comprenden partículas de polímeros termoplásticos

30 Se han preparado una crema exfoliante y un gel espumoso exfoliante que comprende partículas de polímeros termoplásticos a partir de las composiciones 1 y 2 según el procedimiento descrito anteriormente.

Crema exfoliante

Ingrediente	Cantidad (%)
Estearato de glicerol	8,90
Triglicérido caprílico/cáprico	5,21
Dimeticona	5,21
Butilenglicol	5,21
Coco sulfato de sodio	4,48
Alcohol cetílico	2,00
Poligliceril-3-diisostearato	1,77
Cocamide Mipa	0,90
Ácido cítrico	0,37
Agente de textura	0,47
Conservadores	0,65
EDTA disódico	0,10
Partículas de polímeros termoplásticos obtenidas a partir de la composición 1 o 2	10,00
Agua	c.s.p. 100

35 Gel espumoso exfoliante

Ingrediente	Cantidad (%)
Laureth sulfato de sodio	16,00
Copolímero de acrilatos	5,20
Cocamidopropil betaína	5,00
Decil glucósido	2,50
Extracto vegetal	1,00
Ácido cítrico	0,28
EDTA disódico	0,10
Cloruro de guar hidroxipropiltrimonio	0,05
Hidróxido de sodio	0,05
Conservadores	0,9
Partículas de polímeros termoplásticos obtenidas a partir de la composición 1 o 2	10,00
Agua	c.s.p. 100

Medición del módulo de elasticidad

5 El módulo de elasticidad de las siguientes composiciones 3 y 4 se midió con un reómetro rotacional plano-plano RDA2 de la marca Texas Instrument®. Estas composiciones también pueden utilizarse con el fin de fabricar partículas de polímeros termoplásticos en un procedimiento según la presente invención.

	Poli(3-hidroxitirato) <sup>1</sup>	Citrato de tributilo <sup>2</sup>	Celulosa <sup>3</sup>	Nitrato de boro <sup>4</sup>	Dióxido de titanio <sup>5</sup>
Composición 3	72,5 %	15 %	5 %	0,5 %	7 %
Composición 4	62,5 %	25 %	5 %	0,5 %	7 %

<sup>1</sup>Biomer® biopolíester comercializado por la sociedad Biomer

<sup>2</sup>Citrofol® B1 comercializado por la sociedad Jungbunzlauer

<sup>3</sup>Vitacel HF 101 comercializado por la sociedad JRS

<sup>4</sup>Nitrato de boro comercializado por la sociedad Sigma Aldrich

<sup>5</sup>Dióxido de titanio e171 comercializado por la sociedad Colorey SAS

10 • Resultados

	Módulo de elasticidad (Pa) medido a t = 20 s
Composición 3	156
Composición 4	74

15 • Conclusión

La adición de un plastificante a la composición a partir de la cual se preparan las partículas de polímeros termoplásticos permite reducir el módulo de elasticidad de la composición.

Medición del hinchado diametral a la salida de la boquilla en función de la presión de alimentación de la boquilla

20 El hinchado diametral de las composiciones 5, 6 y 7 descritas a continuación se midió con un reómetro capilar con el fin de determinar la influencia de la presencia de plastificante en la composición sobre el hinchado diametral del polímero a la salida de la boquilla.

	Poli(3-hidroxitirato) <sup>1</sup>	Citrato de tributilo <sup>2</sup>	Celulosa <sup>3</sup>	Nitrato de boro <sup>4</sup>	Dióxido de titanio <sup>5</sup>
Composición 5	82,5 %	10 %	0	0,5 %	7 %
Composición 6	72,5 %	20 %	0	0,5 %	7 %
Composición 7	62,5 %	30 %	0	0,5 %	7 %

<sup>1</sup>Biomer® biopolíester comercializado por la sociedad Biomer

<sup>2</sup>Citrofol® B1 comercializado por la sociedad Jungbunzlauer

<sup>3</sup>Vitacel HF 101 comercializado por la sociedad JRS

<sup>4</sup>Nitrato de boro comercializado por la sociedad Sigma Aldrich

<sup>5</sup>Dióxido de titanio e171 comercializado por la sociedad Colorey SAS

25 Estas composiciones también pueden utilizarse con el fin de fabricar partículas de polímeros termoplásticos en un procedimiento según la presente invención.

30 • Modo operativo

El reómetro capilar utilizado es un reómetro capilar bicanal de tipo RH7 de la sociedad Malvern.

