



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 275**

51 Int. Cl.:

A61K 8/90 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61K 8/26 (2006.01)

C08F 265/06 (2006.01)

A61Q 3/02 (2006.01)

A61Q 1/06 (2006.01)

C08L 51/00 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03798228 .7**

96 Fecha de presentación : **26.09.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1565148**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.08.2005**

54

Título: **Composición líquida brillante que contiene un polímero secuenciado.**

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:
30.06.2011

72

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

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.06.2011

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 362 275 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

Composición líquida brillante que contiene un polímero secuenciado

5 La presente invención se relaciona con una composición cosmética líquida de maquillaje o de cuidado de la piel, incluido el cuero cabelludo, tanto de la cara como del cuerpo humano, de los labios o de las faneras de los seres humanos, como el cabello, las pestañas, las cejas o las uñas, que incluye un medio cosméticamente aceptable que contiene un polímero secuenciado particular.

10 Existen numerosas composiciones cosméticas para las cuales las propiedades de brillo de la película depositada, tras su aplicación sobre las materias queratínicas (piel, labios, faneras), son muy importantes. Se pueden citar, por ejemplo, las barras de labios, los esmaltes de uñas o también ciertos productos capilares y ciertos rímeles.

15 Los formuladores de productos cosméticos saben que esta propiedad de brillo se ve favorecida cuando se utilizan aceites caracterizados por una viscosidad y un índice de refracción elevados y que poseen, además, buenas propiedades de dispersión de los pigmentos o de las cargas cuando estos últimos están presentes en la composición.

20 Desde este punto de vista, el formulador dispone de varios tipos de materias primas, como polímeros oleosos tales como los polibutenos, vendidos especialmente bajo la referencia Indopol H100, H300 y H1500 por la Sociedad Amoco, que tienen una viscosidad muy elevada, pero que presentan, no obstante, el inconveniente de ser a la vez muy pegajosos y de poseer propiedades de dispersión de los pigmentos relativamente débiles, lo que limita su utilización.

25 La presente invención tiene como objetivo proponer una nueva vía de formulación de un producto cosmético, en particular un producto de maquillaje, que permite buenas propiedades de brillo.

30 En particular, el producto de la invención permite la obtención de depósitos continuos sobre la piel o los labios, de buen cubrimiento, que tienen un aspecto muy brillante, adaptado al deseo de la consumidora, no migratorios, que no se transfieren y de buena persistencia, no oleosos, que no desecan la piel, el cabello o los labios sobre los que se aplica, tanto durante su aplicación como en el transcurso del tiempo. Presenta además buenas propiedades de estabilidad y permite así una aplicación homogénea y estética.

35 La invención tiene por objeto una composición líquida brillante de cuidado o de maquillaje de la piel y/o de los labios y/o de las faneras que contiene un polímero secuenciado que permite remediar los inconvenientes de las composiciones brillantes conocidas. Sorprendentemente, los inventores vieron que la utilización de una cantidad suficiente de un polímero secuenciado particular permite obtener una composición brillante y que además tiene buena persistencia.

40 La composición de la invención puede, en particular, constituir un producto capilar o un producto de maquillaje del cuerpo, de los labios o de las faneras de los seres humanos que tiene propiedades de cuidado y/o de tratamiento. Constituye especialmente una barra de labios o un brillo de labios, una sombra de ojos, un producto de tatuaje, un rímel, un perfilador de ojos, un esmalte de uñas, un producto de bronceado artificial de la piel, una crema de cuidado o de protección eventualmente de color o un producto de coloración o de cuidado del cabello.

45 De forma más precisa, la invención tiene por objeto una composición cosmética líquida que contiene un medio líquido orgánico cosméticamente aceptable y un polímero secuenciado etilénico lineal filmógeno no elastomérico, cuyo polímero secuenciado contiene primera y segunda secuencias unidas entre sí por un segmento intermedio, que es un polímero estadístico que comprende al menos un 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 o igual a 40°C,
- b) una secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C y
- 55 - c) una secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C, y

siendo seleccionada la segunda secuencia en una categoría a), b) o c) diferente de la primera secuencia; y cuyo polímero secuenciado tiene un índice de polidispersidad I superior a 2,8, siendo dicho polímero tal que, cuando está en cantidad suficiente en la composición, el brillo medio medido a 20° de un depósito de dicha composición, una vez extendida sobre un soporte, es preferentemente superior o igual a 30 sobre 100.

La invención tiene igualmente por objeto una composición cosmética líquida que contiene un medio líquido orgánico cosméticamente aceptable y un polímero secuenciado etilénico lineal filmógeno libre de unidad de estireno, cuyo

polímero secuenciado contiene primera y segunda secuencias unidas entre sí por un segmento intermedio, que es un polímero estadístico que comprende al menos un 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 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

siendo seleccionada la segunda secuencia en una categoría a), b) o c) diferente de la primera secuencia; y cuyo polímero secuenciado tiene un índice de polidispersidad I superior a 2,8, siendo dicho polímero tal que, cuando está en cantidad suficiente en la composición, el brillo medio medido a 20° de un depósito de dicha composición, una vez extendida sobre un soporte, es preferentemente superior o igual a 30 sobre 100.

La patente EE.UU. 6.153.206 describe una composición cosmética que incluye un polímero que contiene unidades repetitivas que tienen una Tg de -10 a 75°C y unidades repetitivas que tienen una Tg de 76 a 120°C. Describe igualmente polímeros de bloque que comprenden bloques de metacrilato de polimetilo y bloques de metacrilato de poliisobutilo, y también polímeros tribloque que comprenden bloques de metacrilato de polimetilo, bloques de metacrilato de poliisobutilo y bloques de metacrilato de etilo. Los documentos FR-A-2.809.306 y WO 03/046032 describen composiciones cosméticas que contienen un polímero etilénico secuenciado. En los ejemplos, el único polímero ejemplificado tiene un índice de polidispersidad respectivamente igual a 2,2 y 1,16.

Por "composición líquida", se entiende una composición que, a 25°C y presión atmosférica, adopta la forma del recipiente en la que se vierte.

Preferentemente, la composición según la invención es una composición sin aclarado.

Brillo medio de la composición

Por «brillo medio», se designa el brillo tal como se puede medir con un brillancímetro, de manera convencional, mediante el método siguiente.

Sobre una cartulina de contraste de marca LENETA y de referencia FORM 1A PENOPAC, se extiende una capa comprendida entre 50 µm y 150 µm de espesor de la composición con un extendedor automático. La capa recubre al menos el fondo blanco de la cartulina. Se deja secar el depósito 24 horas a una temperatura de 30°C y se procede luego a la medición del brillo a 20° sobre el fondo blanco con un brillancímetro de marca BYK GARDNER y de referencia microTRIGLOSS.

Se repite esta medición (comprendida entre 0 y 100) al menos tres veces y el brillo medio es la media de las al menos tres medidas efectuadas.

El brillo medio de la composición medido a 20° es ventajosamente superior o igual a 30, mejor superior o igual a 35, mejor aún superior o igual a 40, mejor aún superior o igual a 45, mejor aún superior o igual a 50, sobre 100, mejor aún superior o igual a 55, mejor aún superior o igual a 60, mejor aún superior o igual a 65, mejor aún superior o igual a 70 o mejor aún superior o igual a 75, sobre 100. Para ciertas composiciones según la invención, tales como esmaltes de uñas, el brillo medido a 20° puede ser superior o igual a 70, incluso 80, sobre 100.

Preferentemente, el brillo medio de la composición, una vez extendida sobre un soporte, medido a 60°, es superior o igual a 50, mejor aún superior o igual a 60, mejor aún superior o igual a 65, mejor aún superior o igual a 70, mejor aún superior o igual a 75, mejor aún superior o igual a 80, mejor aún superior o igual a 85 o mejor aún superior o igual a 90, sobre 100.

