



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 972**

51 Int. Cl.:

**A61Q 1/06** (2006.01)

**A61Q 1/04** (2006.01)

**A61K 8/90** (2006.01)

**A61K 8/81** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03782505 .6**

96 Fecha de presentación : **26.09.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1545440**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

54

Título: **Composición cosmética que comprende un polímero secuenciado y un plastificante.**

30

Prioridad: **26.09.2002 FR 02 11949**  
**20.12.2002 FR 02 16437**  
**21.05.2003 FR 03 06121**

73

Titular/es: **L'Oréal**  
**14, rue Royale**  
**75008 Paris, FR**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2011**

72

Inventor/es: **Blin, Xavier y**  
**Ferrari, Véronique**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2011**

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 355 972 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**

- [0001]** La presente invención tiene por objeto una composición cosmética que contiene un polímero secuenciado y un plastificante particulares, destinada a ser aplicada sobre las materias queratínicas de los seres humanos, como la piel, los labios, las pestañas, las cejas, las uñas o el cabello. La composición está más particularmente destinada a ser aplicada sobre la piel o los labios.
- 5
- [0002]** La composición según la invención puede ser una composición de maquillaje o una composición de cuidado de las materias queratínicas, especialmente de la piel y de los labios, y preferentemente una composición de maquillaje.
- 10
- [0003]** La composición de maquillaje puede ser un producto de maquillaje de los labios (carmín de labios), una base de maquillaje, una sombra de ojos, un colorete, un producto corrector de ojeras, un perfilador de ojos, un producto de maquillaje del cuerpo, un rímel, un esmalte de uñas o un producto de maquillaje del cabello.
- 15
- [0004]** La composición de cuidado puede ser un producto de cuidado de la piel del cuerpo y de la cara, especialmente un producto solar, o un producto de coloración de la piel (tal como un autobronceador). La composición puede ser igualmente un producto capilar, especialmente para el mantenimiento del peinado o el modelado del cabello.
- 20
- [0005]** Las composiciones de carmín de labios y de base de maquillaje son habitualmente empleadas para aportar un color estético a los labios o a la piel, especialmente a la cara. Estos productos de maquillaje contienen generalmente fases grasas, tales como ceras y aceites, pigmentos y/o cargas, y eventualmente aditivos, como principios activos cosméticos o dermatológicos.
- 25
- [0006]** Estas composiciones, cuando se aplican sobre
- 30
- 35

la piel, presentan el inconveniente de transferirse, es decir, de depositarse al menos en parte, dejando trazas, sobre ciertos soportes con los que pueden tomar contacto, y especialmente un vaso, una taza, un cigarrillo, una  
5 prenda de ropa o la piel. Resulta de ello una persistencia mediocre de la película aplicada, que necesita una renovación regular de la aplicación de la composición de base de maquillaje o de carmín de labios. Por otra parte, la aparición de estas trazas inaceptables especialmente  
10 sobre los cuellos de las blusas puede apartar a algunas mujeres de la utilización de este tipo de maquillaje.

**[0007]** Se buscan, pues, composiciones de maquillaje de las materias queratínicas, especialmente de los labios y de la piel, ventajosamente «sin transferencia», que  
15 presenten la ventaja de formar un depósito de buena persistencia, especialmente que no se deposite, al menos en parte, sobre los soportes con los que toman contacto (vaso, ropa, cigarrillo, tejidos).

**[0008]** Para mejorar la persistencia de los productos de maquillaje, es conocida la utilización de polímeros filmógenos. Por ejemplo, los documentos US-6074654 y  
20 W002/067877 proponen emplear resinas de siliconas. Pero la introducción de estos polímeros filmógenos puede dar lugar a películas demasiado duras, que tienen entonces  
25 tendencia a agrietarse en el transcurso del tiempo. En particular, estas películas duras no siguen correctamente el movimiento de la piel o de los labios y presentan, por lo tanto, una mala persistencia sobre la piel o los labios, disgregándose la película rápidamente.

30 Por otra parte, una película demasiado dura depositada sobre los labios o la piel provocará una sensación de tirantez, haciendo que el depósito sea incómodo para la usuaria.

**[0009]** La presente invención tiene, pues, por objeto  
35 proporcionar una composición cosmética apta para formar

una película flexible, capaz especialmente de seguir los movimientos de los labios o de la piel.

**[0010]** La patente EE.UU. 6.513.206 describe composiciones cosméticas, y especialmente carmines de labios, que contienen copolímeros etilénicos lineales preparados por GTP (Group Transfer Polymerisation) en asociación con citrato de triisoestearilo. La patente GB 1.324.745 se relaciona con composiciones de maquillaje de tipo emulsión de agua en aceite o de aceite en agua que contienen copolímeros de bloques bi- o trisecuenciados emulsionantes, o también polímeros estadísticos, y contempla su asociación con adipato de diisopropilo, que permite una mejor hidratación de la piel. La solicitud de patente WO 00/26285 describe composiciones en forma de gel que contienen un polímero tribloque, en estrella, radial o multibloque, lineal o injertado, en asociación con un éster. La solicitud FR-A-2.798.061 describe una composición cosmética que contiene una dispersión de partículas de polímeros estabilizadas en superficie por un copolímero secuenciado.

**[0011]** La invención tiene igualmente por objeto proporcionar una composición cosmética que forma un depósito sobre las materias queratínicas, en particular sobre la piel o los labios, confortable en el transcurso del tiempo.

**[0012]** Los inventores han descubierto que es posible obtener tal composición utilizando un polímero secuenciado particular asociado a un plastificante particular.

**[0013]** De un modo más preciso, la presente invención tiene, pues, por objeto una composición cosmética, especialmente para el maquillaje o el cuidado de las materias queratínicas, en particular de la piel o de los labios, que contiene un medio líquido orgánico cosméticamente aceptable, un polímero secuenciado y un plastificante, caracterizada por:

- ser el polímero secuenciado un polímero etilénico lineal filmógeno que contiene primera y segunda secuencias unidas entre sí por un segmento intermedio, que es un polímero estadístico que incluye al menos un  
5 monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia,

siendo seleccionada la primera secuencia del polímero entre:

- a) una secuencia que tiene una Tg superior  
10 o igual a 40°C,

- b) una secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C y

- c) una secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C, y

15 siendo seleccionada la segunda secuencia en una categoría a), b) o c) diferente de la primera secuencia;

y teniendo dicho polímero secuenciado un índice de polidispersidad I superior o igual a 2,8, y

20 - ser el plastificante tal como se describe más adelante.

**[0014]** Ventajosamente, el polímero secuenciado está exento de estireno.

25 **[0015]** Ventajosamente aún, el polímero secuenciado es no elastomérico.

**[0016]** Preferentemente también, la primera y segunda secuencias son incompatibles entre sí.

30 **[0017]** La composición según la invención permite obtener un depósito, especialmente un depósito de maquillaje, sobre las materias queratínicas, especialmente sobre la piel o los labios, que tiene un buen brillo y buenas propiedades de ausencia de transferencia.

35 **[0018]** La composición según la invención permite igualmente obtener un depósito sobre las materias queratínicas, especialmente sobre la piel o los labios, que

no presenta sensación de resecaación o de tirantez: el depósito así obtenido es, pues, confortable en el curso del tiempo para la usuaria.

5 **[0019]** La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de maquillaje de las materias queratínicas, especialmente de la piel o de los labios, consistente en la aplicación sobre las materias queratínicas, especialmente sobre la piel o los labios, de una composición tal como se ha definido anteriormente.

10 **[0020]** La invención tiene también por objeto la utilización de una composición tal como se ha definido anteriormente para obtener un depósito, especialmente un maquillaje, sobre las materias queratínicas, en particular sobre la piel o los labios, flexible y/o confortable en  
15 el curso del tiempo.

**[0021]** Por medio líquido orgánico cosméticamente aceptable, se entiende un medio que incluye al menos un compuesto orgánico líquido a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica ( $10^5$  Pa) compatible con las mate-  
20 rias queratínicas, especialmente la piel y los labios, tal como los aceites o los solventes orgánicos habitualmente empleados en las composiciones cosméticas. El polímero secuenciado de la composición según la invención es un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno.

25 **[0022]** Por polímero "etilénico", se entiende un polímero obtenido por polimerización de monómeros que tienen una insaturación etilénica.

**[0023]** Por polímero "secuenciado", se entiende un polímero que comprende al menos 2 secuencias distintas,  
30 preferentemente al menos 3 secuencias distintas.

**[0024]** El polímero es un polímero de estructura lineal. En contraposición, un polímero de estructura no lineal es, por ejemplo, un polímero de estructura ramificada, en estrella, injertada u otra. Por polímero "filmógeno"  
35 no", se entiende un polímero apto para formar, por sí so-

lo o en presencia de un agente auxiliar de formación de película, una película continua y adherente sobre un soporte, especialmente sobre las materias queratínicas.

**[0025]** Por "secuencias incompatibles entre sí", se entiende que la mezcla formada por el polímero correspondiente a la primera secuencia y por el polímero correspondiente a la segunda secuencia no es miscible en el líquido orgánico mayoritario en peso del medio líquido orgánico de la composición, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica ( $10^5$  Pa), para un contenido de la mezcla de polímeros superior o igual al 5% en peso con respecto al peso total de la mezcla (polímeros y solvente), entendiéndose que:

i) dichos polímeros están presentes en la mezcla en un contenido tal que la razón ponderal respectiva va de 10/90 a 90/10, y que

ii) cada uno de los polímeros correspondientes a la primera y segunda secuencias tiene una masa molecular media (ponderal o numérica) igual a la del polímero secuenciado +/- 15%.

**[0026]** En caso de que el medio líquido orgánico incluya una mezcla de líquidos orgánicos, y en la hipótesis de dos o más líquidos orgánicos presentes en proporciones másicas idénticas, dicha mezcla de polímeros no es miscible en al menos uno de ellos.

**[0027]** Por supuesto, en caso de que el medio líquido orgánico incluya un único líquido orgánico, este último es el líquido orgánico mayoritario.

**[0028]** Ventajosamente, el líquido orgánico mayoritario de la composición es el solvente orgánico de polimerización del polímero secuenciado o el solvente orgánico mayoritario de la mezcla de solventes orgánicos de polimerización del polímero secuenciado.

**[0029]** La secuencia intermedia es una secuencia que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera

secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia del polímero y permite "compatibilizar" estas secuencias.

5 [0030] Preferiblemente, el polímero utilizado en la composición según la invención no contiene átomos de silicio en su esqueleto. Por "esqueleto", se entiende la cadena principal del polímero, en contraposición a las cadenas laterales pendientes.

10 [0031] Preferentemente, el polímero utilizado en la composición según la invención no es hidrosoluble, es decir, que el polímero no es soluble en agua o en una mezcla de agua y de monoalcoholes inferiores lineales o ramificados de 2 a 5 átomos de carbono, como el etanol, el isopropanol o el n-propanol, sin modificación del pH, a 15 un contenido en materia activa de al menos el 1% en peso y a temperatura ambiente (25°C).

[0032] Preferentemente, el polímero utilizado en la composición según la invención no es un elastómero.

20 [0033] Por "polímero no elastomérico", se entiende un polímero que, cuando se le somete a una tensión destinada a estirarlo (por ejemplo en un 30% en relación a su longitud inicial), no retorna a una longitud sensiblemente idéntica a su longitud inicial cuando cesa la tensión.

25 [0034] De manera más específica, por "polímero no elastomérico" se designa un polímero que tiene una recuperación instantánea  $R_i < \text{al } 50\%$  y una recuperación retardada  $R_{2h} < \text{al } 70\%$  tras haber sufrido un alargamiento del 30%. Preferentemente,  $R_i$  es  $< \text{al } 30\%$  y  $R_{2h} < \text{al } 50\%$ .

30 [0035] Más concretamente, el carácter no elastomérico del polímero es determinado según el protocolo siguiente:

35 Se prepara una película de polímero vertiendo una solución del polímero en una matriz teflonada y secando después durante 7 días en un ambiente controlado a  $23 \pm 5^\circ\text{C}$  y un  $50 \pm$



10% de humedad relativa.