35 Las mezclas fundidas de las composiciones 5, 6 y 7 son empujadas a través de un pistón, a una velocidad creciente controlada a través de una boquilla con un orificio que tiene un diámetro de 0,5 mm y una longitud de 8 mm. La boquilla se mantiene a una temperatura de 175 °C. El hinchado diametral se define como la relación del diámetro del anillo que sale de la boquilla con respecto al diámetro de la boquilla. La variación del hinchado diametral en función de la presión aplicada se mide sucesivamente en dos muestras distintas de cada una de las composiciones para un intervalo de tasa de cizallamiento de 50 s<sup>-1</sup> a 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> con el fin de aprehender el comportamiento del estado fundido de cada una de las composiciones.

40 El promedio, la desviación típica ( $\sigma$ ), el valor mínimo (G mín), el valor máximo (G máx) del hinchado diametral, así como el valor mínimo (P mín) y el valor máximo (P máx) de la presión de alimentación de la boquilla se calculan para

cada una de las composiciones. También se calcula el coeficiente de determinación lineal ( $R^2$ ) para cada una de las composiciones.

• Resultados

5

	Promedio	$\sigma$	G mín	G máx	P mín (bars)	P máx (bars)	$R^2$
Composición 5	1,26	0,06	1,04	1,42	113,00	283,73	0,46
Composición 6	1,34	0,04	1,20	1,44	43,78	184,31	0,30
Composición 7	1,41	0,16	1,08	1,70	32,66	81,12	0,92

• Conclusión

10 La adición de un plastificante a la composición a partir de la cual se preparan las partículas de polímeros termoplásticos permite reducir la presión de alimentación de la boquilla, lo que permite que el procedimiento se implemente en buenas condiciones, evitando las variaciones excesivas de presión y el aumento de la presión hasta un umbral crítico que puede conducir a la detención completa de la línea de procedimiento de granulación y, por consiguiente, el bloqueo de la boquilla debido a la degradación de la composición en los orificios de la boquilla. La adición de un plastificante también permite un mejor control del tamaño de las partículas obtenidas a la salida de la boquilla. En efecto, eligiendo la presión correcta de alimentación de la boquilla, es posible limitar el fenómeno de hinchado y tener un mejor control del tamaño de las partículas obtenidas a la salida de la boquilla.

15

Medición de la biodegradabilidad

20 La biodegradabilidad de las partículas de polímeros termoplásticos preparadas a partir de la composición 2 se midió según el método de medición de la biodegradabilidad descrito anteriormente.

El sedimento marino que se utilizó para llevar a cabo la medición es un sedimento marino tomado en Gravelines (Francia) el 5 de junio de 2016. El contenido de carbono orgánico del sedimento es del 1,7 %.

25 Los valores medios de las emisiones teóricas de  $CO_2$  ( $CO_2Th$ ) medidos en 40 mg de muestra en 100 ml de mezcla (sedimento seco + agua de mar sintética) son iguales a:

- 76,1 mg para el producto de ensayo; y
- 62,0 mg para el control positivo.

30 Las partículas tienen un porcentaje de biodegradación de 90 % a los 81 días.



## REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, partículas de polímeros termoplásticos obtenidas por un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

a) preparación de una composición que comprende:

- al menos un polímero termoplástico elegido entre el grupo constituido por homopolímeros de hidroxialcanoatos, copolímeros de hidroxialcanoatos y sus mezclas; y
- al menos un plastificante; y

b) obtención de partículas de polímeros termoplásticos a partir de la composición preparada en a) por un procedimiento de granulación en agua.

2. Composición según la reivindicación 1, en donde:

- el polímero termoplástico está presente en la composición preparada en a) en un contenido total en peso que varía de 50 % a 99 %, preferentemente de 60 % a 85 %, más preferentemente de 60 % a 80 %, lo más preferentemente de 65 % a 75 % con respecto al peso total de la composición preparada en a); y/o
- el plastificante está presente en la composición preparada en a) en un contenido total en peso que varía de 1 % a 50 %, preferentemente de 15 % a 40 %, más preferentemente de 20 % a 40 %, lo más preferentemente de 25 % a 35 % con respecto al peso total de la composición en a).

3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición preparada en a) comprende además al menos una carga elegida entre el grupo constituido por cargas de origen vegetal, cargas de origen mineral, cargas de origen sintético y sus mezclas, preferentemente entre el grupo constituido por cargas de origen vegetal, cargas de origen mineral y sus mezclas, más preferentemente entre cargas de origen vegetal.