Se procede a la medición del brillo medio a 60° como sigue. Se puede medir el brillo con un brillancímetro, de manera convencional, mediante el método siguiente.

Sobre una cartulina de contraste de marca LENETA y de referencia FORM 1A PENOPAC, se extiende una capa comprendida entre 50 µm y 150 µm de espesor de la composición con un extendedor automático. La capa recubre al menos el fondo blanco de la cartulina. Se deja secar el depósito 24 horas a una temperatura de 30°C y se procede luego a la medición del brillo a 60° sobre el fondo blanco con un brillancímetro de marca BYK GARDNER y de referencia microTRIGLOSS.

Se repite esta medición (comprendida entre 0 y 100) al menos tres veces y el brillo medio es la media de las al menos tres medidas efectuadas.

Según un modo de realización, el brillo medio de la composición medido a 20° es preferentemente superior o igual a 35, preferentemente 40, 45 ó 50, sobre 100, y/o el brillo medio de la composición medido a 60° es preferentemente superior o igual a 65, 70 ó 75 sobre 100. En este modo de realización, la composición constituye ventajosamente un carmín de labios líquido.

5 Según un modo de realización, el brillo medio de la composición medido a 20° es preferentemente superior o igual a 60, preferentemente 65, 70 ó 75, sobre 100, y/o el brillo medio de la composición medido a 60° es preferentemente superior o igual a 80, 85 ó 90 sobre 100. En este modo de realización, la composición constituye ventajosamente un esmalte de uñas.

10 La invención se relaciona igualmente con una composición cosmética que incluye un medio líquido orgánico y al menos un polímero secuenciado tal como se describe a continuación.

15 La invención se relaciona también con un procedimiento de maquillaje de la piel y/o de los labios y/o de las faneras, consistente en aplicar sobre la piel y/o los labios y/o las faneras la composición tal como se ha definido anteriormente.

20 La composición según la invención puede ser aplicada sobre la piel tanto de la cara como del cuero cabelludo y del cuerpo, las mucosas como los labios, el interior de los párpados inferiores y las faneras, como las uñas, las pestañas, el cabello y las cejas, incluso los pelos.

La invención se relaciona igualmente con la utilización de un polímero secuenciado en una cantidad suficiente en una composición cosmética para conferir brillo y/o persistencia a un depósito de dicha composición.

25 La invención se relaciona igualmente con la utilización cosmética de la composición antes definida para mejorar el brillo del maquillaje sobre la piel y/o los labios y/o las faneras.

La composición contiene ventajosamente una proporción menor de aceites tradicionalmente utilizados para conferir brillo, cuyos aceites son generalmente adherentes.

30 La composición según la invención contiene ventajosamente menos de un 30%, preferentemente menos de un 25%, menos de un 20% y mejor menos de un 15%, de al menos un aceite brillante.

35 Por «aceite», se entiende un compuesto no miscible en agua en cualquier proporción, líquido a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (760 mm de Hg).

Por "aceite brillante", se entiende un aceite cuya masa molar va, preferentemente, de 650 a 10.000 g/mol, y preferentemente de 750 a 7.500 g/mol.

40 El aceite que tiene una masa molar de 650 a 10.000 g/mol puede ser seleccionado entre:

- los polímeros lipofílicos tales como:

45 - los polibutílenos, tales como el INDOPOL H-100 (de masa molar o MM=965 g/mol), el INDOPOL H-300 (MM=1.340 g/mol) y el INDOPOL H-1500 (MM=2.160 g/mol), comercializados o fabricados por la sociedad AMOCO;

- los poliisobutílenos hidrogenados, tales como el PANALANE H-300 E, comercializado o fabricado por la sociedad AMOCO (MM=1.340 g/mol), el VISEAL 20000, comercializado o fabricado por la sociedad SYNTEAL (MM=6.000 g/mol) y el REWOPAL PIB 1000, comercializado o fabricado por la sociedad WITCO (MM=1.000 g/mol);

50 - los polidecenos y los polidecenos hidrogenados, tales como: el PURESYN 10 (MM=723 g/mol) y el PURESYN 150 (MM=9.200 g/mol), comercializados o fabricados por la sociedad MOBIL CHEMICALS;

- los copolímeros de la vinilpirrolidona, tales como: el copolímero de vinilpirrolidona/1-hexadeceno, ANTARON V- 216, comercializado o fabricado por la sociedad ISP (MM=7.300 g/mol);

55 - los ésteres tales como:

- los ésteres de ácidos grasos lineales que tienen un número total de carbonos de 35 a 70, como el tetrapelargonato de pentaeritritilo (MM=697,05 g/mol);

- los ésteres hidroxilados, tales como el triisoestearato de poliglicerol-2 (MM=965,58 g/mol);

- los ésteres aromáticos, tales como el trimelitato de tridecilo (MM=757,19 g/mol);

60 - los ésteres de alcohol graso o de ácidos grasos ramificados C₂₄-C₂₈, tales como los descritos en la solicitud EP-A-0.955.039, y especialmente el citrato de triisoaraquidilo (MM=1.033,76 g/mol), el tetraisononanoato de pentaeritritilo (MM=697,05 g/mol), el triisoestearato de glicerilo (MM=891.51 g/mol), el 2-trideciltetradecanoato de glicerilo (MM=1.143,98 g/mol), el tetraisoestearato de pentaeritritilo (MM=1.202,02 g/mol), el tetraisoestearato de poliglicerilo-2 (MM=1.232,04 g/mol) o también el 2-

tetradeciltetradecanoato de pentaeritrito (MM=1.538,66 g/mol);

- los aceites siliconados, tales como las siliconas feniladas, como la BELSIL PDM 1000 de la sociedad WACKER (MM=9.000 g/mol);

- los aceites de origen vegetal, tales como el aceite de sésamo (820,6 g/mol);

- y sus mezclas.

Polímero secuenciado:

La composición según la presente invención contiene al menos un polímero secuenciado. Por polímero "secuenciado", se entiende un polímero que comprende al menos dos secuencias distintas, preferentemente al menos tres secuencias distintas.

Según un modo de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención es un polímero etilénico. Por polímero "etilénico", se entiende un polímero obtenido por polimerización de monómeros que tienen una insaturación etilénica.

Según un modo de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención es un polímero lineal. En contraposición, un polímero de estructura no lineal es, por ejemplo, un polímero de estructura ramificada, en estrella, injertada u otra.

Según un modo de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención es un polímero filmógeno. Por polímero "filmógeno", se entiende 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.

Según un modo de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención es un polímero no elastomérico.

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 recupera una longitud sensiblemente idéntica a su longitud inicial cuando cesa la tensión.

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

Más concretamente, el carácter no elastomérico del polímero es determinado según el protocolo siguiente:

Se prepara una película de polímero por vertido de una solución del polímero en una matriz teflonada y secado después durante 7 días en un ambiente controlado a $23 \pm 5^\circ\text{C}$ y $50 \pm 10\%$ de humedad relativa.

Se obtiene entonces una película de aproximadamente 100 μm de espesor en la cual se recortan piezas de ensayo rectangulares (por ejemplo con el sacabocados) de una anchura de 15 mm y de una longitud de 80 mm.

Se impone a esta muestra una sollicitación de tracción con 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 de ensayo.

Se determina la recuperación instantánea R_i de la manera siguiente:

- 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 volver a tensión nula (ϵ_i).

La recuperación instantánea en % (R_i) viene dada por la fórmula siguiente:

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

Para determinar la recuperación retardada, se mide el alargamiento residual de la pieza de ensayo en porcentaje (ϵ_{2h}) 2 horas después de volver a la tensión nula.

La recuperación retardada en % (R_{2h}) viene dada por la fórmula siguiente:

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

A título puramente indicativo, un polímero según un modo de realización de la invención posee una recuperación instantánea R_i del 10% y una recuperación retardada R_{2h} del 30%.

