



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 604**

51 Int. Cl.:

A61K 8/81 (2006.01)

A61K 8/34 (2006.01)

A61K 8/42 (2006.01)

A61Q 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05290547 .8**

96 Fecha de presentación : **11.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1595524**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2005**

54

Título: **Composición de esmalte de uñas que contiene un polímero secuenciado y un agente plastificante.**

30

Prioridad: **23.03.2004 FR 04 50572**

73

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

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.08.2011

72

Inventor/es: **Ilekti, Philippe y**
Leuridan, Frédéric

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.08.2011

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 363 604 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 de esmalte de uñas que contiene un polímero secuenciado y un agente plastificante

5 La presente invención tiene por objeto un esmalte de uñas que contiene un polímero secuenciado y al menos un agente plastificante particular. La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de maquillaje o de cuidado de las uñas.

10 La composición de esmalte de uñas puede ser empleada como base para esmalte o "base-coat" en terminología anglosajona, como producto de maquillaje de las uñas, como composición de acabado, también llamada "top-coat", para aplicar sobre el producto de maquillaje de las uñas, o también como producto de cuidado cosmético de las uñas. Estas composiciones pueden ser aplicadas sobre las uñas de seres humanos o también sobre uñas postizas.

15 Se conocen composiciones para aplicar, por ejemplo, sobre la uña, de tipo esmalte de uñas o base de cuidado para uñas, en medio solvente, que contienen habitualmente al menos un polímero filmógeno, eventualmente un agente plastificante, pigmentos, agentes reológicos y solventes.

20 Actualmente, la nitrocelulosa sigue siendo aún el filmógeno principal más utilizado en los esmaltes de uñas con solventes en formulaciones de brillo y persistencia optimizados.

Las formulaciones que contienen nitrocelulosas permiten obtener películas con un nivel de dureza y de brillo correctos, pero que carecen de adherencia sobre la uña.

25 Se puede remediar este inconveniente añadiendo plastificantes, pero, en este caso, hay que utilizar cantidades muy importantes de plastificantes y de corresinas, del orden de las de la nitrocelulosa.

30 Las investigaciones efectuadas para reemplazar la nitrocelulosa por otros agentes filmógenos, tales como poliacrílicos y poliuretanos, en los esmaltes de uñas, como por ejemplo las dispersiones acuosas de poliuretanos descritas en el documento EP 0.648.485, no han dado resultados satisfactorios, especialmente en términos de persistencia y de resistencia a los factores externos, tales como el agua o los detergentes.

35 En particular, la sensibilidad al agua de la película de esmalte acelera la degradación de la película de esmalte sobre las uñas, ya sea porque la película puede redisolverse en el agua, ya sea porque la película se empaña en presencia de agua, ya sea porque la película se despega en el agua, ya sea también porque la película se blanquea bajo la acción del agua.

El solicitante descubrió de manera sorprendente que la asociación de un polímero secuenciado y de al menos un agente plastificante particular permite:

- 40
- una plastificación de las películas sin recurrir a la adición de grandes cantidades de plastificantes externos, aun así manteniendo un buen nivel de dureza de las películas, y
 - una buena resistencia de los esmaltes sobre la uña a los choques y/o al agrietamiento, así como una buena resistencia al agua, y por lo tanto un mejoramiento de la persistencia en el tiempo de los esmaltes sobre la uña. En particular, la selección de plastificantes permite disminuir la recaptación de
- 45 agua (sensibilidad al agua) de las películas de esmalte y por lo tanto aumentar su resistencia al agua.

50 La invención tiene por objeto una composición de esmalte de uñas que contiene, en un medio cosméticamente aceptable que comprende un medio solvente orgánico, al menos un polímero secuenciado particular y al menos un agente plastificante seleccionado entre los ésteres procedentes de la reacción de un ácido carboxílico con un diol, los poliéteres, los dimeticona copolíoles, la etiltosilamida y sus mezclas.

55 Por "medio cosméticamente aceptable", se entiende en el sentido de la invención un medio no tóxico y susceptible de ser aplicado sobre la piel, las faneras o los labios de la cara de los seres humanos.

La invención tiene también por objeto un procedimiento cosmético de maquillaje o de cuidado no terapéutico de las uñas, consistente en la aplicación sobre las uñas de al menos una capa de la composición de esmalte de uñas tal como se ha definido anteriormente.