Se obtiene entonces una película de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de espesor en la que se recortan piezas de ensayo rectangulares (por ejemplo con el sacabocados) de una anchura de 15 mm y de una longitud de 80 mm.

5

**[0036]** Se impone a esta muestra una sollicitación de tracción con ayuda de un aparato comercializado bajo la referencia Zwick, en las mismas condiciones de temperatura y de humedad que para el secado. Se estiran las piezas de ensayo a una velocidad de 50 mm/min. y la distancia entre las mordazas es de 50 mm, lo que corresponde a la longitud inicial ( $l_0$ ) de la pieza.

10

**[0037]** Se determina la recuperación instantánea  $R_i$  de la manera siguiente:

15

- se estira la pieza de ensayo en un 30% ( $\epsilon_{\text{máx}}$ ), es decir, en aproximadamente 0,3 veces su longitud inicial ( $l_0$ );

- se relaja la tensión imponiendo una velocidad de retorno igual a la velocidad de tracción, o sea, 50 mm/min., y se mide el alargamiento residual de la pieza de ensayo en porcentaje después de retornar a tensión nula ( $\epsilon_i$ ).

20

**[0038]** La recuperación instantánea en % ( $R_i$ ) viene dada por la fórmula siguiente:

25

$$R_i = ((\epsilon_{\text{máx}} - \epsilon_i) / \epsilon_{\text{máx}}) \times 100$$

**[0039]** Para determinar la recuperación retardada, se mide el alargamiento residual de la pieza de ensayo en porcentaje ( $\epsilon_{2h}$ ).

30

**[0040]** La recuperación retardada en % ( $R_{2h}$ ) viene dada por la fórmula siguiente:

$$R_{2h} = ((\epsilon_{\text{máx}} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\text{máx}}) \times 100$$

**[0041]** A título puramente indicativo, un polímero utilizado según un modo de realización de la invención posee una recuperación instantánea  $R_i$  del 10% y una recu-

35

peración retardada  $R_{2h}$  del 30%.

**[0042]** El índice de polidispersidad  $I$  del polímero es igual a la razón de la masa media ponderal  $M_w$  con respecto a la masa media numérica  $M_n$ .

5 **[0043]** Se determinan las masas molares medias ponderales ( $M_w$ ) y numéricas ( $M_n$ ) por cromatografía líquida por permeación de gel (solvente THF, curva de calibración establecida con patrones de poliestireno lineal, detector refractométrico).

10 **[0044]** La masa media ponderal ( $M_w$ ) del polímero utilizado en la composición según la invención es preferentemente inferior o igual a 300.000; va, por ejemplo, de 35.000 a 200.000, y mejor de 45.000 a 150.000.

15 **[0045]** La masa media numérica ( $M_n$ ) del polímero utilizado en la composición según la invención es preferentemente inferior o igual a 70.000; va, por ejemplo, de 10.000 a 60.000, y mejor de 12.000 a 50.000.

20 **[0046]** El índice de polidispersidad del polímero utilizado en la composición según la invención va especialmente de 2,8 a 6.

**[0047]** Cada secuencia o bloque del polímero utilizado en la composición según la invención procede de un tipo de monómero o de varios tipos de monómeros diferentes.

25 **[0048]** Ello significa que cada secuencia puede estar constituida por un homopolímero o por un copolímero; este copolímero que constituye la secuencia puede ser a su vez estadístico o alternado.

30 **[0049]** Preferentemente, la secuencia intermedia procede esencialmente de monómeros constitutivos de la primera secuencia y de la segunda secuencia. Por "esencialmente", se entiende al menos en un 85%, preferentemente al menos en un 90%, mejor en un 95% y aún mejor en un 100%.

35 **[0050]** Ventajosamente, la secuencia intermedia tiene una temperatura de transición vítrea  $T_g$  comprendida entre

las temperaturas de transición vítrea de la primera y segunda secuencias.

**[0051]** Las temperaturas de transición vítrea indicadas de la primera y segunda secuencias pueden ser Tg teóricas determinadas a partir de las Tg teóricas de los monómeros constitutivos de cada una de las secuencias, que se pueden encontrar en un manual de referencia, tal como el Polymer Handbook, 3<sup>a</sup> ed., 1989, John Wiley, según la relación siguiente, llamada Ley de Fox:

10

$$1/Tg = \sum_i (\omega_i / Tg_i),$$

siendo  $\omega_i$  la fracción másica del monómero i en la secuencia considerada y siendo Tg<sub>i</sub> la temperatura de transición vítrea del homopolímero del monómero i.

15 **[0052]** Salvo indicación en contrario, las Tg indicadas para la primera y segunda secuencias en la presente solicitud son Tg teóricas.

**[0053]** Ventajosamente, la primera y segunda secuencias del polímero son tal como se ha descrito con anterioridad.

20 **[0054]** Se pretende designar en la presente invención mediante la expresión:

«comprendido entre... y...» un intervalo de valores cuyos límites mencionados quedan excluidos, y

25

«de... a...» y «que va de... a...» un intervalo de valores cuyos límites quedan incluidos.

a) Secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C

30 **[0055]** La secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C tiene, por ejemplo, una Tg de 40 a 150°C, preferentemente superior o igual a 50°C, por ejemplo de 50°C a 120°C, y mejor superior o igual a 60°C, por ejemplo de 60°C a 120°C.

35 **[0056]** La secuencia que tiene una Tg superior o

igual a 40°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

**[0057]** En caso de que esta secuencia sea un homopolímero, procede de un monómero cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

**[0058]** En caso de que esta secuencia sea un homopolímero, procede de un monómero cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

**[0059]** En caso de que la primera secuencia sea un copolímero, puede proceder en todo o en parte de uno o de más monómeros cuya naturaleza y concentración son seleccionadas de tal forma que la Tg del copolímero resultante sea superior o igual a 40°C. El copolímero puede, por ejemplo, incluir:

- monómeros cuyo homopolímero tiene una Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo una Tg de 40 a 150°C, preferentemente superior o igual a 50°C, por ejemplo de 50°C a 120°C, y mejor superior o igual a 60°C, por ejemplo de 60°C a 120°C, y

- monómeros cuyo homopolímero tiene una Tg inferior a 40°C, seleccionados entre los monómeros cuyo homopolímero tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C y/o los monómeros cuyo homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo una Tg de -100 a 20°C, preferentemente inferior a 15°C, especialmente de -80°C a 15°C y mejor inferior a 10°C, por ejemplo de -50°C a 0°C, tales como los descritos más adelante.

**[0060]** Los monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C son preferentemente seleccionados entre los monómeros siguientes, también llamados monómeros principales:

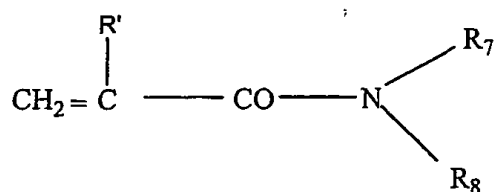
- los metacrilatos de fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_1$ ,

donde  $\text{R}_1$  representa un grupo alquilo no subs-

tituido lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, o  $R_1$  representa un grupo cicloalquilo  $C_4$  a  $C_{12}$ ;

5 - los acrilatos de fórmula  $CH_2=CH-COOR_2$ , donde  $R_2$  representa un grupo cicloalquilo  $C_4$  a  $C_{12}$ , tal como un grupo isobornilo o un grupo terc-butilo;

10 - las (met)acrilamidas de fórmula:



15 donde  $R_7$  y  $R_8$ , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{12}$  lineal o ramificado, tal como un grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, isooctilo o isononilo; o  $R_7$  representa H y  $R_8$  representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo,

20 y  $R'$  designa H o metilo. Como ejemplo de monómeros, se pueden citar la N-butylacrilamida, la N-t-butylacrilamida, la N-isopropil-acrilamida, la N,N-dimetilacrilamida y la N,N-dibutylacrilamida, - y sus mezclas.

25 Son monómeros principales particularmente preferidos el metacrilato de metilo, el (met)acrilato de isobutilo, el (met)acrilato de isobornilo y sus mezclas.

b) Secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C

30 **[0061]** La secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C tiene, por ejemplo, una Tg de -100 a 20°C, preferentemente inferior o igual a 15°C, especialmente de

-80°C a 15°C, y mejor inferior o igual a 10°C, por ejemplo de -50°C a 0°C.

**[0062]** La secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

5 **[0063]** En caso de que esta secuencia sea un homopolímero, procede de monómeros tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen temperaturas de transición vítrea inferiores o iguales a 20°C. Esta segunda secuencia puede ser un homopolímero, constituido por un solo tipo de monómero (donde la Tg del correspondiente homopolímero es inferior o igual a 20°C).

10 **[0064]** En caso de que la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C sea un copolímero, ésta puede proceder en todo o en parte de uno o más monómeros cuya naturaleza y concentración son seleccionadas de forma que la Tg del copolímero resultante sea inferior o igual a 15  
20 20°C.

Puede, por ejemplo, incluir:

20 - uno o más monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo una Tg de -100°C a 20°C, preferentemente inferior a 15°C, especialmente de -80°C a 15°C y mejor inferior a 10°C, por ejemplo de -50°C a 0°C, y

25 - uno o más monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una Tg superior a 20°C, tales como los monómeros que tienen una Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo una Tg de 40 a 150°C, preferentemente superior o igual a 50°C, por ejemplo de 50°C a 120°C, y mejor superior o igual a 60°C, por ejemplo de 60°C a 120°C, y/o los  
30 monómeros que tienen una Tg comprendida entre 20 y 40°C, tales como los descritos anteriormente.

**[0065]** Preferentemente, la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C es un homopolímero.

35 **[0066]** Los monómeros cuyo homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C son preferentemente seleccionados

entre los monómeros siguientes, o monómeros principales:

5 - los acrilatos de fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_3$ ,  
representando  $\text{R}_3$  un grupo alquilo no susti-  
tuido  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  lineal o ramificado, a excep-  
ción del grupo terc-butilo, donde se encuen-  
tran eventualmente intercalados uno o más  
heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

10 - los metacrilatos de fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$   
 $\text{COOR}_4$ ,  
representando  $\text{R}_4$  un grupo alquilo no susti-  
tuido  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$  lineal o ramificado, donde se  
encuentran eventualmente intercalados uno o  
más heteroátomos seleccionados entre O, N y  
S;

15 - los ésteres de vinilo de fórmula  $\text{R}_5-\text{CO}-\text{O}-$   
 $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  
donde  $\text{R}_5$  representa un grupo alquilo  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$   
lineal o ramificado;

20 - los éteres de vinilo y de alquilo  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ ,  
tales como el éter de vinilo y de metilo y el éter de vi-  
nilo y de etilo;

- las N-alquil( $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ )acrilamidas, tales co-  
mo la N-octilacrilamida,

- y sus mezclas.

25 **[0067]** Los monómeros principales particularmente  
preferidos para la secuencia que tiene una Tg inferior o  
igual a  $20^\circ\text{C}$  son los acrilatos de alquilo cuya cadena de  
alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono, a excepción  
del grupo terc-butilo, tales como el acrilato de metilo,  
30 el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo y  
sus mezclas.

c) Secuencia que tiene una Tg comprendida entre  $20$  y  $40^\circ\text{C}$

**[0068]** La secuencia que tiene una Tg comprendida en-  
tre  $20$  y  $40^\circ\text{C}$  puede ser un homopolímero o un copolímero.

35 **[0069]** En caso de que esta secuencia sea un homo-

polímero, procede de un monómero (o monómero principal) cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 20 y 40°C.

5 **[0070]** Los monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 20 y 40°C son preferentemente seleccionados entre el metacrilato de n-butilo, el acrilato de ciclodecilo, el acrilato de neopentilo, la isodecilacrilamida y sus mezclas.

10 **[0071]** En caso de que la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C sea un copolímero, ésta procede en todo o en parte de uno o de más monómeros (o monómeros principales) cuya naturaleza y concentración son seleccionadas de forma que la Tg del copolímero resultante esté comprendida entre 20 y 40°C.