4. Composición según la reivindicación 3, en donde:

- las cargas de origen vegetal se eligen entre el grupo constituido por compuestos lignocelulósicos, harinas de madera, huesos de frutos triturados, cáscaras de frutas trituradas y sus mezclas, preferentemente entre los compuestos lignocelulósicos, más preferentemente entre celulosas, aún más preferentemente entre fibrillas de celulosa, lo más preferentemente entre las fibrillas de celulosas procedentes del lino, cáñamo, avena, madera, caña, miscanthus, bambú o sus mezclas; y/o
- las cargas de origen mineral se eligen entre el grupo constituido por arcillas, mica, talco, tiza, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, borosilicatos, perlitas, sílices, sulfato de bario y sus mezclas.

5. Composición según la reivindicación 3 o 4, en donde la carga está presente en la composición preparada en a) preferentemente en un contenido total en peso que varía de 1 % a 50 %, preferentemente de 1 % a 30 %, más preferentemente de 5 % a 15 % con respecto al peso total de la composición preparada en a).

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el plastificante puede elegirse entre el grupo constituido por ésteres de ácido cítrico, polioles, poliolefinas, aceites vegetales, tensioactivos y sus mezclas.

7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el plastificante puede elegirse entre el grupo constituido por citrato de trietilo, citrato de tributilo, acetilcitrato de tributilo, acetilcitrato de trietilo y sus mezclas, preferentemente citrato de tributilo.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero termoplástico se elige entre el grupo constituido por poli(3-hidroxi-butirato), poli(3-hidroxi-hexanoato), poli(3-hidroxi-valerato), poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato), poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato), poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) y sus mezclas, preferentemente poli(3-hidroxi-butirato).

9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero termoplástico tiene una masa molar que varía de 300.000 g/mol a 400.000 g/mol.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición preparada en a) comprende además al menos un polímero seleccionado entre el grupo constituido por:

- i) homopolímeros o copolímeros elegidos entre el grupo constituido por derivados de ácido poliláctico, policaprolactona, ácido poliglicólico y sus mezclas;
- ii) copoliésteres alifáticos y/o aromáticos;
- iii) almidón y/o almidón termoplástico (TPS);
- iv) derivados de celulosa termoplástica (TPC) elegidos entre el grupo constituido por ésteres de celulosa, éteres

de celulosa, alcanoatos y sus mezclas;

y mezclas de los compuestos i) a iv).

- 5 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición obtenida en a) comprende además al menos un agente de nucleación elegido entre el grupo constituido por nitruro de boro, uracilo, timina, citosina, ácido orótico, cloruro de amonio, ciclodextrinas, partículas de alcohol polivinílico, óxido de terbio, sacarina y sus mezclas.
- 10 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición obtenida en a) comprende además al menos un pigmento y/o al menos un colorante elegido(s) entre el grupo constituido por dióxido de titanio, óxido de cinc, óxidos de hierro, sales de ferrocianuros, pigmentos orgánicos azoicos o antraquinonas y sus mezclas, preferentemente entre el grupo constituido por dióxido de titanio, óxido de cinc y su mezcla.
- 15 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos una porción, preferentemente la totalidad de la composición preparada en a) se prepara en forma de gránulos, siendo los gránulos preparados por un procedimiento de compactación o de compoundaje, preferentemente por un procedimiento de compactación.
- 20 14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa b) del procedimiento comprende las siguientes subetapas:
- 25 b<sub>1</sub>) obtención de una mezcla fundida por extrusión de la composición preparada en a); y  
b<sub>2</sub>) transferencia de la mezcla fundida obtenida en b<sub>1</sub>) hacia un dispositivo (6) de corte con cabezal bajo agua que comprende una boquilla (7) conectada a un cabezal (8) de corte bajo agua, comprendiendo la boquilla (7) una pluralidad de orificios.
- 30 15. Composición según la reivindicación anterior, en donde durante la etapa b<sub>2</sub>), la mezcla fundida obtenida en b<sub>1</sub>) se alimenta en los orificios de la boquilla (7) a una presión comprendida entre 2.000.000 Pa y 24.000.000 Pa, preferentemente entre 4.000.000 Pa y 13.000.000 Pa.
- 35 16. Composición según la reivindicación 14 o 15, en donde el conjunto de los orificios de la boquilla (7) tienen la misma forma y las mismas dimensiones, siendo la forma preferentemente cónica o cilíndrica, más preferentemente cilíndrica.
- 40 17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en donde:
- el diámetro máximo de los orificios de la boquilla (7) está comprendido entre 0,25 mm y 1,0 mm; y
  - la longitud de los orificios de la boquilla (7) está comprendida entre 2,0 mm y 10,0 mm.
- 45 18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las partículas tienen:
- una circularidad que varía de 0,90 a 1, preferentemente de 0,98 a 1; y
  - una relación de forma que varía de 0,80 a 1, preferentemente de 0,87 a 1; y
  - un tamaño que varía de 250 µm a 1000 µm, preferentemente de 250 µm a 500 µm.
- 50 19. Uso cosmético de las partículas de polímeros termoplásticos como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores como agentes de exfoliación para la piel humana.
- 55 20. Procedimiento de tratamiento cosmético de las irregularidades visibles y/o táctiles de la piel humana que comprende las siguientes etapas:
- i) aplicación tópica sobre la piel de una composición cosmética como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18; y
  - ii) mantenimiento de la composición en contacto con la piel durante una duración comprendida entre 1 min y 30 min, preferentemente entre 1 min y 5 min; y
  - iii) eliminación de la composición por enjuague.