Según otro modo de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención no contiene unidad de estireno. Por polímero libre de unidad de estireno, se entiende un polímero que contiene menos de un 10%, preferentemente menos de un 5%, preferentemente menos de un 2%, preferentemente aún menos de un 1%, en peso i) de unidad de estireno de fórmula $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ o ii) de unidad de estireno substituido, como por ejemplo el metilestireno, el cloroestireno o el clorometilestireno.

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 tiene ningún grupo aromático.

Según un modo de realización, el polímero secuenciado es un polímero etilénico procedente de monómeros etilénicos alifáticos que tienen un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo éster $-\text{COO}-$ o amida $-\text{CON}-$. El grupo éster puede estar unido a uno de los dos carbonos insaturados por el átomo de carbono o el átomo de oxígeno. El grupo amida puede estar unido a uno de los dos carbonos insaturados por el átomo de carbono o el átomo de nitrógeno.

Según un modo de realización, el polímero secuenciado comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia tales como las definidas anteriormente.

Por "al menos" una secuencia, se entiende una o más secuencias.

Se precisa que, en lo que antecede y en lo que sigue, los términos "primera" y "segunda" secuencias no condicionan en modo alguno el orden de dichas secuencias (o bloques) en la estructura del polímero.

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%.

Según un modo de realización, el polímero secuenciado comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia incompatibles en el medio líquido orgánico de la composición de la invención.

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 mayoritario en peso contenido en el medio líquido orgánico de la composición, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (10^5 Pa), para un contenido en la mezcla de polímeros superior o igual al 5% en peso con respecto al peso total de la mezcla (polímeros y líquido orgánico mayoritario), 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 (en peso o en número) igual a la del polímero secuenciado +/- 15%.

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

En caso de que el medio líquido orgánico incluya un solo líquido orgánico, este último constituye evidentemente el líquido mayoritario en peso.

Por "medio líquido orgánico", se entiende un medio que contiene al menos un líquido orgánico, es decir, al menos un compuesto orgánico líquido a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (10^5 Pa). Según un modo de realización, el líquido mayoritario del medio líquido orgánico es un aceite (cuerpo graso) volátil o no volátil.

Preferentemente, el líquido orgánico es cosméticamente aceptable (tolerancia, toxicología y tacto aceptables). El medio líquido orgánico es cosméticamente aceptable, en el sentido de que es compatible con las materias queratínicas, como los aceites o los solventes orgánicos habitualmente empleados en las composiciones cosméticas.

5 Según un modo de realización, el líquido mayoritario del medio líquido orgánico es el solvente o uno de los solventes de polimerización del polímero secuenciado, tales como los descritos a continuación.

10 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.

15 En general, el polímero secuenciado puede ser incorporado en la composición en un contenido elevado en materia seca, típicamente superior al 10%, superior al 20% y preferentemente aún superior al 30%, y preferentemente aún superior al 45%, en peso con respecto al peso total de la composición, siendo con todo fáciles de formular.

20 Preferiblemente, el polímero secuenciado no tiene átomos de silicio en su esqueleto. Por "esqueleto", se entiende la cadena principal del polímero, en contraposición a las cadenas laterales pendientes.

25 Preferentemente, el polímero 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 de pH, a un contenido en materia activa de al menos un 1% en peso, a temperatura ambiente (25°C).

30 Ventajosamente, el polímero secuenciado utilizado en las composiciones según la invención tiene un índice de polidispersidad I de 2,8 a 6.

El índice de polidispersidad I del polímero es igual a la razón de la masa media ponderal Mw con respecto a la masa media numérica Mn.

35 Se determinan las masas molares medias ponderales (Mw) y numéricas (Mn) por cromatografía líquida por permeación de gel (solvente THF, curva de calibración establecida con patrones de poliestireno lineal, detector refractométrico).

La masa media ponderal (Mw) del polímero secuenciado 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.

40 La masa media numérica (Mn) del polímero secuenciado 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.

Cada secuencia o bloque del polímero secuenciado procede de un tipo de monómero o de varios tipos de monómeros diferentes.

45 Ello significa que cada secuencia puede estar constituida por un homopolímero o por un copolímero, pudiendo ser este copolímero que constituye la secuencia a su vez estadístico o alterno.

50 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, 3ª ed., 1989, John Wiley, según la relación siguiente, llamada Ley de Fox:

$$1/T_g = \sum_i (\omega_i / T_{g_i}),$$

55 siendo ω_i la fracción másica del monómero i en la secuencia considerada y siendo Tg_i la temperatura de transición vítrea del homopolímero del monómero i.

Salvo indicación en contrario, las Tg indicadas para la primera y segunda secuencias en la presente solicitud son Tg teóricas.

60 La diferencia entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y segunda secuencias es generalmente superior a 10°C, preferentemente superior a 20°C y mejor superior a 30°C.

Se quiere designar en la presente invención mediante la expresión:

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

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.

La secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

La secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C puede proceder en todo o en parte de uno o más monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

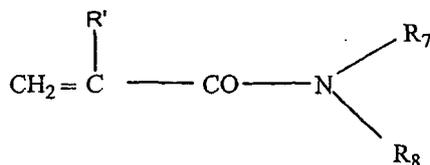
En caso de que esta secuencia sea un homopolímero, procede de monómeros tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen temperaturas de transición vítrea superiores o iguales a 40°C. Esta primera secuencia puede ser un homopolímero, constituido por un solo tipo de monómero (donde la Tg del homopolímero correspondiente es superior o igual a 40°C).

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 forma que la Tg del copolímero resultante sea superior o igual a 40°C. El copolímero puede, por ejemplo, comprender:

- monómeros tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen Tg superiores o iguales 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 tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen Tg inferiores a 40°C, seleccionados entre los monómeros que tienen una Tg comprendida entre 20 y 40°C y/o los monómeros que tienen 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.

Los monómeros cuyos homopolímeros tienen 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 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} ;
- los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$, donde R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , tal como el acrilato de isobornilo, o un grupo terciobutilo;
- las (met)acrilamidas de fórmula:



- 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, y R' designa H o metilo. Como ejemplo de monómeros, se pueden citar la N-butilacrilamida, la N-t-butilacrilamida, la N-isopropilacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida y la N,N-dibutilacrilamida;
- y sus mezclas.

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

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.

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

La secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C puede proceder en todo o en parte de uno o más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.

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 homopolímero correspondiente es inferior o igual a 20°C).

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

Puede, por ejemplo, comprender.

- 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
- 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 monómeros que tienen una Tg comprendida entre 20 y 40°C, tales como los descritos anteriormente.

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

Los monómeros cuyo homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C son preferentemente seleccionados entre los monómeros siguientes, o monómeros principales:

- los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_3$, representando R_3 un grupo alquilo no sustituido C_1 a C_{12} , lineal o ramificado, a excepción del grupo terc-butilo, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;
- los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$, representando R_4 un grupo alquilo no sustituido C_6 a 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 $\text{R}_5\text{-CO-O-CH}=\text{CH}_2$, donde R_5 representa un grupo alquilo C_4 a C_{12} lineal o ramificado;
- los éteres de vinilo y de alquilo C_4 a C_{12} ;
- las N-alquil(C_4 a C_{12})acrilamidas, tales como la N-octilacrilamida;
- y sus mezclas.

Los monómeros principales particularmente preferidos para la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°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, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas.

c) Secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C

La secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

La secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C puede proceder en todo o en parte de uno o de más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 20 y 40°C.

La secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C puede proceder en todo o en parte 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.

En caso de que esta secuencia sea un homopolímero, procede de monómeros (o monómeros principales) tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen temperaturas de transición vítrea comprendidas entre 20 y 40°C. Esta primera secuencia puede ser un homopolímero, constituido por un solo tipo de monómero (donde la Tg del correspondiente homopolímero va de 20°C a 40°C).