15 Ventajosamente, la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C es un copolímero procedente en todo o en parte:

20 - de monómeros principales cuyo correspondiente homopolímero tiene una Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo una Tg de 40°C a 150°C, preferentemente superior o igual a 50°C, por ejemplo de 50 a 120°C, y mejor superior o igual a 60°C, por ejemplo de 60°C a 120°C, tales como los descritos anteriormente, y

25 - de monómeros principales cuyo correspondiente homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo una Tg de -100 a 20°C, preferentemente inferior o igual a 15°C, especialmente de -80°C a 15°C, y mejor inferior o igual a 10°C, por ejemplo de -50°C a 0°C, tales como los descritos anteriormente,

30 siendo seleccionados dichos monómeros de tal forma que la Tg del copolímero que forma la primera secuencia esté comprendida entre 20 y 40°C.

35 **[0072]** Tales monómeros principales son, por ejemplo, seleccionados entre el metacrilato de metilo, el acrilato y el metacrilato de isobornilo, el acrilato de butilo, el



acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas.

**[0073]** Preferentemente, la proporción de la segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C va del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 20 al 70% y aún  
5 mejor del 20 al 50%.

**[0074]** Según un modo de realización, el polímero secuenciado utilizado en la composición según la invención está exento de estireno. Por polímero exento de estireno, se entiende un polímero que incluye menos de un 10%, pre-  
10 ferentemente menos de un 5%, preferentemente menos de un 2% y preferentemente aún menos de un 1% en peso, incluso que no contiene nada, de monómero estirénico, tal como el estireno o los derivados del estireno, como por ejemplo el metilestireno, el cloroestireno o el clorometilestire-  
15 no.

**[0075]** Según un modo de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención procede de monómeros etilénicos alifáticos. Por monómero alifático, se entiende un monómero que no contiene ningún grupo  
20 aromático.

**[0076]** Cada una de las secuencias puede, no obstante, contener en proporción minoritaria al menos un monómero constitutivo de la otra secuencia. Así, la primera secuencia puede contener al menos un monómero constituti-  
25 vo de la segunda secuencia y a la inversa.

**[0077]** Cada una de la primera y/o segunda secuencias puede incluir, además de los monómeros antes indicados, uno o más de otros monómeros, llamados monómeros adicionales, diferentes de los monómeros principales citados  
30 anteriormente. La naturaleza y la cantidad de este o estos monómeros adicionales son seleccionadas de manera que la secuencia en la que se encuentran tenga la temperatura de transición vítrea deseada.

**[0078]** Este monómero adicional es, por ejemplo, seleccionado entre:  
35

los monómeros hidrofílicos, tales como:

- los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que tienen al menos una función ácido carboxílico o sulfónico, como por ejemplo:

5 el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido acrilamidopropanosulfónico, el ácido vinilbenzoico, el ácido vinilfosfórico y las sales de éstos;

10 - los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que tienen al menos una función amina terciaria, como la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, el metacrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dietilaminoetilo, la dimetilaminopropilmetacrilamida y las sales de éstos:

15 - los metacrilatos de fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_6$ ,

20 donde  $\text{R}_6$  representa un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, estando dicho grupo alquilo substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo (como el metacrilato de 2-hidroxipropilo y el metacrilato de 2-hidroxietilo) y los átomos de halógenos (Cl, Br, I y F), tales como el metacrilato de trifluoroetilo;

25 - los metacrilatos de fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_9$ ,

30 representando  $\text{R}_9$  un grupo alquilo  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$  lineal o ramificado, en el que se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S, estando

35

dicho grupo alquilo substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo y los átomos de halógenos (Cl, Br, I y F);

5 - los acrilatos de fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_{10}$ , representando  $\text{R}_{10}$  un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  lineal o ramificado substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F), tales como el acrilato de 2-hidroxi-propilo y el acrilato de 2-hidroxietilo, o  
10  $\text{R}_{10}$  representa un alquil( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ )-O-POE (polioxietileno) con repetición de la unidad de oxietileno de 5 a 30 veces, por ejemplo metoxi-POE, o  $\text{R}_{10}$  representa un grupo polioxietilenado que tiene de 5 a 30 unidades de óxido de etileno;

**[0079]** b) los monómeros con insaturación etilénica que incluyen uno o más átomos de silicio, tales como el  
20 metacriloxipropiltrimetoxisilano y el metacriloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano;

- y sus mezclas.

**[0080]** Son monómeros adicionales particularmente preferidos el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el  
25 metacrilato de trifluoroetilo y sus mezclas.

**[0081]** Este o estos monómeros adicionales representan generalmente una cantidad inferior o igual al 30% en peso, por ejemplo del 1 al 30% en peso, preferentemente del 5 al 20% en peso y preferentemente aún del 7 al 15%  
30 en peso del peso total de la primera y/o segunda secuencias.

**[0082]** Según un modo preferido de realización, el polímero utilizado en la composición según la invención es un polímero no siliconado, es decir, un polímero exento de átomos de silicio.  
35

**[0083]** Preferentemente, cada una de la primera y segunda secuencias incluye al menos un monómero seleccionado entre los ésteres de ácido (met)acrílico tales como los definidos anteriormente y eventualmente un monómero seleccionado entre el ácido (met)acrílico, y sus mezclas. Ventajosamente, cada una de la primera y segunda secuencias procede en su totalidad de al menos un monómero seleccionado entre los ésteres de ácido (met)acrílico tales como los definidos anteriormente y eventualmente un monómero seleccionado entre el ácido (met)acrílico, y sus mezclas.

**[0084]** El polímero utilizado en la composición según la invención puede ser obtenido por polimerización por radicales en solución según el procedimiento de preparación siguiente:

se introduce una parte del solvente de polimerización en un reactor adaptado y se calienta hasta alcanzar la temperatura adecuada para la polimerización (típicamente entre 60 y 120°C);

una vez alcanzada esta temperatura, se introducen los monómeros constitutivos de la primera secuencia en presencia de una parte del iniciador de la polimerización; al cabo de un tiempo T correspondiente a una razón de conversión máxima del 90%, se introducen los monómeros constitutivos de la segunda secuencia y la otra parte del iniciador;

se deja reaccionar a la mezcla durante un tiempo T' (de 3 a 6 h), al cabo del cual se vuelve a llevar la mezcla a temperatura ambiente;

se obtiene el polímero en solución en el solvente de polimerización.

**[0085]** Por solvente de polimerización, se entiende

un solvente o una mezcla de solventes. El solvente de polimerización puede ser especialmente seleccionado entre el acetato de etilo, el acetato de butilo, los alcoholes tales como el isopropanol o el etanol, los alcanos alifáticos tales como el isododecano y sus mezclas. Preferentemente, el solvente de polimerización es una mezcla de acetato de butilo e isopropanol o el isododecano.

**[0086]** Según un primer modo de realización, el polímero utilizado en la composición según la invención comprende al menos una (especialmente una) primera secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C, tal como se ha descrito anteriormente en a), y al menos una (especialmente una) segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C, tal como se ha descrito anteriormente en b).

**[0087]** Preferentemente, la primera secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C es un copolímero procedente de monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C, tales como los monómeros antes descritos. Ventajosamente, la segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C es un homopolímero, especialmente procedente de monómeros tales como los antes descritos.

**[0088]** Preferentemente, la proporción de la secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C va del 20 al 90% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y aún mejor del 50 al 70%. Preferentemente, la proporción de la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C va del 5 al 75% en peso del polímero, preferentemente del 15 al 50% y mejor del 25 al 45%.

**[0089]** Así, según una primera variante, el polímero utilizado en la composición según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo con una Tg de 70 a 110°C, que

es un copolímero de metacrilato de metilo/ácido acrílico;

- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de 0 a 20°C, que es un homopolímero de acrilato de metilo, y

5 - una secuencia intermedia, que es un copolímero de metacrilato de metilo/ácido acrílico/acrilato de metilo.

**[0090]** Según una segunda variante, el polímero utilizado en la composición según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 70 a 100°C, que es un copolímero de metacrilato de metilo/ácido acrílico/metacrilato de trifluoroetilo;

15 - una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de 0 a 20°C, que es un homopolímero de acrilato de metilo, y

- una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de metacrilato de metilo/ácido acrílico/acrilato de metilo/metacrilato de trifluoroetilo.

**[0091]** Según una tercera variante, el polímero utilizado en la composición según la invención puede comprender:

25 - una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 85 a 115°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo;

- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -85 a -55°C, que es un homopolímero de acrilato de 2-etilhexilo, y

30 - una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo.

**[0092]** Según una cuarta variante, el polímero utilizado en la composición según la invención puede comprender:

35

der:

- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 85 a 115°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de metilo;

5 - una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -85 a -55°C, que es un homopolímero de acrilato de 2-etilhexilo, y

- una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo.

**[0093]** Según una quinta variante, el polímero utilizado en la composición según la invención puede comprender:

15 - una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 95 a 125°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo;

20 - una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -85 a -55°C, que es un homopolímero de acrilato de 2-etilhexilo, y

- una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de 2-etilhexilo.

**[0094]** Según una sexta variante, el polímero utilizado en la composición según la invención puede comprender:

30 - una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 85 a 115°C, que es un copolímero de metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo;

- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -35 a -5°C, que es un homopolímero de acrilato de isobutilo, y

35 - una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de metacrilato de isobornilo/metacrilato

de isobutilo/acrilato de isobutilo.

**[0095]** Según una séptima variante, el polímero utilizado en la composición según la invención puede comprender:

5 - una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 95 a 125°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo;

10 - una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -35 a -5°C, que es un homopolímero de acrilato de isobutilo, y

- una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de isobutilo.

15 **[0096]** Según una octava variante, el polímero utilizado en la composición según la invención puede comprender:

20 - una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 60 a 90°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo;

- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -35 a -5°C, que es un homopolímero de acrilato de isobutilo, y

25 - una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo.

**[0097]** Según un segundo modo de realización, el polímero utilizado en la composición según la invención comprende al menos una (especialmente una) primera secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre 20 y 40°C, según las secuencias descritas en c), y al menos una (especialmente una) segunda secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C, tal como se ha descrito anteriormente en b), o una temperatura de transición

35



vítrea superior o igual a 40°C, tal como se ha descrito anteriormente en a).

**[0098]** Preferentemente, la proporción de la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C va del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y aún mejor del 50 al 70%.

**[0099]** Cuando la segunda secuencia es una secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C, está preferentemente presente en una proporción del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 20 al 70% y aún mejor del 30 al 70%.

**[0100]** Cuando la segunda secuencia es una secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C, está preferentemente presente en una proporción del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 20 al 70% y aún mejor del 20 al 50%.

**[0101]** Preferentemente, la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C es un copolímero procedente de monómeros tales que el correspondiente homopolímero tiene una Tg superior o igual a 40°C y de monómeros tales que el correspondiente homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C.

**[0102]** Ventajosamente, la segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C o que tiene una Tg superior o igual a 40°C es un homopolímero.

**[0103]** Así, según una primera variante de este segundo modo de realización, el polímero utilizado en la composición según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg comprendida entre 20 y 40°C, por ejemplo con una Tg de 25 a 39°C, que es un copolímero que incluye al menos un monómero de acrilato de metilo, al menos un monómero de metacrilato de metilo y al menos un monómero de ácido acrílico;

- una segunda secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 85 a 125°C, que es un homo-

polímero compuesto por monómeros de metacrilato de metilo, y

5 - una secuencia intermedia que incluye al menos un monómero de acrilato de metilo, de metacrilato de metilo, y

- una secuencia intermedia que incluye metacrilato de metilo, al menos un monómero de ácido acrílico y al menos un monómero de acrilato de metilo.

**[0104]** Según una segunda variante de este segundo modo de realización, el polímero utilizado en la composición según la invención puede comprender:

15 - una primera secuencia de Tg comprendida entre 20 y 40°C, por ejemplo con una Tg de 21 a 39°C, que es un copolímero que incluye acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo;

- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -65 a -35°C, que es un homopolímero de metacrilato de metilo, y

20 - una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo.