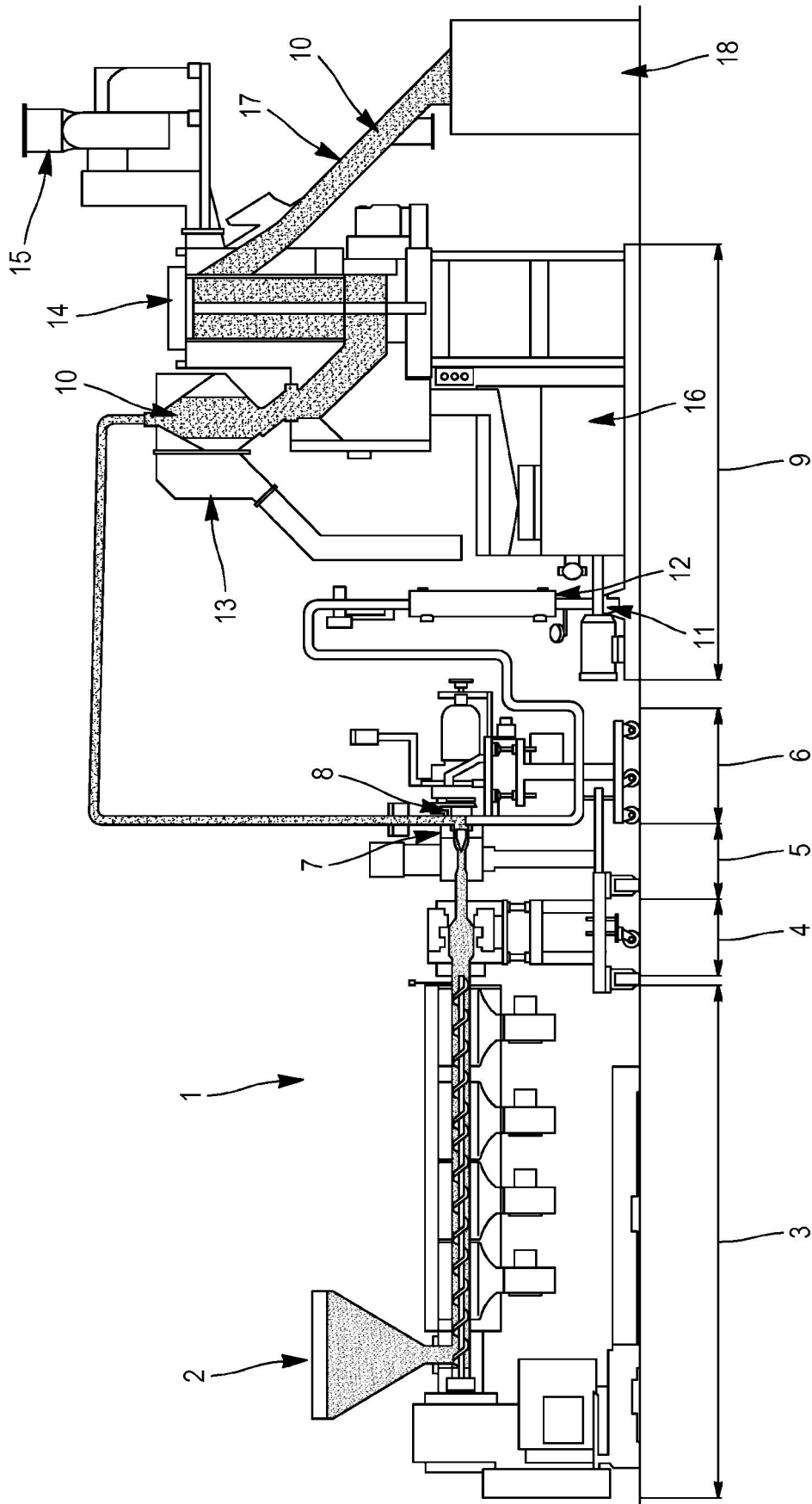


FIG. 1