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.

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

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

- 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/o

- 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,

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

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.

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 mejor del 20 al 50%.

Preferentemente, cada una de la primera y segunda secuencias incluye al menos un monómero seleccionado entre el ácido acrílico, los ésteres de ácido acrílico, el ácido (met)acrílico, los ésteres de 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 el ácido acrílico, los ésteres de ácido acrílico, el ácido (met)acrílico, los ésteres de ácido (met)acrílico y sus mezclas.

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 constitutivo de la segunda secuencia y a la inversa.

Cada una de la primera y/o segunda secuencias puede incluir, aparte de los monómeros indicados anteriormente, uno o más de otros monómeros, llamados monómeros adicionales, diferentes de los monómeros principales antes citados.

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.

Este monómero adicional es, por ejemplo, seleccionado entre:

a) 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:

- el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido acrilamidopropanosulfónico, el ácido vinilbenzoico, el ácido vinilfosfórico y sus sales;

- 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 sus sales;

- 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, 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;

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

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 los grupos hidroxilo y los átomos de halógenos (Cl, Br, I y F);

- los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_{10}$,

representando R_{10} un grupo alquilo C_1 a 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-hidroxipropilo y el acrilato de 2-hidroxietilo, o 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 R_{10} representa un grupo polioxietileno que tiene de 5 a 30 unidades de óxido de etileno;

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

- y sus mezclas.

Son monómeros adicionales particularmente preferidos el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el metacrilato de trifluoroetilo y sus mezclas.

Según un modo de realización, cada una de la primera y segunda secuencias del polímero secuenciado comprende al menos un monómero seleccionado entre los ésteres de ácido (met)acrílico y eventualmente al menos un monómero adicional tal como el ácido (met)acrílico, y sus mezclas.

Según otro modo de realización, cada una de la primera y segunda secuencias del polímero secuenciado procede en su totalidad de al menos un monómero seleccionado entre los ésteres de ácido (met)acrílico y eventualmente de al menos un monómero adicional tal como el ácido (met)acrílico, y de sus mezclas.

Según un modo preferido de realización, el polímero secuenciado es un polímero no siliconado, es decir, un polímero libre de átomos de silicio.

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% en peso del peso total de la primera y/o segunda secuencias.

El polímero secuenciado puede ser obtenido por polimerización de 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 que la mezcla reaccione durante un tiempo T' (que va 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.

Primer modo de realización

Según un primer modo de realización, el polímero secuenciado comprende una primera secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C, tal como se ha descrito anteriormente en a), y una segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C, tal como se ha descrito anteriormente en b).

Preferentemente, la primera secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C es un copolímero procedente de monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros 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 procedente de monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C, tales como los monómeros antes descritos.

5 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%.

10 Así, según una primera variante, el polímero 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;
- 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 de metacrilato de metilo/ácido acrílico/acrilato de metilo.

20 Según una segunda variante, el polímero 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;
- 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
- 25 - una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de metacrilato de metilo/ácido acrílico/acrilato de metilo/metacrilato de trifluoroetilo.

30 Según una tercera variante, el polímero según la invención puede comprender:

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

Según una cuarta variante, el polímero según la invención puede comprender:

- 40 - 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;
- 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
- 45 - una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo.

Según una quinta variante, el polímero según la invención puede comprender:

- 50 - 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;
- 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.

55 Según una sexta variante, el polímero según la invención puede comprender:

- 60 - 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
- una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo.

Según una séptima variante, el polímero según la invención puede comprender:

- 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;
- 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 acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de isobutilo.

Según una octava variante, el polímero según la invención puede comprender:

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

Los ejemplos siguientes ilustran de manera no limitativa polímeros correspondientes a este primer modo de realización.

Las cantidades están expresadas en gramos.

Ejemplo 1: Preparación de un polímero de poli(metacrilato de metilo/ácido acrílico/acrilato de metilo)

Se introducen 100 g de acetato de butilo en un reactor de 1 litro y se aumenta después la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora. Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 180 g de metacrilato de metilo, 30 g de ácido acrílico, 40 g de acetato de butilo, 70 g de isopropanol y 1,8 g de 2.5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2.5-dimetilhexano (Trigonox® 141, de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 hora a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 1 hora, 90 g de acrilato de metilo, 70 g de acetato de butilo, 20 g de isopropanol y 1,2 g de 2.5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2.5-dimetilhexano.

Se mantiene la mezcla 3 horas a 90°C, se diluye después con 105 g de acetato de butilo y 45 g de isopropanol y se enfría luego el conjunto.

Se obtiene una solución al 40% en materia activa de polímero en la mezcla de acetato de butilo/isopropanol.

Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(metacrilato de metilo/ácido acrílico) que tiene una Tg de 100°C una segunda secuencia o bloque de poli(acrilato de metilo) que tiene una Tg de 10°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de metacrilato de metilo/ácido acrílico/poli(acrilato de metilo).

Ce polímero presenta una masa media ponderal de 52.000 y una masa media numérica de 18.000, o sea, un índice de polidispersidad I de 2,89.

Ejemplo 2: Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo)

Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y luego se aumenta la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora. Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 120 g de acrilato de isobornilo, 90 g de metacrilato de isobutilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2.5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2.5-dimetilhexano (Trigonox® 141, de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, 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 después el conjunto.

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

Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo) que tiene una Tg de 80°C, una segunda secuencia de poli(acrilato 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 isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo.

5 Este polímero presenta una masa media ponderal de 77.000 y una masa media numérica de 19.000, o sea, un índice de polidispersidad I de 4,05.

Ejemplo 3: Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de 2-etilhexilo)

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

15 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-etilhexanoilperoxi)-2.5-dimetilhexano (Trigonox® 141, de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

20 Se introducen entonces en la mezcla anterior, 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.

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

30 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, una segunda secuencia de poli(acrilato 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.

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 4: Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo)

35 Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y luego se aumenta la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora. Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 120 g de acrilato de isobornilo, 90 g de metacrilato de isobutilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2.5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2.5-dimetilhexano (Trigonox® 141, de Akzo Nobel).

40 Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

45 Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 30 minutos, 90 g de acrilato de isobutilo, 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.

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

50 Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo) que tiene una Tg de 75°C, una segunda secuencia de poli(acrilato de isobutilo) que tiene una Tg de -20°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo.

Ejemplo 5: Preparación de un polímero de poli(metacrilato de metilo/acrilato de metilo/ácido acrílico)

55 Se introducen 100 g de acetato de butilo en un reactor de 1 litro y luego se aumenta la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

60 Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 50,4 g de metacrilato de metilo, 21 g de ácido acrílico, 138,6 g de acrilato de metilo, 40 g de acetato de butilo, 70 g de isopropanol y 1,8 g de 2.5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2.5-dimetilhexano (Trigonox® 141, de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 hora a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 1 hora, 90 g de metacrilato de metilo, 70 g de acetato de butilo, 20 g de isopropanol y 1,2 g de 2.5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2.5-dimetilhexano.

5 Se mantiene la mezcla 3 horas a 90°C, se diluye después con 105 g de acetato de butilo y 45 g de isopropanol y se enfría después el conjunto.

Se obtiene una solución al 40% en materia activa de polímero en la mezcla de acetato de butilo/isopropanol.

10 El polímero obtenido comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de metilo/metacrilato de metilo/ácido acrílico) que tiene una Tg de 35°C una segunda secuencia o bloque de poli(metacrilato de metilo) que tiene una Tg de 100°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de metacrilato de metilo/ácido acrílico/ poli(acrilato de metilo).

15 **Ejemplo 6:** Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de isobutilo)

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

20 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-etilhexanoilperoxi)-2.5-dimetilhexano (Trigonox® 141, de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

25 Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 30 minutos, 90 g de acrilato de isobutilo, 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 después el conjunto.