**[0105]** Según una tercera variante de este segundo modo de realización, el polímero utilizado en la composición según la invención puede comprender:

25 - una primera secuencia de Tg comprendida entre 20 y 40°C, por ejemplo con una Tg de 21 a 39°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/acrilato de metilo/ácido acrílico;

30 - una segunda secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 85 a 115°C, que es un homopolímero de acrilato de isobornilo, y

- una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de acrilato de isobornilo/acrilato de metilo/ácido acrílico.

35 **[0106]** El polímero secuenciado antes descrito puede

estar presente en la composición según la invención en un contenido del 0,1% al 90% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 0,5% al 50% en peso y preferiblemente del 0,5% al 30% en peso.

5    **[0107]**       El plastificante presente en la composición según la invención puede ser un compuesto cuya naturaleza y cantidad son tales que la composición es apta para formar una película que tiene una dureza inferior o igual a 35 segundos, siendo medida la dureza de la película con ayuda de un péndulo de Persoz según la norma NF-T-30-016.

10   **[0108]**       Además, según un modo de realización de la invención, la composición incluye un polímero secuenciado tal como se ha descrito anteriormente y un plastificante cuya naturaleza y cantidad son tales que la composición es apta para formar una película que tiene una dureza inferior o igual a 35 segundos, siendo medida la dureza de la película con ayuda de un péndulo de Persoz según la norma NF-T-30-016.

15   **[0109]**       La dureza de la película es medida para una capa de 300  $\mu\text{m}$  de espesor (antes del secado) depositada sobre una placa de vidrio calentada a 30°C, y, después de secar, durante 23 horas a atmósfera ambiente y luego durante 1 hora a un 70% de humedad relativa para una composición de medio solvente o a un 50% de humedad relativa para una composición de medio acuoso. La dureza de la película obtenida es medida según la norma ASTM D-43-66 o la norma NF-T 30-016 (diciembre de 1991), con ayuda de un péndulo de Persoz.

25   **[0110]**       Ventajosamente, la composición según la invención es apta para formar una película que tiene una dureza inferior o igual a 35 segundos, especialmente de 8 a 35 segundos, preferentemente inferior o igual a 30 segundos, especialmente de 10 a 30 segundos, y preferiblemente inferior o igual a 25 segundos, especialmente de 12 a 25 segundos.

[0111] El plastificante presente en la composición según la invención puede ser un compuesto que tenga un parámetro de solubilidad  $\delta_h$  de 5,5 a 11  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

5 [0112] Además, según un modo de realización de la invención, la composición incluye un polímero secuenciado tal como se ha descrito anteriormente y un plastificante, que es un compuesto que tiene un parámetro de solubilidad  $\delta_h$  de 5,5 a 11  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

10 [0113] El plastificante presente en la composición según la invención puede ser un compuesto que tenga un parámetro de solubilidad  $\delta_h$  de 5,5 a 11  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , preferentemente de 5,5 a 11, preferiblemente de 5,9 a 11, preferentemente de 7 a 10,5, preferentemente de 9 a 10, más preferiblemente de 8 a 10  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

15 [0114] Preferentemente, el compuesto plastificante tiene un parámetro de solubilidad  $\delta_p$  de 1,5 a 4,5  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , preferentemente de 1,5 a 4  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , preferentemente de 1,5 a 3,5  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , preferentemente aún de 2 a 3  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

20 [0115] El plastificante es preferentemente líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica.

[0116] La definición de los parámetros de solubilidad según HANSEN es bien conocida por el experto en la técnica y está especialmente descrita en el artículo de  
25 C. M. HANSEN: "The three dimensional solubility parameters", J. Paint Technol. 39, 105 (1967). Estos parámetros están también descritos en el documento JP-A-08-109121 de KAO y el documento de D.W. Van KREVELEN "Properties of polymers" (1990), p. 190.

30 [0117] Según este espacio de HANSEN:  
-  $\delta_p$  caracteriza las fuerzas de interacciones de DEBYE entre dipolos permanentes y  
-  $\delta_h$  caracteriza las fuerzas de interacciones específicas (tipo uniones de hidrógeno, ácido/base, donador/aceptor, etc.).  
35

**[0118]** Los parámetros  $\delta_p$  y  $\delta_h$  son generalmente expresados en  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ . Se determinan a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), y en particular según el método de cálculo indicado en el documento de patente de KAO anterior.

5 **[0119]** En la composición según la invención, se puede utilizar una mezcla de compuestos que satisfagan las relaciones anteriores. En este caso, los parámetros de solubilidad de la mezcla son determinados a partir de los de los compuestos tomados por separado, según las relaciones siguientes:

$$\delta_{pmez} = \sum_i x_i \delta_{pi} \quad \text{y} \quad \delta_{hmez} = \sum_i x_i \delta_{hi}$$

donde  $x_i$  representa la fracción volúmica del compuesto (i) en la mezcla.

15 **[0120]** Está dentro del alcance del experto en la técnica determinar las cantidades de cada compuesto para obtener una mezcla de compuestos que respondan a las relaciones anteriores.

**[0121]** Preferentemente, el plastificante tiene una masa molecular inferior o igual a 5.000 g/mol, preferentemente inferior o igual a 2.000 g/mol, preferiblemente inferior o igual a 1.000 g/mol y más preferiblemente inferior o igual a 900 g/mol. El plastificante tiene ventajosamente una masa molecular superior o igual a 100 g/mol.

**[0122]** Ventajosamente, el plastificante utilizado según la invención es un éster.

**[0123]** Según un primer modo de realización de la composición según la invención, el plastificante puede ser seleccionado entre los ésteres de al menos un ácido carboxílico de 1 a 7 átomos de carbono y de un poliol que tiene al menos 4 grupos hidroxilo.

**[0124]** Además, la invención se relaciona con una composición que incluye un polímero secuenciado tal como se ha descrito anteriormente y un plastificante seleccio-

nado entre los ésteres de al menos un ácido carboxílico de 1 a 7 átomos de carbonos y de un poliol que tiene al menos 4 grupos hidroxilo, cuyo éster tiene una masa molecular inferior a 5.000 g/mol.

5 **[0125]** El poliol según la invención puede ser una osa -polihidroxialdehído (aldosa) o polihidroxicetona (cetosa)- ciclada o no. El poliol es preferentemente una osa ciclada en forma de hemiacetal.

10 **[0126]** Entre las aldosas, se pueden citar la D-ribosa, la D-xilosa, la L-arabinosa, la D-glucosa (o alfa-D-glucopiranosica cuando está en forma de hemiacetal cíclico), la D-manosa y la D-galactosa.

15 **[0127]** Entre las cetosas, se pueden citar la D-xilulosa y la D-fructosa (o beta-D-fructofuranosa cuando está en forma de hemiacetal cíclico).

20 **[0128]** El poliol puede ser un mono- o un polisacárido que tenga de 1 a 10 osas, preferentemente de 1 a 4, preferentemente aún una o dos osas. El poliol puede ser seleccionado entre el eritritol, el xilitol, el sorbitol, la glucosa, la sacarosa, la lactosa o la maltosa.

25 **[0129]** El poliol según la invención es preferentemente un disacárido. Entre los disacáridos, se pueden citar la sacarosa (también llamada alfa-D-glucopiranosil-(1-2)-beta-D-fructofuranosa), la lactosa (también llamada beta-D-galactopiranosil-(1-4)-beta-D-glucopiranosica) y la maltosa (también llamada alfa-D-glucopiranosil-(1-4)-beta-D-glucopiranosica), y preferentemente la sacarosa.

30 **[0130]** El poliol puede ser un polisacárido constituido por varias osas idénticas o por al menos dos osas diferentes.

**[0131]** El éster según la invención puede estar constituido por un poliol esterificado por al menos dos ácidos monocarboxílicos diferentes o por al menos tres ácidos monocarboxílicos diferentes.

35 **[0132]** El éster según la invención puede ser un co-

polímero de dos ésteres, en particular un copolímero i) de una sacarosa substituida por grupos benzoílo y ii) de una sacarosa substituida por grupos acetilo y/o isobutirilo.

5    **[0133]**       El ácido carboxílico es preferentemente un ácido monocarboxílico de 1 a 7 átomos de carbonos, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono, por ejemplo seleccionado entre los ácidos acético, n-propanoico, isopropanoico, n-butanoico, isobutanoico, terc-butanoico, n-pentanoico y benzoico.

10   **[0134]**       El éster puede ser obtenido a partir de al menos dos ácidos monocarboxílicos diferentes. Según un modo de realización, el ácido es un ácido lineal o ramificado no substituido.

15   **[0135]**       El ácido es preferentemente seleccionado entre el ácido acético, el ácido isobutírico, el ácido benzoico y sus mezclas, y más preferiblemente.

20   **[0136]**       Según un modo de realización preferido, el éster es el diacetato hexa(2-metilpropanoato) de sacarosa, tal como el vendido bajo la denominación "Sustane SAIB Food Grade Kosher" por la sociedad EASTMAN CHEMICAL.

25   **[0137]**       Según un segundo modo de realización de la composición según la invención, el plastificante puede ser seleccionado entre los ésteres de ácido policarboxílico alifático o aromático y de alcohol alifático o aromático de 1 a 10 átomos de carbono.

30   **[0138]**       Además, la invención se relaciona con una composición que contiene un polímero secuenciado tal como se ha descrito anteriormente y un plastificante seleccionado entre los ésteres de ácido policarboxílico alifático o aromático y de alcohol alifático o aromático de 1 a 10 átomos de carbono.

35   **[0139]**       El alcohol alifático o aromático tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 8, por ejemplo de 1 a 6. Puede ser seleccionado entre los alcoholes

R1OH, tales que R1 representa metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, hexilo, etilhexilo, decilo, isodecilo, bencilo o bencilo substituido por un alquilo de 1 a 3 átomos de carbono, y sus mezclas.

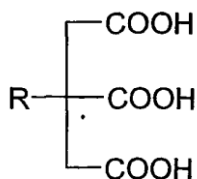
5 **[0140]** El ácido policarboxílico alifático o aromático tiene preferentemente de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono, por ejemplo 6 ó 8 átomos de carbono.

10 **[0141]** El ácido policarboxílico alifático o aromático es ventajosamente seleccionado entre los ácidos dicarboxílicos y los ácidos tricarboxílicos.

**[0142]** Entre los ácidos dicarboxílicos alifáticos, se pueden citar los de fórmula  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , donde n es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 2 a 8, por ejemplo igual a 2, 4, 6 ó 8. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos seleccionados entre el ácido succínico, el ácido adípico y el ácido sebácico.

15 **[0143]** Entre los ácidos dicarboxílicos aromáticos, se puede citar el ácido ftálico.

20 **[0144]** Entre los ácidos tricarboxílicos, se pueden citar los triácidos que corresponden a la fórmula:



25 donde R representa un grupo -H, -OH o -OCOR', donde R' representa un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono. Preferentemente, R representa un grupo -OCOCH<sub>3</sub>.

**[0145]** El ácido tricarboxílico es especialmente seleccionado entre el ácido acetilcíttrico, el ácido butiróilcíttrico y el ácido cítrico.

30 **[0146]** Entre los ésteres de ácido tricarboxílico, se pueden utilizar los ésteres derivados del ácido cítrico



(o citratos), tales como el acetilcitrato de tributilo, el acetilcitrato de trietilo, el acetilcitrato de trietilhexilo, el acetilcitrato de trihexilo, el butiroilcitrato de trihexilo, el citrato de triisodecilo, el citrato de triisopropilo, el citrato de tributilo y el citrato de tri(2-etilhexilo).

**[0147]** Entre los ésteres del ácido adípico, se pueden citar el adipato de dibutilo y el adipato de di(2-etilhexilo).

10 **[0148]** Entre los ésteres del ácido sebácico, se pueden citar el sebacato de dibutilo, el sebacato de di(2-etilhexilo), el sebacato de dietilo y el sebacato de diisopropilo.

15 **[0149]** Entre los ésteres del ácido succínico, se pueden citar el succinato de di(2-etilhexilo) y el succinato de dietilo.

**[0150]** Entre los ésteres del ácido ftálico, se pueden citar el ftalato de butilo y de bencilo, el ftalato de dibutilo, el ftalato de dietilhexilo, el ftalato de dietilo y el ftalato de dimetilo.

20 **[0151]** El plastificante no contiene preferentemente ningún grupo polar, a excepción del grupo éster, y en particular no contiene ningún grupo hidroxilo. Los "grupos polares" son, por ejemplo, grupos polares iónicos o no iónicos seleccionados entre -COOH, -OH, óxido de etileno, óxido de propileno, -PO<sub>4</sub>, -NHR y -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, representando R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> un radical alquilo o alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, que puede ser lineal, ramificado o cíclico.

30 **[0152]** Ventajosamente, el polímero secuenciado y el plastificante pueden estar presentes en la composición en un contenido tal que la razón másica entre el polímero secuenciado y el plastificante esté comprendida entre 0,5 y 100, preferentemente entre 1 y 50, preferentemente entre 1 y 10 y preferentemente aún entre 1 y 5.

35 **[0153]** Según un modo de realización particularmente

preferido, el medio líquido orgánico de la composición contiene al menos un líquido orgánico, que es el o uno de los solventes orgánicos de polimerización del polímero secuenciado tal como se ha descrito anteriormente. Ventajosamente, dicho solvente orgánico de polimerización es el líquido orgánico mayoritario en peso en el medio líquido orgánico de la composición cosmética.

**[0154]** La composición según la invención puede incluir además al menos un aceite volátil.

10 **[0155]** Por "aceite", se entiende todo medio no acuoso líquido a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (760 mm de Hg), compatible con una aplicación sobre la piel, las mucosas (labios) y/o las faneras (uñas, pestañas, cejas, cabello).

15 **[0156]** Por aceite volátil, se entiende todo medio no acuoso susceptible de evaporarse de la piel o de los labios en menos de una hora, que tiene especialmente una presión de vapor, a temperatura ambiente y presión atmosférica, de  $10^{-3}$  a 300 mm de Hg (de 0,13 Pa a 40.000 Pa).

**[0157]** Según la invención, se pueden utilizar uno o más aceites volátiles.

25 **[0158]** Estos aceites pueden ser aceites hidrocarbonados o aceites siliconados que llevan eventualmente grupos alquilo o alcoxi pendientes o en el extremo de la cadena siliconada.

**[0159]** Por aceite hidrocarbonado, se entiende un aceite formado esencialmente, incluso constituido, por átomos de carbono y de hidrógeno y eventualmente por átomos de oxígeno o de nitrógeno y que no contiene átomos de silicio o de flúor. Puede contener grupos alcohol, éster, éter, ácido carboxílico, amina y/o amida.

30 **[0160]** Como aceite de silicona volátil utilizable en la invención, se pueden citar las siliconas lineales o  
35 cíclicas de 2 a 7 átomos de silicio, llevando estas sili-

conas eventualmente grupos alquilo o alcoxi de 1 a 10 átomos de carbono. Como aceite de silicona volátil utilizable en la invención, se pueden citar especialmente el octametilciclotetrasiloxano, el decametilciclopentasiloxano, el dodecametilciclohexasiloxano, el heptametilhexiltrisiloxano, el heptametiloctiltrisiloxano, el octametiltrisiloxano, el decametiltetrasiloxano y sus mezclas.

**[0161]** Como otro aceite volátil utilizable en la invención, se prefieren especialmente las isoparafinas C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, como el isododecano, el isodecano y el isohexadecano, y por ejemplo los aceites vendidos bajo las denominaciones comerciales de ISOPAR y de PERMETHYL, y especialmente el isododecano (PERMETHYL 99 A).

**[0162]** El aceite volátil puede estar presente en la composición según la invención en un contenido del 0,1% al 90% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 1% al 70% en peso y preferiblemente del 5% al 50% en peso.

**[0163]** La composición según la invención puede incluir un aceite no volátil.

**[0164]** Se entiende por aceite no volátil un aceite susceptible de permanecer sobre la piel a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica al menos una hora y que tiene especialmente una presión de vapor a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica no nula, inferior a 0,01 mm de Hg (1,33 Pa).

**[0165]** El aceite no volátil puede ser seleccionado entre los aceites no volátiles siliconados o hidrocarbonados.

**[0166]** Por aceite hidrocarbonado, se entiende un aceite formado esencialmente, incluso constituido, por átomos de carbono y de hidrógeno y eventualmente por átomos de oxígeno o de nitrógeno y que no contiene átomos de silicio o de flúor. Puede contener grupos alcohol, éster,

éter, ácido carboxílico, amina y/o amida.

**[0167]** El aceite no volátil puede ser seleccionado entre los aceites no volátiles apolares, los aceites no volátiles polares y sus mezclas.

5 **[0168]** El aceite no volátil puede estar presente en la composición según la invención en un contenido del 0,1% al 20% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 1% al 15% en peso y preferiblemente del 1% al 10% en peso.

10 **[0169]** Como aceite no volátil utilizable en la invención, se pueden citar:

- los aceites no volátiles hidrocarbonados, tales como el aceite de parafina (o vaselina), el escualano, el poliisobutileno hidrogenado (aceite de Parleam),  
15 el perhidroescualeno, el aceite de visón, de tortuga o de soja o el aceite de almendra dulce, de calofilo, de palma, de pepitas de uva, de sésamo, de maíz, de arará, de colza, de girasol, de algodón, de albaricoque, de ricino, de aguacate, de jojoba, de oliva o de gérmenes de cereales;  
20 ésteres de ácido lanólico, de ácido oleico, de ácido láurico o de ácido esteárico; los ésteres grasos, especialmente C<sub>12</sub>-C<sub>36</sub>, tales como el miristato de isopropilo, el palmitato de isopropilo, el estearato de butilo, el laurato de hexilo, el adipato de diisopropilo, el isononanoato de isononilo, el palmitato de 2-etilhexilo, el laurato de 2-hexildecilo, el palmitato de 2-octildecilo, el miristato o el lactato de 2-octildodecilo, el succinato de di(2-etilhexilo), el malato de diisoestearilo o el triisoestearato de glicerina o de diglicerina;  
25 grasos superiores, especialmente C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>, tales como el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido behénico, el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido linolénico o el ácido isoesteárico; los alcoholes grasos superiores, especialmente C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>, tales como  
30 el cetanol, el alcohol oleico, el alcohol linoleico o li-

nolénico, el alcohol isoesteárico o el octildodecanol; y sus mezclas;

- los aceites siliconados no volátiles, tales como los polidimetilsiloxanos (PDMS) no volátiles; los polidimetilsiloxanos que llevan grupos alquilo, alcoxi o fenilo pendientes o en el extremo de la cadena siliconada, grupos que tienen de 2 a 24 átomos de carbono; las siliconas feniladas, como las feniltrimeticonas, las fenildimeticonas, los feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, las difenildimeticonas o los difenilmetildifeniltrisiloxanos; los polisiloxanos modificados por ácidos grasos (especialmente C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>), alcoholes grasos (especialmente C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) o polioxialquilenos (especialmente polioxietileno y/o polioxipropileno); las siliconas aminadas; las siliconas con grupos hidroxilo; las siliconas fluoradas que llevan un grupo fluorado pendiente o en el extremo de la cadena siliconada, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, donde todos o parte de los hidrógenos están substituidos por átomos de flúor; y sus mezclas.

**[0170]** Ventajosamente, el aceite no volátil hidrocarbonado es seleccionado entre los hidrocarburos, especialmente los alcanos, como el poliisobuteno hidrogenado.

**[0171]** La composición puede incluir, además del polímero secuenciado antes descrito según la invención, un polímero adicional, tal como polímero filmógeno. Según la presente invención, se entiende por "polímero filmógeno" un polímero apto para formar, por sí solo o en presencia de un agente auxiliar de formación de película, una película continua y adherente sobre un soporte, especialmente sobre las materias queratínicas. Entre los polímeros filmógenos utilizables en la composición de la presente invención, se pueden citar los polímeros sintéticos, de tipo de radicales o de tipo policondensado, los polímeros de origen natural y sus mezclas. Como polímero filmógeno, se pueden citar, en particular, los polímeros

acrílicos, los poliuretanos, los poliésteres, las poliamidas, las poliureas y los polímeros celulósicos, como la nitrocelulosa.

5 [0172] La composición según la invención puede igualmente incluir al menos un cuerpo graso sólido a temperatura ambiente especialmente seleccionado entre las ceras, los cuerpos grasos pastosos, las gomas y sus mezclas. Estos cuerpos grasos pueden ser de origen animal, vegetal, mineral o sintético.

10 [0173] Por cera en el sentido de la presente invención, se entiende un compuesto lipofílico, sólido a temperatura ambiente (25°C), con cambio de estado sólido/líquido reversible y que tiene un punto de fusión superior o igual a 30°C, que puede ir hasta 120°C.

15 El punto de fusión de la cera puede ser medido mediante un calorímetro de barrido diferencial (D.S.C.), por ejemplo el calorímetro vendido bajo la denominación DSC 30 por la sociedad METLER.

20 Las ceras pueden ser hidrocarbonadas, fluoradas y/o siliconadas y ser de origen vegetal, mineral, animal y/o sintético. En particular, las ceras presentan una temperatura de fusión superior a 25°C y mejor superior a 45°C. Como cera utilizable en la composición de la invención, se pueden citar la cera de abejas, la cera de Carnauba o de Candelilla, la parafina, las ceras microcristalinas, la ceresina o la ozocerita y las ceras sintéticas, como las ceras de polietileno o de Fischer Tropsch y las ceras de siliconas, como las alquil- o alcoxi-dimeticonas de 16 a 45 átomos de carbono.

30 Las gomas son generalmente polidimetilsiloxanos (PDMS) de alto peso molecular o gomas de celulosa o polisacáridos y los cuerpos pastosos son generalmente compuestos hidrocarbonados, como las lanolinas y sus derivados, o también PDMS.

35 La naturaleza y la cantidad de los cuerpos

sólidos son función de las propiedades mecánicas y de las texturas buscadas. A título indicativo, la composición puede contener de un 0,1 a un 50% en peso de ceras con respecto al peso total de la composición, y mejor de un 1  
5 a un 30% en peso.

**[0174]** La composición según la invención puede además incluir una o más materias colorantes seleccionadas entre los colorantes hidrosolubles y las materias colorantes pulverulentas, como los pigmentos, los nácares y  
10 las lentejuelas bien conocidas por el experto en la técnica. Las materias colorantes pueden estar presentes en la composición en un contenido del 0,01% al 50% en peso con respecto al peso de la composición, preferentemente del 0,01% al 30% en peso.

**[0175]** Por pigmentos, hay que entender partículas de cualquier forma, blancas o de color, minerales u orgánicas, insolubles en el medio fisiológico, destinadas a dar color a la composición. Por nácares, hay que entender partículas de cualquier forma irisadas, especialmente  
20 producidas por ciertos moluscos en su concha o bien sintetizadas.

**[0176]** Los pigmentos pueden ser blancos o de color, minerales y/u orgánicos. Se pueden citar, entre los pigmentos minerales, el dióxido de titanio, eventualmente  
25 tratado en superficie, y los óxidos de zirconio o de cerio, así como los óxidos de zinc, de hierro (negro, amarillo o rojo) o de cromo, el violeta de manganeso, el azul ultramar, el hidrato de cromo y el azul férrico y los polvos metálicos, como el polvo de aluminio y el polvo de cobre.  
30

Entre los pigmentos orgánicos, se pueden citar el negro de carbón, los pigmentos de tipo D & C y las lacas a base de carmín de cochinilla, de bario, de estroncio, de calcio o de aluminio.