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

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, una segunda secuencia de poli(acrilato de isobutilo) que tiene una Tg de -20°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de isobutilo.

35 Este polímero presenta una masa media ponderal de 151.000 y una masa media numérica de 41.200, o sea, un índice de polidispersidad I de 3,66.

40 **Ejemplo 7:** Preparación de un polímero de poli(metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo)

Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y luego se aumenta la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora. Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 120 g de metacrilato de isobornilo, 90 g de metacrilato de isobutilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2.5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2.5-dimetilhexano (Trigonox® 141, de Akzo Nobel).

45 Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 30 minutos, 90 g de acrilato de isobutilo, 90 g de isododecano y 1,2 g de 2.5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2.5-dimetilhexano.

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

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

55 Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo) que tiene una Tg de 95°C, una segunda secuencia de poli(acrilato de isobutilo) que tiene una Tg de -20°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo.

60 Este polímero presenta una masa media ponderal de 100.700 y una masa media numérica de 20.800, o sea, un índice de polidispersidad I de 4,85.

Segundo modo de realización

Según un segundo modo de realización, el polímero secuenciado comprende una primera secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre 20 y 40°C, conforme a las secuencias descritas en c), y 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 vítrea superior o igual a 40°C, tal como se ha descrito anteriormente en a).

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%.

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%.

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%.

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.

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.

Así, según una primera variante de este segundo modo de realización, el polímero secuenciado 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 homopolímero compuesto por monómeros de metacrilato de metilo, y
- una secuencia intermedia que incluye al menos un monómero de acrilato de metilo, 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.

Según una segunda variante de este segundo modo de realización, el polímero secuenciado puede comprender:

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

Según una tercera variante de este segundo modo de realización, el polímero secuenciado puede comprender:

- 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;
- 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 acrilato de isobornilo / acrilato de metilo/ácido acrílico.

La composición de la invención contiene ventajosamente de un 0,1 a un 60% en peso en materia activa (o materia seca) de polímero secuenciado, preferentemente de un 0,5 a un 50% en peso y preferentemente aún de un 1 a un 40% en peso.

La composición según la invención puede incluir un medio hidrofílico que lleve agua o una mezcla de agua y de solvente(s) orgánico(s) hidrofílico(s), como los alcoholes y especialmente los monoalcoholes inferiores lineales o ramificados de 2 a 5 átomos de carbono, como el etanol, el isopropanol o el n-propanol, y los polioles como la glicerina, la diglicerina, el propilenglicol, el sorbitol, el pentilenglicol y los polietilenglicoles, o también éteres C₂ y aldehídos C₁-C₄ hidrofílicos.

El agua o la mezcla de agua y de solventes orgánicos hidrofílicos pueden estar presentes en la composición según la invención en un contenido del 0,1% al 99% en peso con respecto al peso total de la composición, y preferentemente del 10% al 80% en peso.

5 La composición según la invención incluye un medio líquido orgánico cosméticamente aceptable (tolerancia, toxicología y tacto aceptables).

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

Según un modo de realización, el medio líquido orgánico incluye al menos un cuerpo graso líquido a temperatura ambiente (25°C en general). Este cuerpo graso líquido puede ser de origen animal, vegetal, mineral o sintético.

15 Como cuerpos grasos líquidos a temperatura ambiente, frecuentemente llamados aceites, utilizables en la invención, se pueden citar: los aceites hidrocarbonados de origen animal, tales como el perhidroescualeno; los aceites hidrocarbonados vegetales, tales como los triglicéridos líquidos de ácidos grasos de 4 a 10 átomos de carbono, como los triglicéridos de los ácidos heptanoico u octanoico, o también los aceites de girasol, de maíz, de soja, de pepitas de uva, de sésamo, de albaricoque, de macadamia, de ricino o de aguacate, los triglicéridos de los ácidos caprílico/cáprico y el aceite de jojoba o de manteca de karité; los hidrocarburos lineales o ramificados, de origen mineral o sintético, tales como los aceites de parafina y sus derivados, la vaselina, los polidecenos y el poliisobuteno hidrogenado, tal como el Parleam; los ésteres y los éteres de síntesis, especialmente de ácidos grasos, como por ejemplo el aceite de Purcellin, el miristato de isopropilo, el palmitato de 2-etilhexilo, el estearato de 2-octildodecilo, el erucato de 2-octildodecilo y el isoestearato de isoestearilo; los ésteres hidroxilados, como el lactato de isoestearilo, el hidroxiestearato de octilo, el hidroxiestearato de octildodecilo, el malato de diisoestearilo, el citrato de triisocetilo y heptanoatos, octanoatos y decanoatos de alcoholes grasos; ésteres de poliol, como el dioctanoato de propilenglicol, el diheptanoato de neopentilglicol y el diisononanoato de dietilenglicol; y los ésteres del pentaeritritol; alcoholes grasos de 12 a 26 átomos de carbono como el octildodecanol, el 2-butiloctanol, el 2-hexildecanol, el 2-undecilpentadecanol y el alcohol oleico; los aceites fluorados parcialmente hidrocarbonados y/o siliconados; los aceites siliconados, como los polimetilsiloxanos (PDMS) volátiles o no, lineales o cíclicos, como las ciclometiconas y las dimeticonas, que llevan eventualmente un grupo fenilo, como las feniltrimeticonas, los feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, los difenilmetiltrimetilsiloxanos, las difenildimeticonas, las fenildimeticonas y los polimetilfenilsiloxanos; y sus mezclas.

35 Estos aceites pueden estar presentes en un contenido del 0,01 al 90%, y mejor del 0,1 al 85%, en peso con respecto al peso total de la composición.

El medio líquido orgánico de la composición según la invención puede igualmente incluir uno o más solventes orgánicos cosméticamente aceptables (tolerancia, toxicología y tacto aceptables).

Estos solventes pueden estar generalmente presentes en un contenido del 0,1 al 90%, preferentemente aún del 10 al 90%, en peso con respecto al peso total de la composición, y mejor del 30 al 90%.

45 Como solventes utilizables en la composición de la invención, se pueden citar, aparte de los solventes orgánicos hidrofílicos citados anteriormente, las cetonas líquidas a temperatura ambiente, tales como metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, isoforona, ciclohexanona y acetona; los éteres de propilenglicol líquidos a temperatura ambiente, tales como el éter monometílico de propilenglicol, el acetato de éter monometílico de propilenglicol y el éter mono-n-butílico de dipropilenglicol; los ésteres de cadena corta (de 3 a 8 átomos de carbono en total), tales como el acetato de etilo, el acetato de metilo, el acetato de propilo, el acetato de n-butilo y el acetato de isopentilo; los éteres líquidos a temperatura ambiente, tales como el éter dietílico, el éter dimetílico o el éter diclorodietílico; los alcanos líquidos a temperatura ambiente, tales como el decano, el heptano, el dodecano, el isododecano y el ciclohexano; los compuestos cíclicos aromáticos líquidos a temperatura ambiente, tales como el tolueno y el xileno; los aldehídos líquidos a temperatura ambiente, tales como el benzaldehído y el acetaldehído; y sus mezclas.

La composición puede incluir, aparte del polímero secuenciado antes descrito, un polímero adicional, tal como un 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 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.

El polímero puede estar asociado a uno o más agentes auxiliares de formación de película. Tal agente de formación de película puede ser seleccionado entre todos los compuestos conocidos por el experto en la técnica como susceptibles de cumplir la función buscada, y especialmente entre los agentes plastificantes y los agentes de coalescencia.

La composición según la invención puede incluir al menos una cera. 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, que tiene un punto de fusión superior o igual a 30°C y que puede ir hasta 120°C.

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

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, 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.

La naturaleza y la cantidad de los cuerpos grasos sólidos van en función de las propiedades mecánicas y de las texturas buscadas. A título indicativo, la composición puede contener de un 0 a un 50% en peso de ceras con respecto al peso total de la composición y mejor de un 1 a un 30% en peso.

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 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.

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 producidas por algunos moluscos en su concha, o bien sintetizadas.

Los pigmentos pueden ser blancos o de color, minerales y/u orgánicos. Se pueden citar, entre los pigmentos minerales, el dióxido de titanio, eventualmente tratado en superficie, 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. 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.

Se pueden citar igualmente los pigmentos con 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 y el óxido de cromo, y sus mezclas.

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

Los colorantes hidrosolubles son, por ejemplo, el jugo de remolacha y el azul de metileno.

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.

Las cargas pueden ser minerales u orgánicas y de cualquier forma, plaquetarias, esféricas u oblongas, sea cual sea la forma cristalográfica (por ejemplo, laminar, 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 lauroilisina, el almidón, el nitruro de boro, las microesferas huecas poliméricas, tales como las de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo, como el Expancel® (Nobel Industrie) y 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 hidroxapatito, 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 y el miristato de magnesio.

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⁻¹, después de 10 minutos de medición en geometría cónico/plana). La composición puede ser anhidra; por ejemplo, puede tratarse de una pasta flexible anhidra

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.

La composición según la invención puede ser una composición de maquillaje, como los productos para la tez (bases de maquillaje), los coloretes o las sombras de ojos, los carmines de labios líquidos, los productos correctores de ojeras, los rímeles, los perfiladores de ojos, los productos de maquillaje de las cejas, los productos para las uñas, tales como los esmaltes de uñas, los productos de maquillaje del cuerpo o los productos de maquillaje del cabello (mascarilla o laca para cabellos).

La composición según la invención puede igualmente ser un producto de cuidado de la piel del cuerpo y de la cara, especialmente un producto solar o de coloración de la piel (tal como un autobronceador).

La presente invención tiene igualmente por objeto un conjunto cosmético consistente en:

- un recipiente que delimita al menos un compartimento, estando cerrado dicho recipiente por un elemento de cierre, y
- una composición tal como se ha descrito anteriormente dispuesta en el interior de dicho compartimento.

El recipiente puede tener cualquier forma adecuada. Puede tener especialmente forma de frasco, de tubo, de un bote, de un estuche, de una caja, de una bolsita o de un maletín.

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

El recipiente puede estar asociado a un aplicador, especialmente en forma de un cepillo que lleva una disposición de pelos mantenidos por un hilo trenzado. Tal cepillo trenzado está especialmente descrito en la patente EE.UU. 4.887.622. Puede estar igualmente en forma de un peine que lleva una pluralidad de elementos de aplicación, obtenidos especialmente por moldeado. Tales peines están 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 aplicador puede ser libre (borlita o esponja) o solidario a un vástago llevado 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.

El producto puede estar contenido directamente en el recipiente o indirectamente. A modo de ejemplo, el producto puede estar dispuesto sobre un soporte impregnado, especialmente en forma de toallita o de tampón, y dispuesto (unitariamente o como una pluralidad) en una caja o en una bolsita. Tal soporte que incorpora el producto está descrito, por ejemplo, en la solicitud WO01/03538.

El elemento de cierre puede acoplarse al recipiente por atornillamiento. Alternativamente, el acoplamiento 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 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.

10 Alternativamente, el recipiente está realizado en material no termoplástico, especialmente en vidrio o en metal (o aleación). El recipiente puede ser de paredes rígidas o de paredes deformables, especialmente en forma de un tubo o de un frasco tubo.

15 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.

20 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.

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

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

30 (aerosol). En este último caso, el recipiente está equipado con una válvula (del tipo de las utilizadas para los aerosoles).

El contenido de las patentes o solicitudes de patentes citadas anteriormente son incorporados como referencia a la presente solicitud.

35 Los ejemplos siguientes ilustran de manera no limitativa las composiciones según la invención.

Ejemplos 8 a 12: Carmín de labios

Ejemplo	8	9	10	11	12
Polímero del ejemplo 2	90,7				
Polímero del ejemplo 3		90,7			
Polímero del ejemplo 4			90,7		
Polímero del ejemplo 6				90,7	
Polímero del ejemplo 7					90,7
Poliisobuteno hidrogenado	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Octildodecanol	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Feniltrimeticona (DC 556, 20 cSt, Dow Corning)	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Copolímero de vinilpirrolidona/1-eicoseno (Antaron V-220, ISP)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Pigmentos	3	3	3	3	3

40 **Modo operativo**

1. Se realiza un triturado pigmentario de los pigmentos en la fase oleosa efectuando tres pases de la mezcla por la trituradora de tres cilindros.

2. Se pesan en un vaso de precipitados el triturado necesario para la composición y los otros ingredientes.
3. Se pone la mezcla bajo agitación Rayneri durante 45 min. a temperatura ambiente.
4. Se vierte la fórmula en hervidores estancos al isododecano.

5

Medición del brillo

10

1. Con ayuda de un aplicador mecánico, se produce, para cada composición, una película cuyo espesor húmedo es de 50 μm y una película cuyo espesor húmedo es de 150 μm . Se realizan los depósitos sobre una cartulina de contraste de marca LENETA y de referencia FORM 1A PENOPAC.
2. Se deja secar durante 24 horas a una temperatura regulada de 30°C.
3. Se realizan las mediciones del brillo con el brillancímetro micro-tri-gloss BYK GARDNER a un ángulo de medición de 20° y a un ángulo de medición de 60° para cada una de las dos series de depósitos.

15 Los resultados obtenidos del brillo *in vitro* figuran en la tabla siguiente:

Depósito de 150 μm

Ángulo	Depósito	Ejemplo	Media (%)	Desviación típica
Ángulo de 20°	Depósito de 150 μm	Ejemplo 8	54,2	2,0
		Ejemplo 9	41,0	3,5
Ángulo de 60°	Depósito de 150 μm	Ejemplo 8	75,7	0,8
		Ejemplo 9	73,6	1,6

20 Depósito de 50 μm

Ángulo	Depósito	Ejemplo	Media (%)	Desviación típica
Ángulo de 20°	Depósito de 50 μm	Ejemplo 8	47,6	1,2
		Ejemplo 9	42,6	5,2
Ángulo de 60°	Depósito de 50 μm	Ejemplo 8	69,3	0,7
		Ejemplo 9	74,8	1,0

25 El brillo medio obtenido es superior a 40 sobre 100 para un ángulo de medición de 20° y un espesor de 50 μm o 150 μm .

El brillo medio obtenido es superior a 65 sobre 100 para un ángulo de medición de 60° y un espesor de 50 μm . El brillo medio obtenido es superior a 70 sobre 100 para un ángulo de medición de 60° y un espesor de 150 μm .