**[0177]** Se pueden citar igualmente los pigmentos con  
35

efecto, tales como las partículas que llevan un substrato orgánico o mineral, natural o sintético, por ejemplo el vidrio, las resinas acrílicas, el poliéster, el poliuretano, el tereftalato de polietileno, las cerámicas o las alúminas, estando dicho substrato recubierto o no de sustancias metálicas, como el aluminio, el oro, la plata, el platino, el cobre o el bronce, o de óxidos metálicos, como el dióxido de titanio, el óxido de hierro o el óxido de cromo, y sus mezclas.

10 **[0178]** Los pigmentos nacarados pueden ser seleccionados entre los pigmentos nacarados blancos, tales como la mica recubierta de titanio o de oxiclорuro de bismuto, y los pigmentos nacarados de color, tales como la mica titanio recubierta con óxidos de hierro, la mica titanio recubierta especialmente con azul férrico o con óxido de cromo y la mica titanio recubierta con un pigmento orgánico del tipo antes citado, así como los pigmentos nacarados a base de oxiclорuro de bismuto. Se pueden utilizar igualmente los pigmentos interferenciales, especialmente con cristales líquidos o multicapa.

20 **[0179]** Los colorantes hidrosolubles son, por ejemplo, el jugo de remolacha y el azul de metileno.

**[0180]** La composición según la invención puede incluir además una o más cargas, especialmente en un contenido del 0,01% al 50% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 0,01% al 30% en peso. Por cargas, hay que entender partículas de cualquier forma, incoloras o blancas, minerales o de síntesis, insolubles en el medio de la composición sea cual sea la temperatura a la que se fabrica la composición. Estas cargas sirven especialmente para modificar la reología o la textura de la composición.

30 Las cargas pueden ser minerales u orgánicas y de cualquier forma, plaquetarias, esféricas u oblongas, sea cual sea la forma cristalográfica (por ejemplo lami-



nar, cúbica, hexagonal, ortorrómbica, etc.). Se pueden citar el talco, la mica, la sílice, el caolín, los polvos de poliamida (Nylon®) (Orgasol®, de la casa Atochem), de poli-β-alanina y de polietileno, los polvos de polímeros de tetrafluoroetileno (Teflón®), la lauroillisina, el almidón, el nitruro de boro, las microesferas huecas poliméricas tales como las de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo, como el Expancel® (Nobel Industrie) o de copolímeros de ácido acrílico (Polytrap®, de la sociedad Dow Corning) y las microperlas de resina de silicona (Tospearls® de Toshiba, por ejemplo), las partículas de poliorganosiloxanos elastoméricos, el carbonato de calcio precipitado, el carbonato y el hidrocarbonato de magnesio, el hidroxiapatito, las microesferas de sílice huecas (Silica Beads®, de Maprecos), las microcápsulas de vidrio o de cerámica y los jabones metálicos derivados de ácidos orgánicos carboxílicos de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo el estearato de zinc, de magnesio o de litio, el laurato de zinc o el miristato de magnesio.

**[0181]** La composición según la invención puede también contener ingredientes habitualmente utilizados en cosmética, tales como las vitaminas, los espesantes, los oligoelementos, los suavizantes, los secuestrantes, los perfumes, los agentes alcalinizantes o acidificantes, los conservantes, los filtros solares, los tensioactivos, los antioxidantes, los agentes contra la caída del cabello, los agentes contra la caspa, los agentes propulsores o sus mezclas.

Por supuesto, el experto en la técnica velará por seleccionar este o estos eventuales compuestos complementarios y/o su cantidad de tal forma que las propiedades ventajosas de la composición correspondiente según la invención no resulten alteradas, o no lo sean substancialmente, por la adición contemplada.

**[0182]** La composición según la invención puede presentarse especialmente en forma de suspensión, de dispersión, de solución, de gel, de emulsión, especialmente de emulsión de aceite-en-agua (Ac/Ag) o de agua-en-aceite (Ag/Ac) o múltiple (Ag/Ac/Ag o poliol/Ac/Ag o Ac/Ag/Ac), de crema, de pasta, de espuma, de dispersión de vesículas, especialmente de lípidos iónicos o no, de loción bifásica o multifásica, de spray, de polvo o de pasta, especialmente de pasta flexible (especialmente de pasta con una viscosidad dinámica a 25°C del orden de 0,1 a 40 Pa.s bajo una velocidad de cizallamiento de 200 s<sup>-1</sup> después de 10 minutos de medición en geometría cónico/plana). La composición puede ser anhidra; por ejemplo, puede tratarse de una barra o de una pasta anhidra. La composición puede ser una composición sin aclarado.

**[0183]** El experto en la técnica podrá seleccionar la forma galénica apropiada, así como su método de preparación, en base a sus conocimientos generales, teniendo en cuenta, por una parte, la naturaleza de los constituyentes utilizados, especialmente su solubilidad en el soporte, y por otra la aplicación contemplada para la composición.

**[0184]** Según otro aspecto, la invención se relaciona igualmente con un conjunto cosmético consistente en:

i) un recipiente que delimita al menos un compartimento, estando cerrado dicho recipiente por un elemento de cierre, y

ii) una composición dispuesta en el interior de dicho compartimento, guardando la composición conformidad con la invención.

**[0185]** El recipiente puede tener cualquier forma adecuada. Puede tener especialmente forma de frasco, de tubo, de bote, de estuche, de caja, de sobre o de maletín.

**[0186]** El elemento de cierre puede estar en forma de

un tapón amovible, de una tapadera, de un opérculo, de una tira desgarrable o de una cápsula, especialmente del tipo que lleva un cuerpo fijado al recipiente y una gorra articulada sobre el cuerpo. Puede estar también en forma  
5 de un elemento que asegure el cierre selectivo del recipiente, especialmente una bomba, una válvula o una tapa abatible.

**[0187]** El recipiente puede estar asociado a un aplicador, especialmente en forma de una brocha que lleva una  
10 disposición de pelos mantenidos por un hilo trenzado. Tal brocha trenzada está descrita especialmente en la patente EE.UU. 4.887.622. Puede estar también en forma de un peine que lleva una pluralidad de elementos de aplicación, obtenidos especialmente por moldeado. Tales peines están  
15 descritos, por ejemplo, en la patente FR 2.796.529. El aplicador puede estar en forma de un pincel, tal como se describe, por ejemplo, en la patente FR 2.722.380. El aplicador puede estar en forma de un bloque de espuma o de elastómero, de un rotulador o de una espátula. El  
20 aplicador puede estar libre (borla o esponja) o solidario a un vástago portado por el elemento de cierre, tal como se describe, por ejemplo, en la patente EE.UU. 5.492.426. El aplicador puede ser solidario al recipiente, tal como describe, por ejemplo, la patente FR 2.761.959.

**[0188]** El producto puede estar contenido directamente en el recipiente o indirectamente. A modo de ejemplo, el producto puede estar dispuesto sobre un soporte im-  
25 pregnado, especialmente en forma de una toallita o de un tampón, y dispuesto (unitariamente o como una pluralidad)  
30 en una caja o en un sobre. Tal soporte que incorpora el producto está descrito, por ejemplo, en la solicitud WO 01/03538.

**[0189]** El elemento de cierre puede estar acoplado al recipiente por atornillamiento. Alternativamente, el aco-  
35 plamiento entre el elemento de cierre y el recipiente se

realiza de otro modo que por atornillamiento, especialmente por un mecanismo de bayoneta, por trinquete, presión, soldadura o encoladura o por atracción magnética. Por "trinquete", se entiende, en particular, todo sistema que implique el paso de un burlete o de un cordón de materia por deformación elástica de una porción, especialmente del elemento de cierre, y luego por retorno a la posición de no tensión elásticamente de dicha porción tras el paso del burlete o del cordón.

5  
10 **[0190]** El recipiente puede estar al menos en parte realizado en material termoplástico. A modo de ejemplos de materiales termoplásticos, se pueden citar el polipropileno o el polietileno.

Alternativamente, el recipiente está realizado en material no termoplástico, especialmente en vidrio o en metal (o aleación).

15 **[0191]** El recipiente puede ser de paredes rígidas o de paredes deformables, especialmente en forma de un tubo o de un frasco tubo.

20 **[0192]** El recipiente puede incluir medios destinados a provocar o facilitar la distribución de la composición. A modo de ejemplo, el recipiente puede ser de paredes deformables para provocar la salida de la composición en respuesta a una sobrepresión en el interior del recipiente, cuya sobrepresión es provocada por aplastamiento elástico (o no elástico) de las paredes del recipiente. Alternativamente, especialmente cuando el producto está en forma de barra, esta última puede ser arrastrada por un mecanismo de pistón. Siempre en el caso de una barra, especialmente de producto de maquillaje (barra de labios, base de maquillaje, etc.), el recipiente puede llevar un mecanismo, especialmente de cremallera, o con un vástago roscado, o con una rampa helicoidal, apto para desplazar una barra en la dirección de dicha abertura. Tal mecanismo está descrito, por ejemplo, en la patente FR 2.806.273

25  
30  
35

o en la patente FR 2.775.566. Tal mecanismo para un producto líquido está descrito en la patente FR 2.727.609.

5 [0193] El recipiente puede estar constituido por un maletín con un fondo que delimita al menos un alojamiento que contiene la composición y una tapadera, especialmente articulada sobre el fondo y apta para recubrir al menos en parte dicho fondo. Tal maletín está descrito, por ejemplo, en la solicitud WO 03/018423 o en la patente FR 2.791.042.

10 [0194] El recipiente puede estar equipado con un escurridor dispuesto en proximidad a la abertura del recipiente. Tal escurridor permite secar el aplicador y eventualmente el vástago del que puede ser solidario. Tal escurridor está descrito, por ejemplo, en la patente FR 15 2.792.618.

[0195] La composición puede estar a la presión atmosférica en el interior del recipiente (a temperatura ambiente) o presurizada, especialmente por medio de un gas propulsor (aerosol). En este último caso, el recipiente está equipado con una válvula (del tipo de las utilizadas para los aerosoles).

[0196] El contenido de las patentes o solicitudes de patentes antes citadas queda incorporado como referencia en la presente solicitud.

25 [0197] La invención es ilustrada con mayor detalle mediante los ejemplos descritos a continuación.

**Ejemplo 1:**

**Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de 2-etilhexilo)**

30 [0198] Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

[0199] Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 105 g de acrilato de isobornilo, 105 g de metacrilato de isobornilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2,5-bis(2-etil-

hexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox<sup>®</sup> 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior,  
5 siempre a 90°C y en 30 minutos, 90 g de acrilato de 2-etilhexilo, 90 g de isododecano y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

Se mantiene la mezcla 3 horas a 90°C y se enfría luego el conjunto.

10 Se obtiene una solución al 50% en materia activa de polímero en isododecano.

**[0200]** Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo) que tiene una Tg de 110°C,  
15 una segunda secuencia de poliacrilato de 2-etilhexilo que tiene una Tg de -70°C y una secuencia intermedia que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de 2-etilhexilo.

**[0201]** Este polímero presenta una masa media ponderal de 103.900 y una masa media numérica de 21.300, o sea, un índice de polidispersidad I de 4,89.

**Ejemplo 2:**

**[0202]** Se preparó un carmín de labios que tenía la composición siguiente:

25	Polímero secuenciado del ejemplo 1 al 50% en peso en isododecano	50 g
	Sílice pirogenizada tratada hidrofóbica (Aerosil R 972 de Degussa)	5 g
	Acetato isobutirato de sacarosa (EASTMAN SAIB 30 de EASTMAN CHEMICAL)	5 g
	Poliisobutileno hidrogenado (aceite de Parleam)	2,1 g
	Octildodecanol	0,9 g
	Aceite de silicona fenilada (Dow Corning 556 C)	2,1 g
	Copolímero de polivinilpirrolidona/eicoseno 35 (Antaron V220 de ISP)	1,2 g

Pigmentos		3 g
Isododecano	csp	100 g

5 **[0203]** Se mezclan el octildodecanol, el aceite silicónico, el aceite de Parleam, el acetato isobutirato de sacarosa y el copolímero de polivinilpirrolidona/eicoseno calentando a aproximadamente 60°C. Se realiza con esta mezcla un triturado pigmentario de los pigmentos efectuando 3 pases de la mezcla por la trituradora de tres cilindros.

10 **[0204]** Se mezclan entonces a temperatura ambiente el triturado pigmentario, el isododecano y el polímero secuenciado y se introduce luego al final la sílice. Se introduce a continuación la fórmula en un hervidor estanco.

15 **[0205]** El carmín de labios forma una película que tiene una dureza de 20 segundos, medida con el péndulo de Persoz según el protocolo descrito anteriormente.

**[0206]** Este carmín de labios permite, pues, obtener un maquillaje flexible, confortable de llevar en el tiempo y que presenta una buena ausencia de transferencia.

20 **Ejemplo 3:**

**[0207]** Se preparó un carmín de labios que no contenía plastificante, y que por lo tanto no formaba parte de la invención, que tenía la composición siguiente:

Polímero secuenciado del ejemplo 1 al 50%

25	en peso en isododecano	50 g
	Sílice pirogenizada tratada hidrofóbica (Aerosil R 972 de Degussa)	5 g
	Poliisobutileno hidrogenado (aceite de Parleam)	2,1 g
30	Octildodecanol	0,9 g
	Aceite de silicona fenilada (Dow Corning 556 C)	2,1 g
	Copolímero de polivinilpirrolidona/eicoseno (Antaron V220 de ISP)	1,2 g
	Pigmentos	3 g
35	Isododecano	csp
		100 g

**[0208]** Este carmín de labios forma una película que tiene una dureza de 42 segundos. Forma, pues, un maquillaje menos flexible que el obtenido con el carmín de labios del ejemplo 2 según la invención.



**REIVINDICACIONES**

1. Composición cosmética que incluye un medio líquido orgánico cosméticamente aceptable, un polímero secuenciado y un plastificante, **caracterizada por:**

5                   - ser el polímero secuenciado un polímero etilénico lineal filmógeno que contiene primera y segunda secuencias unidas entre sí por un segmento intermedio, que es un polímero estadístico que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos  
10 un monómero constitutivo de la segunda secuencia,

                  siendo seleccionada la primera secuencia del polímero entre:

                  - a) una secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C,

15                   - b) una secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C y

                  - c) una secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C, y

                  siendo seleccionada la segunda secuencia en  
20 una categoría a), b) o c) diferente de la primera secuencia,

                  y teniendo dicho polímero secuenciado un índice de polidispersidad I superior o igual a 2,8; y

25                   - ser el plastificante un compuesto cuya naturaleza y cantidad son tales que la composición es apta para formar una película que tiene una dureza inferior o igual a 35 segundos, siendo medida la dureza de la película con ayuda de un péndulo de Persoz según la norma NF-T-30-016.

30                   **2.** Composición según la reivindicación 1, **caracterizada por** tener la película una dureza inferior a 30 segundos, preferentemente inferior a 25 segundos.

**3.** Composición según la reivindicación 1, **caracterizada por** tener la película una dureza de 8 a 35  
35 segundos, preferentemente de 10 a 30 segundos y preferi-

blemente de 12 a 25 segundos.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser el plastificante un compuesto que tiene un parámetro de solubilidad  $\delta_h$  de 5,5 a 11 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** estar el polímero secuenciado exento de estireno.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser el polímero secuenciado no elastomérico.

7. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** ser incompatibles la primera y segunda secuencias entre sí.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** comprender el polímero secuenciado al menos una primera secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) superior o igual a 40°C y al menos una segunda secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.

9. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** ir la proporción de la primera secuencia del 20 al 90% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y aún mejor del 50 al 70%.

10. Composición según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizada por** ir la proporción de la segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C del 5 al 75% en peso del polímero, mejor del 15 al 50% y aún mejor del 25 al 45%.

11. Composición según la reivindicación 1 a 7, **caracterizada por** comprender el polímero secuenciado al menos una primera secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre 20 y 40°C y al menos una segunda secuencia que tiene una temperatura

de transición vítrea inferior o igual a 20°C o una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

5       **12.** Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** ir la proporción de la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y aún mejor del 50 al 70%.

10       **13.** Composición según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizada por** tener la segunda secuencia una Tg superior o igual a 40°C.

15       **14.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizada por** ir la proporción de la segunda secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C del 10 al 85%, preferentemente del 20 al 70% y mejor del 30 al 70% en peso del polímero.

**15.** Composición según la reivindicación 11 ó 12, **caracterizada por** tener la segunda secuencia una Tg inferior o igual a 20°C.

20       **16.** Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9 y 15, **caracterizada por** ir la proporción de la secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C del 20 al 90% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y aún mejor del 50 al 70%.

25       **17.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** proceder la secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C en todo o en parte de uno o más monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C, especialmente una Tg de 40 a 150°C, preferentemente superior o igual a 50°C, especialmente de 50°C a 120°C, y preferiblemente superior o igual a 60°C, especialmente de 60°C a 120°C.

35       **18.** Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** ser la secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C un copolímero procedente de monó-

meros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

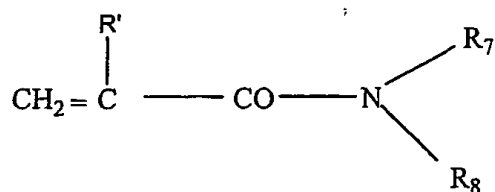
19. Composición según una de las reivindicaciones 17 ó 18, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre los monómeros siguientes:

- los metacrilatos de fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ ,

10 donde  $R_1$  representa un grupo alquilo no sustituido lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, o  $R_1$  representa un grupo cicloalquilo  $C_4$  a  $C_{12}$ ;

15 - los acrilatos de fórmula  $\text{CH}_2=\text{CH-COOR}_2$ , donde  $R_2$  representa un grupo cicloalquilo  $C_4$  a  $C_{12}$ , tales como el acrilato de isobornilo, o un grupo terc-butilo;

20 - las (met)acrilamidas de fórmula:



25 donde  $R_7$  y  $R_8$ , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono lineal o ramificado, tal como un grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, isooctilo o isononilo; o  $R_7$  representa H y  $R_8$  representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo; y  $R'$  designa H o metilo,

30 - y sus mezclas.

20. Composición según una cualquiera de las

reivindicaciones 16 a 19, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre el metacrilato de metilo, el metacrilato de isobutilo, el  
 5 (met)acrilato de isobornilo y sus mezclas.

**21.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 y 18 a 20, **caracterizada por** ser la secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C un homopolímero.

10 **22.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y 15 y 16, **caracterizada por** proceder la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C en todo o en parte de uno o más monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea infe-  
 15 rior o igual a 20°C, especialmente de -100 a 20°C, preferentemente inferior o igual a 15°C, especialmente de -80°C a 15°C, y preferiblemente inferior o igual a 10°C, especialmente de -50°C a 0°C.

**23.** Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C entre los monómeros siguientes:

- los acrilatos de fórmula  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_3$ ,  
 representando  $\text{R}_3$  un grupo alquilo no susti-  
 25 tuido  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  lineal o ramificado, a excep-  
 ción del grupo terc-butilo, donde se encuen-  
 tran eventualmente intercalados uno o más  
 heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

- los metacrilatos de fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$   
 30  $\text{COOR}_4$ ,  
 representando  $\text{R}_4$  un grupo alquilo no susti-  
 tuido  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$  lineal o ramificado, donde se  
 encuentran eventualmente intercalados uno o  
 más heteroátomos seleccionados entre O, N y  
 S;

- los ésteres de vinilo de fórmula  $R_5\text{-CO-O-CH=CH}_2$ ,

donde  $R_5$  representa un grupo alquilo  $C_4$  a  $C_{12}$  lineal o ramificado;

5 - los éteres de vinilo y de alquilo  $C_4$  a  $C_{12}$ , tales como el éter de vinilo y de metilo y el éter de vinilo y de etilo;

- las N-alquil( $C_4$  a  $C_{12}$ )acrilamidas, tales como la N-octilacrilamida,

10 - y sus mezclas.

**24.** Composición según la reivindicación 22 ó 23, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a  $20^\circ\text{C}$  entre los acrilatos de alquilo  
15 cuya cadena de alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono, a excepción del grupo terc-butilo.

**25.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17 y 20 a 24, **caracterizada por** ser la secuencia que tiene una temperatura de transición  
20 vítrea inferior o igual a  $20^\circ\text{C}$  un homopolímero.

**26.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** proceder la secuencia que tiene una Tg comprendida entre  $20$  y  $40^\circ\text{C}$  en todo o en parte de uno o de más monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea  
25 comprendida entre  $20$  y  $40^\circ\text{C}$ .

**27.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y 11 a 26, **caracterizada por** ser la secuencia que tiene una Tg comprendida entre  $20$  y  $40^\circ\text{C}$   
30 un homopolímero de un monómero seleccionado entre el metacrilato de n-butilo, el acrilato de ciclodecilo, el acrilato de neopentilo y la isodecilacrilamida.

**28.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y 11 a 26, **caracterizada por** ser  
35 la secuencia que tiene una Tg comprendida entre  $20$  y  $40^\circ\text{C}$

un copolímero procedente en todo o en parte de:

- monómeros cuyo homopolímero tiene una Tg superior o igual a 40°C, especialmente una Tg de 40°C a 150°C, preferentemente superior o igual a 50°C, especialmente de 50 a 120°C, y preferiblemente superior o igual a 60°C, especialmente de 60°C a 120°C,

- y de monómeros cuyo homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C, especialmente de -100 a 20°C, preferentemente inferior o igual a 15°C, especialmente de -80°C a 15°C, y preferiblemente inferior o igual a 10°C, por ejemplo de -50°C a 0°C.

**29.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y 11 a 26 y 28, **caracterizada por** proceder la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C en todo o en parte de monómeros seleccionados entre el metacrilato de metilo, el (met)acrilato de isobornilo, el metacrilato de trifluoroetilo, el acrilato de butilo, el acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas.

**30.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 y 22 a 24 y 26, 28 y 29, **caracterizada por** incluir la primera secuencia y/o la segunda secuencia al menos un monómero adicional.

**31.** Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** seleccionar el monómero adicional entre los monómeros hidrofílicos, los monómeros con insaturación etilénica que tienen uno o más átomos de silicio y sus mezclas.

**32.** Composición según la reivindicación 30 ó 31, **caracterizada por** seleccionar el monómero adicional entre:

- los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que tienen al menos una función ácido carboxílico o sulfónico;

- los metacrilatos de fórmula  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_6$ ,

donde  $R_6$  representa un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, estando dicho grupo alquilo substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre el grupo hidroxilo y los átomos de halógenos;

5 - los metacrilatos de fórmula  $CH_2=C(CH_3)-COOR_9$ ,

representando  $R_9$  un grupo alquilo  $C_6$  a  $C_{12}$  lineal o ramificado, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S, estando dicho grupo alquilo substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre el grupo hidroxilo y los átomos de halógenos;

15 - los acrilatos de fórmula  $CH_2=CHCOOR_{10}$ , representando  $R_{10}$  un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{12}$  lineal o ramificado substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre el grupo hidroxilo y los átomos de halógeno, o  $R_{10}$  representa un alquil( $C_1-C_{12}$ )-O-POE (polioxi-etileno) con repetición de la unidad de oxietileno de 5 a 30 veces, o  $R_{10}$  representa un grupo polioxi-etileno que tiene de 5 a 30 unidades de óxido de etileno;

25 - los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que tienen al menos una función amina terciaria, - y sus mezclas.

**33.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 30 a 32, **caracterizada por** seleccionar el o los monómeros adicionales entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el metacrilato de trifluoroetilo y sus mezclas.

**34.** Composición según una de las reivindicaciones 30 a 33, **caracterizada por** representar el o los monómeros adicionales de un 1 a un 30% en peso del peso



total de la primera y/o segunda secuencias.

5           **35.** Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** incluir cada una de la primera y segunda secuencias al menos un monómero seleccionado entre los ésteres de ácido (met)acrílico y eventualmente al menos un monómero seleccionado entre el ácido (met)acrílico, y sus mezclas.