30 **Ejemplo 13:** Esmalte de uñas

35	Polímero del ejemplo 1	23,8 g en MA
	Acetato de butilo	24,99 g
	Isopropanol	10,71 g
	Hexilenglicol	2,5 g
	DC RED 7 Lake	1 g
	Hectorita modificada con cloruro de estearildimetilbencilamonio (Bentone® 27V de Elementis)	1,3 g

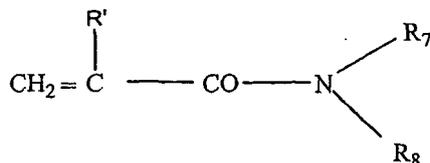
Ejemplo 14: Esmalte de uñas

	Polímero del ejemplo 5		23,8 g en MA
	Acetato de butilo		24,99 g
5	Isopropanol		10,71 g
	Hexilenglicol		2,5 g
	DC RED 7 Lake		1 g
	Hectorita modificada con cloruro de estearildimetilbencilamonio (Bentone® 27V de Elementis)		1,3 g
10	Acetato de etilo	csp	100 g

REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética líquida que contiene un medio líquido orgánico cosméticamente aceptable y un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno no elastomérico,
 5 cuyo polímero secuenciado 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 un monómero constitutivo de la segunda secuencia, siendo seleccionada la primera secuencia del polímero entre:
- 10 - a) una secuencia que tiene una Tg superior 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 cuyo polímero secuenciado tiene un índice de polidispersidad I superior a 2,8, siendo dicho polímero tal que, cuando está en cantidad suficiente en la composición, el brillo medio a 20° de un depósito de dicha composición, una vez extendida sobre un soporte, es superior o igual a 30 sobre 100.
- 20 2. Composición cosmética líquida que contiene un medio líquido orgánico cosméticamente aceptable y un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno libre de unidad de estireno, cuyo polímero secuenciado 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 un monómero constitutivo de la segunda secuencia, siendo seleccionada la primera secuencia del polímero entre:
- 25 - a) una secuencia que tiene una Tg superior 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
- 30 siendo seleccionada la segunda secuencia en una categoría a), b) o c) diferente de la primera secuencia, y cuyo polímero secuenciado tiene un índice de polidispersidad I superior a 2,8, siendo el polímero tal que, cuando está en cantidad suficiente en la composición, el brillo medio a 20° de un depósito de dicha composición, una vez extendida sobre un soporte, es superior o igual a 30 sobre 100.
- 35 3. Composición cosmética según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada por** ser el polímero secuenciado un polímero etilénico procedente de monómeros etilénicos alifáticos que tienen un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo éster -COO- o amida -CON-.
- 40 4. Composición cosmética según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** no ser el polímero soluble 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 5 átomos de carbono, sin modificación de pH, a temperatura ambiente (25°C).
- 45 5. Composición según la reivindicación precedente, **caracterizada por** estar unidas la primera y segunda secuencias entre sí por un segmento intermedio que tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y segunda secuencias.
- 50 6. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** contener el polímero secuenciado primera y segunda secuencias incompatibles en dicho medio líquido orgánico.
- 55 7. 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 que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.
- 60 8. Composición según la reivindicación precedente, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre los monómeros siguientes:
- los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$,
 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} ;
 - los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$,
 donde R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , tal como el acrilato de isobornilo, o un grupo terc-

butilo;
- las (met)acrilamidas de fórmula:



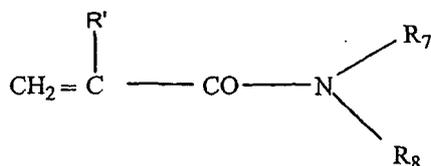
- 5 donde R_7 y R_8 , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono lineal o ramificado, tal como un grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, isooctilo o isononilo; o R_7 representa H y R_8 representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo, y R' designa H o metilo;
- 10 - y sus mezclas.
9. Composición según la reivindicación 7 ó 9, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre el metacrilato de metilo, el (met)acrilato de isobutilo, el (met)acrilato de isobornilo y sus mezclas.
- 15 10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **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 que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.
- 20 11. Composición según la reivindicación precedente, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente 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 R_3 un grupo alquilo no sustituido C_1 a C_{12} , lineal o ramificado, a excepción del grupo terc-butilo, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;
 - los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$, representando R_4 un grupo alquilo no sustituido C_6 a 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 $\text{R}_5\text{-CO-O-CH}=\text{CH}_2$, donde R_5 representa un grupo alquilo C_4 a C_{12} lineal o ramificado;
 - los éteres de vinilo y de alquilo C_4 a C_{12} ;
 - las N-alquil(C_4 a C_{12})acrilamidas, tales como la N-octilacrilamida;
 - y sus mezclas.
- 35 12. Composición según la reivindicación 10 ó 11, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C entre los acrilatos de alquilo cuya cadena de alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono, a excepción del grupo terc-butilo.
- 40 13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada por** proceder la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C en todo o en parte de uno o de más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 20 y 40°C.
- 45 14. Composición según la reivindicación precedente, **caracterizada por** proceder la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C en todo o en parte 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.
- 50 15. Composición según la reivindicación 13 ó 14, **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 acrilato y el metacrilato de isobornilo, el acrilato de butilo, el acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas.
- 55 16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada por** incluir un polímero secuenciado que comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia, teniendo la primera secuencia una temperatura de transición vítrea (Tg) superior o igual a 40°C y teniendo la segunda secuencia una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.

17. Composición según la reivindicación precedente, **caracterizada por** proceder la primera secuencia en todo o en parte de uno o más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

5 18. Composición según la reivindicación precedente, **caracterizada por** ser la primera secuencia un copolímero procedente de monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

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

- los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$,
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} ;
- los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$,
donde R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , tal como el acrilato de isobornilo, o un grupo terciobutilo;
- 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;
- y sus mezclas.

30 20. Composición según una de las reivindicaciones 17 a 19, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre el metacrilato de metilo, el metacrilato de isobutilo, el (met)acrilato de isobornilo y sus mezclas.

21. Composición según una de las reivindicaciones 16 a 19, **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%.

35 22. Composición según una de las reivindicaciones 16 a 21, **caracterizada por** proceder la segunda secuencia en todo o en parte de uno o más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.

40 23. Composición según una de las reivindicaciones 16 a 22, **caracterizada por** ser la segunda secuencia un homopolímero procedente de monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.

45 24. Composición según la reivindicación 22 ó 23, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente 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 R_3 un grupo alquilo no sustituido C_1 a C_{12} , lineal o ramificado, a excepción del grupo terciobutilo, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;
- los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,
representando R_4 un grupo alquilo no sustituido C_6 a 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 $\text{R}_5\text{-CO-O-CH}=\text{CH}_2$,
donde R_5 representa un grupo alquilo C_4 a C_{12} lineal o ramificado;
- los éteres de vinilo y de alquilo C_4 a C_{12} ;
- las N-alquil(C_4 a C_{12})acrilamidas, tales como la N-octilacrilamida;

- y sus mezclas.

25. Composición según una de las reivindicaciones 22 a 24, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C entre los acrilatos de alquilo cuya cadena de alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono, a excepción del grupo terc-butilo.

26. Composición según una de las reivindicaciones 16 a 25, **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%.

27. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada por** incluir un polímero secuenciado que comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia, teniendo la primera secuencia una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre 20 y 40°C y teniendo la segunda secuencia una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C o una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

28. Composición según la reivindicación precedente, **caracterizada por** proceder la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C en todo o en parte de uno o de más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 20 y 40°C.

29. Composición según la reivindicación 27 ó 28, **caracterizada por** ser la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C 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.

30. Composición según una de las reivindicaciones 27 a 29, **caracterizada por** proceder la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C de monómeros 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.

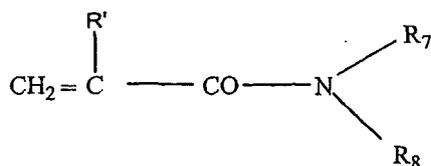
31. Composición según una de las reivindicaciones 27 a 30, **caracterizada por** ir la proporción de la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y aún mejor del 50 al 70%.

32. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 31, **caracterizada por** tener la segunda secuencia una Tg superior o igual a 40°C y proceder en todo o en parte de uno o más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

33. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 27 a 32, **caracterizada por** tener la segunda secuencia una Tg superior o igual a 40°C y ser un homopolímero procedente de monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

34. Composición según una de las reivindicaciones 32 ó 33, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre los monómeros siguientes:

- los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, 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} ;
- los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH-COOR}_2$, donde R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , tal como el acrilato de isobornilo, o un grupo terc-butilo;
- las (met)acrilamidas de fórmula:



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 R₇ representa H y R₈ representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo, y R' designa H o metilo;
- y sus mezclas.

5 35. Composición según una de las reivindicaciones 32 a 35, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre el metacrilato de metilo, el metacrilato de isobutilo, el (met)acrilato de isobornilo y sus mezclas.

10 36. Composición según una de las reivindicaciones 32 a 35, **caracterizada por** ir la proporción de la segunda secuencia que tiene una T_g 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 37. Composición según una de las reivindicaciones 27 a 31, **caracterizada por** tener la segunda secuencia una T_g inferior o igual a 20°C y proceder en todo o en parte de uno o más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.

20 38. Composición según una de las reivindicaciones 27 a 31, **caracterizada por** tener la segunda secuencia una T_g inferior o igual a 20°C y ser un homopolímero procedente de monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C

25 39. Composición según la reivindicación 37 ó 38, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C entre los monómeros siguientes:

25 - los acrilatos de fórmula CH₂=CHCOOR₃,
representando R₃ un grupo alquilo no sustituido C₁ a C₁₂, lineal o ramificado, a excepción del grupo terc-butilo, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

30 - los metacrilatos de fórmula CH₂=C(CH₃)-COOR₄,
representando R₄ un grupo alquilo no sustituido C₆ a C₁₂ lineal o ramificado, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

- los ésteres de vinilo de fórmula R₅-CO-O-CH=CH₂,
donde R₅ representa un grupo alquilo C₄ a C₁₂ lineal o ramificado;

35 - los éteres de vinilo y de alquilo C₄ a C₁₂;

- las N-alquil(C₄ a C₁₂)acrilamidas, tales como la N-octilacrilamida;
- y sus mezclas.

40 40. Composición según una de las reivindicaciones 37 a 39, **caracterizada por** seleccionar los monómeros cuyos homopolímeros tienen temperaturas de transición vítrea inferiores o iguales a 20°C entre los acrilatos de alquilo cuya cadena de alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono, a excepción del grupo terc-butilo.

45 41. Composición según una de las reivindicaciones 37 a 40, **caracterizada por** ir la proporción de la secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 20 al 70% y aún mejor del 20 al 50%.

42. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** incluir la primera secuencia y/o la segunda secuencia al menos un monómero adicional.

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

44. Composición según la reivindicación 42 ó 43, **caracterizada por** seleccionar el monómero adicional entre:

55 a) 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:

60 el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido acrilamidopropanosulfónico, el ácido vinilbenzoico, el ácido vinilfosfórico y sus sales;

- 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 sus sales;

- 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, 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-hidroxi-propilo y el metacrilato de 2-hidroxi-etilo) y los átomos de halógenos (Cl, Br, I y F), tales como el metacrilato de trifluoroetilo;

- los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$, 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 los grupos hidroxilo y los átomos de halógenos (Cl, Br, I y F);

- los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_{10}$, representando R_{10} un grupo alquilo C_1 a 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-hidroxi-etilo, o R_{10} representa un alquil($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-O-POE (polioxi-etileno) con repetición de la unidad de oxietileno de 5 a 30 veces, por ejemplo metoxi-POE, o R_{10} representa un grupo polioxi-etileno que tiene de 5 a 30 unidades de óxido de etileno; y

b) los monómeros con insaturación etilénica que incluyen uno o más átomos de silicio, tales como el metacriloxi-propil-trimetoxi-silano y el metacriloxi-propil-tris(trimetilsiloxi)-silano;

- y sus mezclas.

45. Composición según una de las reivindicaciones 42 ó 43, **caracterizada por** incluir cada una de la primera y segunda secuencias al menos un monómero adicional seleccionado entre el ácido acrílico, el ácido (met)acrílico, el metacrilato de trifluoroetilo y sus mezclas.

46. Composición según una de las reivindicaciones 42 ó 43, **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 adicional tal como el ácido (met)acrílico, y sus mezclas.

47. Composición según una de las reivindicaciones 42 ó 43, **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 adicional tal como el ácido (met)acrílico, y de sus mezclas.

48. Composición según una de las reivindicaciones 42 a 47, **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.

49. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser la diferencia entre las temperaturas de transición vítrea (T_g) de la primera y segunda secuencias superior a 10°C , mejor superior a 20°C , preferentemente superior a 30°C y mejor superior a 40°C .

50. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tener un índice de polidispersidad comprendido entre 2,8 y 6.

51. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tener el polímero secuenciado una masa media ponderal (M_w) inferior o igual a 300.000.

52. Composición según la reivindicación precedente, **caracterizada por** ir la masa media ponderal (M_w) de 35.000 a 200.000, y mejor de 45.000 a 150.000.

53. Composición según la reivindicación precedente, **caracterizada por** ser la masa media numérica (M_n) inferior o igual a 70.000.

54. Composición según una de las reivindicaciones 51 a 53, cuya masa media numérica (M_n) va de 10.000 a 60.000, y mejor de 12.000 a 50.000.

55. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser el brillo medio de la composición medido a 20° superior o igual a 30, mejor superior o igual a 35, mejor aún superior o igual a 40, mejor aún superior o igual a 45, mejor aún superior o igual a 50 sobre 100, mejor aún superior o igual a 55, mejor aún superior o igual a 60, mejor aún superior o igual a 65, mejor aún superior o igual a 70 o mejor aún superior o igual a 75 sobre 100.

56. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser el brillo medio de la composición, una vez extendida sobre un soporte, medido a 60° , superior o igual a 50, mejor aún superior o igual a

60, mejor aún superior o igual a 65, mejor aún superior o igual a 70, mejor aún superior o igual a 75, mejor aún superior o igual a 80, mejor aún superior o igual a 85 o mejor aún superior o igual a 90 sobre 100.

57. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser el brillo medio de la composición medido a 20° superior o igual a 35, preferentemente 40, 45 ó 50 sobre 100, y/o ser el brillo de la composición medido a 60° superior o igual a 65, 70 ó 75 sobre 100.

58. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser el brillo de la composición medido a 20° superior o igual a 60, preferentemente 65, 70 ó 75 sobre 100, y/o ser el brillo de la composición medido a 60° superior o igual a 80, 85 ó 90 sobre 100.

59. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** incluir de un 0,1 a un 60% en peso en materia activa de polímero, preferentemente de un 5% a un 50% en peso y preferentemente aún de un 10 a un 40% en peso.

60. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizada por** incluir además una o más materias colorantes seleccionadas entre los colorantes hidrosolubles y las materias colorantes pulverulentas, tales como los pigmentos, los nácares y las lentejuelas.

61. 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 espuma, de dispersión de vesículas especialmente de lípidos iónicos o no, de loción bifásica o multifásica o de pasta, especialmente de pasta flexible o de pasta anhidra.

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

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

64. Composición cosmética según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tratarse de un producto de maquillaje de los labios.

65. Composición cosmética según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tratarse de un producto de maquillaje de los ojos.

66. Composición cosmética según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tratarse de un producto de maquillaje de las uñas.

67. Conjunto cosmético consistente en:

a) un recipiente que delimita al menos un compartimento, estando dicho recipiente cerrado 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 que anteceden.

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

69. Conjunto cosmético según la reivindicación 67, **caracterizado por** estar formado el recipiente, al menos en parte, en al menos un material no termoplástico, especialmente en vidrio o en metal.

70. Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 67 a 69, **caracterizado por** estar el elemento de cierre, en la posición cerrada del recipiente, atornillado sobre el recipiente.

71. Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 67 a 69, **caracterizado por** estar el elemento de cierre, en la posición cerrada del recipiente, acoplado al recipiente de otro modo que por atornillamiento, especialmente por trinquete, encoladura o soldadura.

72. Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 67 a 71, **caracterizado por** estar la composición sensiblemente a la presión atmosférica en el interior del compartimento.

73. Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 67 a 71, **caracterizado por** estar la composición

presurizada en el interior del recipiente.

74. 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 66.