10           **36.** Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** proceder cada una de la primera y segunda secuencias en su totalidad de al menos un monómero seleccionado entre los ésteres de ácido (met)acrílico y eventualmente de al menos un monómero seleccionado entre el ácido (met)acrílico, y sus mezclas.

15           **37.** Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser la primera y segunda secuencias tales que la diferencia entre las temperaturas de transición vítrea (Tg) de la primera y segunda secuencias es superior a 10°C, preferentemente superior a 20°C, preferiblemente superior a 30°C y más preferiblemente superior a 40°C.

20           **38.** Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tener la secuencia intermedia una temperatura de transición vítrea comprendida entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y segunda secuencias.

25           **39.** Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tener el polímero secuenciado un índice de polidispersidad comprendido entre 2,8 y 6.

30           **40.** Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tener el polímero secuenciado una masa media ponderal (Mw) inferior o igual a 300.000, preferentemente de 35.000 a 200.000 y mejor de 45.000 a 150.000.

35           **41.** Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tener el polímero secuenciado un índice de polidispersidad comprendido entre 2,8 y 6.

ciones precedentes, **caracterizada por** tener el polímero secuenciado una masa media numérica ( $M_n$ ) inferior o igual a 70.000, preferentemente de 10.000 a 60.000 y mejor de 12.000 a 50.000.

5                   **42.** Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** no ser soluble el polímero secuenciado a un contenido en materia activa de al menos el 1% en peso en agua o en una mezcla de agua y de monoalcoholes inferiores lineales o ramificados de 2 a  
10 5 átomos de carbono, sin modificación de pH, a temperatura ambiente (25°C).

**43.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** estar presente el polímero secuenciado en un contenido del 0,1%  
15 al 90% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 0,5% al 50% en peso y preferiblemente del 0,5% al 30% en peso.

**44.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser el  
20 plastificante un compuesto que tiene un parámetro de solubilidad  $\delta_p$  de 5,5 a 11  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , preferentemente de 5,5 a 11, preferiblemente de 5,9 a 11, preferentemente de 7 a 10,5, preferentemente de 9 a 10 y más preferiblemente de 8 a 10  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

25                   **45.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser el plastificante un compuesto que tiene un parámetro de solubilidad  $\delta_p$  de 1,5 a 4,5  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , preferentemente de  
1,5 a 4  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , preferentemente de 1,5 a 3,5  
30  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , preferentemente aún de 2 a 3  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ .

**46.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tener el plastificante una masa molecular inferior o igual a 5.000 g/mol, preferentemente inferior o igual a 2.000 g/mol,  
35 preferiblemente inferior o igual a 1.000 g/mol y más pre-

feriblemente inferior o igual a 900 g/mol. El plastificante tiene ventajosamente una masa molecular superior o igual a 100 g/mol.

5           **47.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser el plastificante un éster.

10           **48.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** seleccionar el plastificante entre los ésteres de al menos un ácido carboxílico de 1 a 7 átomos de carbono y de un poliol que tiene al menos 4 grupos hidroxilo.

**49.** Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** ser el poliol una osa, preferentemente una osa ciclada en forma de hemiacetal.

15           **50.** Composición según una de las reivindicaciones 48 ó 49, **caracterizada por** seleccionar el poliol entre la D-ribosa, la D-xilosa, la L-arabinosa, la D-glucosa, la D-manosa, la D-galactosa, la D-xilulosa y la D-fructosa.

20           **51.** Composición según la reivindicación 50, **caracterizada por** ser el poliol un mono- o un polisacárido que tiene de 1 a 10 osas, preferentemente de 1 a 4, y preferentemente aún una o dos osas.

25           **52.** Composición según la reivindicación 48 ó 51, **caracterizada por** seleccionar el poliol entre el eritritol, el xilitol, el sorbitol, la glucosa, la sacarosa, la lactosa y la maltosa.

30           **53.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 48, 51 ó 52, **caracterizada por** ser el poliol la sacarosa.

**54.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 47 a 52, **caracterizada por** ser el éster un poliol esterificado por al menos dos ácidos monocarboxílicos diferentes.

35           **55.** Composición según una cualquiera de las

reivindicaciones 47 a 54, **caracterizada por** ser el ácido carboxílico un ácido monocarboxílico de 1 a 7 átomos de carbonos, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono.

5           **56.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 47 a 55, **caracterizada por** seleccionar el ácido carboxílico entre los ácidos acético, n-propa-  
noico, isopropanoico, n-butanoico, isobutanoico, terc-  
butanoico, n-pentanoico y benzoico.

10           **57.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser el  
plastificante un diacetato hexa(2-metilpropanoato) de sa-  
carosa.

15           **58.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 46, **caracterizada por** seleccionar el  
plastificante entre los ésteres de ácido policarboxílico alifático o aromático y de alcohol alifático o aromático  
de 1 a 10 átomos de carbono.

**59.** Composición según la reivindicación ante-  
rior, **caracterizada por:**

20           - seleccionar el alcohol alifático entre los alcoholes R1OH, donde R1 representa metilo, etilo, propi-  
lo, isopropilo, butilo, hexilo, etilhexilo, decilo, iso-  
decilo, bencilo o bencilo substituido por un alquilo de 1  
a 3 átomos de carbono, y sus mezclas; y

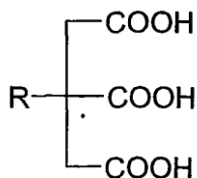
25           - tener el ácido policarboxílico alifático o aromático de 3 a 12 átomos de carbono, preferentemente de  
3 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 8 átomos  
de carbono, por ejemplo 6 ó 8 átomos de carbono.

30           **60.** Composición según la reivindicación 58 ó 59, **caracterizada por** seleccionar el ácido policarboxíli-  
co alifático o aromático entre los ácidos dicarboxílicos  
y los ácidos tricarboxílicos.

35           **61.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 58 a 60, **caracterizada por** ser el ácido  
policarboxílico un diácido carboxílico seleccionado entre

el ácido succínico, el ácido adípico, el ácido sebácico y el ácido ftálico.

5 **62.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 58 a 60, **caracterizada por** ser el ácido policarboxílico un ácido de fórmula:



10 donde R representa un grupo -H, -OH o -OCOR', donde R' representa un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; preferentemente, R representa un grupo -OCOCH<sub>3</sub>.

**63.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 58 a 60 y 62, **caracterizada por** seleccionar el ácido policarboxílico entre el ácido acetilcítico, el ácido butiroilcítico y el ácido cítrico.

15 **64.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 58 a 63, **caracterizada por** seleccionar el éster entre el acetilcitrato de tributilo, el acetilcitrato de trietilo, el acetilcitrato de trietilhexilo, el acetilcitrato de trihexilo, el butiroilcitrato de trihexilo, el citrato de triisodecilo, el citrato de triisopropilo, el citrato de tributilo, el citrato de tri(2-etilhexilo), el adipato de dibutilo, el adipato de di(2-etilhexilo), el sebacato de dibutilo, el sebacato de di(2-etilhexilo), el sebacato de dietilo, el sebacato de diisopropilo, el succinato de di(2-etilhexilo), el succinato de dietilo, el ftalato de butilo y de bencilo, el ftalato de dibutilo, el ftalato de dietilhexilo, el ftalato de dietilo y el ftalato de dimetilo.

30 **65.** Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 44 a 64, **caracterizada por** no incluir el plastificante preferentemente ningún grupo polar, a excepción del grupo éster, y en particular por no incluir

ningún grupo hidroxilo, siendo los "grupos polares" grupos polares iónicos o no iónicos seleccionados entre -COOH, -OH, óxido de etileno, óxido de propileno, -PO<sub>4</sub>, -NHR y -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, representando R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> un radical alquilo o alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, que puede ser lineal, ramificado o cíclico.

66. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** estar presente el plastificante en un contenido del 0,1% al 25% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 0,5% al 15% en peso y preferiblemente del 3% al 15% en peso.

67. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** estar presentes el polímero secuenciado y el plastificante en un contenido tal que la razón másica entre el polímero secuenciado y el plastificante está comprendida entre 0,5 y 100, preferentemente entre 1 y 50, preferentemente entre 1 y 10 y preferentemente aún entre 1 y 5.

68. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** incluir un aceite volátil.

69. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** incluir un aceite volátil seleccionado entre el octametilciclote-trasiloxano, el decametilciclopentasiloxano, el dodecetilciclohexasiloxano, el heptametilhexiltrisiloxano, el heptametiloctiltrisiloxano, el octametiltrisiloxano, el decametiltetrasiloxano, el isododecano, el isodecano y el isohexadecano.

70. Composición según la reivindicación 68 o 69, **caracterizada por** estar presente el aceite volátil en un contenido del 0,1% al 90% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 1% al 70% en peso y preferiblemente del 5% al 50% en peso.

71. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** incluir un aceite no volátil.

5 72. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** seleccionar el aceite no volátil entre los aceites no volátiles hidrocarbonados y los aceites no volátiles siliconados.

10 73. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** estar presente el aceite no volátil en un contenido del 0,1% al 20% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 1% al 15% en peso y preferiblemente del 1% al 10% en peso.

15 74. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** incluir al menos un cuerpo graso sólido a temperatura ambiente seleccionado entre las ceras, los cuerpos grasos pastosos, las gomas y sus mezclas.

20 75. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** contener de un 0,1 a un 50% en peso de ceras con respecto al peso total de la composición, y preferentemente de un 1 a un 30% en peso.

25 76. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** incluir una materia colorante.

30 77. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** incluir un ingrediente cosmético seleccionado entre los polímeros filmógenos adicionales, las vitaminas, los espesantes, los oligoelementos, los suavizantes, los sequestrantes, los perfumes, los agentes alcalinizantes o acidificantes, los conservantes, los filtros solares, los tensioactivos, los antioxidantes, los agentes contra la caída del cabello, los agentes contra la caspa, los agentes propulsores

35

o sus mezclas.

78. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** presentarse en forma de suspensión, de dispersión, de solución, de gel, de emulsión, especialmente de emulsión de aceite-en-agua (Ac/Ag) o de agua-en-aceite (Ag/Ac) o múltiple (Ag/Ac/Ag o poliol/Ac/Ag o Ac/Ag/Ac), de crema, de pasta, de espuma, de dispersión de vesículas, especialmente de lípidos iónicos o no, de loción bifásica o multifásica, de spray, de polvo o de pasta, especialmente de pasta flexible o de pasta anhidra.

79. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** presentarse en forma anhidra.

80. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tratarse de una composición de maquillaje o de cuidado de las materias queratínicas.

81. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser la composición un producto de maquillaje de los labios.

82. Conjunto cosmético consistente en:

a) un recipiente que delimita al menos un compartimento, estando cerrado dicho recipiente por un elemento de cierre, y

b) una composición dispuesta en el interior de dicho compartimento, guardando conformidad la composición con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

83. Conjunto cosmético según la reivindicación 82, **caracterizado por** estar formado el recipiente, al menos en parte, en al menos un material termoplástico.

84. Conjunto cosmético según la reivindicación 82, **caracterizado por** estar formado el recipiente, al menos en parte, en al menos un material no termoplás-



tico, especialmente en vidrio o en metal.

5           **85.** Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 82 a 84, **caracterizado por** estar el elemento de cierre, en la posición cerrada del recipiente, atornillado sobre el recipiente.

10           **86.** Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 82 a 84, **caracterizado por** estar acoplado el elemento de cierre al recipiente, en la posición cerrada del recipiente, de un modo distinto al atornillamiento, especialmente por trinquete, encoladura o soldadura.

15           **87.** Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 82 a 86, **caracterizado por** estar la composición sensiblemente a la presión atmosférica en el interior del compartimento.

**88.** Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 82 a 86, **caracterizado por** estar la composición presurizada en el interior del recipiente.

20           **89.** Procedimiento cosmético de maquillaje o de cuidado de las materias queratínicas, consistente en la aplicación sobre las materias queratínicas de una composición cosmética según una de las reivindicaciones 1 a 81.

25           **90.** Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 81 para obtener un depósito, especialmente un maquillaje, sobre las materias queratínicas, en particular sobre la piel o los labios, flexible y/o confortable en el transcurso del tiempo.