60 La invención tiene también por objeto la utilización de una composición de esmalte de uñas que contiene al menos un polímero secuenciado particular y al menos un agente plastificante seleccionado entre los ésteres procedentes de la reacción de un ácido carboxílico con un diol, los poliéteres, los dimeticona copolíoles, la etiltosilamida y sus mezclas, para obtener una película, depositada sobre las uñas, brillante, de buena persistencia y resistente al agua.

Este polímero secuenciado puede ser formulado como único polímero filmógeno o como complemento de un polímero filmógeno clásico, como la nitrocelulosa o un derivado de celulosa, sin tener el inconveniente, en este último caso, de la adición de grandes cantidades de plastificantes.

5 1) Polímero secuenciado

El polímero secuenciado de la composición según la invención es ventajosamente un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno

10 Por polímero "etilénico", se entiende un polímero obtenido por polimerización de monómeros que tienen una insaturación etilénica.

Por polímero "secuenciado", se entiende un polímero que comprende al menos 2 secuencias distintas, preferentemente al menos 3 secuencias distintas.

15 El polímero es un polímero de estructura lineal. En contraposición, un polímero de estructura no lineal es, por ejemplo, un polímero de estructura ramificada, en estrella, injertada u otra.

20 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.

25 El polímero secuenciado de la composición según la presente invención comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia de temperaturas de transición vítrea (T_g) diferentes, estando unidas dichas primera y segunda secuencias entre sí por un segmento intermedio que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia.

30 El segmento intermedio es una secuencia que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia del polímero y permite "compatibilizar" estas secuencias.

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

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

40 Preferentemente, el polímero según la invención no es un elastómero.

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.

45 Más específicamente, por "polímero no elastomérico" se designa un polímero que tiene una recuperación instantánea $R_i < 50\%$ y una recuperación retardada $R_{2h} < 70\%$ tras haber sufrido un alargamiento del 30%. Preferentemente, R_i es $< 30\%$ y $R_{2h} < 50$.

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.

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

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.

60 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% ($\epsilon_{m\acute{a}x}$), es decir, en aproximadamente 0,3 veces su longitud inicial (l_0);
- se relaja la tensi3n imponiendo una velocidad de retorno igual a la velocidad de tracci3n, o sea, 50 mm/min., y se mide el alargamiento residual de la pieza de ensayo en porcentaje, despu3s de volver a tensi3n de carga nula (ϵ_i).

La recuperaci3n instant3nea en % (R_i) viene dada por la f3rmula siguiente:

$$R_i = ((\epsilon_{m\acute{a}x} - \epsilon_i) / \epsilon_{m\acute{a}x}) \times 100$$

Para determinar la recuperaci3n retardada, se mide despu3s de 2 horas la tasa de alargamiento residual de la pieza de ensayo en porcentaje (ϵ_{2h}), 2 horas despu3s de volver a la tensi3n de carga nula.

La recuperaci3n retardada despu3s de 2 h en % (R_{2h}) viene dada por la f3rmula siguiente:

$$R_{2h} = ((\epsilon_{m\acute{a}x} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{m\acute{a}x}) \times 100$$

A t3tulo puramente indicativo, el pol3mero seg3n un modo de realizaci3n de la invenci3n posee preferentemente una recuperaci3n instant3nea R_i del 10% y una recuperaci3n retardada R_{2h} del 30%.

El pol3mero seg3n la invenci3n comprende al menos una primera secuencia (o bloque) y al menos una segunda secuencia (o bloque) que tienen temperaturas de transici3n v3trea (T_g) diferentes, estando unidas dicha primera y segunda secuencias entre s3 por un segmento intermedio que incluye al menos un mon3mero constitutivo de la primera secuencia y al menos un mon3mero constitutivo de la segunda secuencia.

Se precisa que, en lo que antecede y en lo que viene a continuaci3n, los t3rminos "primera" y "segunda" secuencias no condicionan en modo alguno el orden de dichas secuencias (o bloques) en la estructura del pol3mero.

Ventajosamente, el pol3mero secuenciado de la composici3n seg3n la invenci3n tiene un 3ndice de polidispersidad I superior a 2, por ejemplo de 2 a 9, preferentemente superior o igual a 2,5, por ejemplo de 2,5 a 8, y mejor superior o igual a 2,8, y especialmente de 2,8 a 6.

El 3ndice de polidispersidad I del pol3mero es igual a la raz3n de la masa media ponderal M_w con respecto a la masa media num3rica M_n .

Se determinan las masas molares medias ponderales (M_w) y num3ricas (M_n) por cromatograf3a l3quida por permeaci3n de gel (solvente THF, curva de calibraci3n establecida con patrones de poliestireno lineal, detector refractom3trico).

La masa media ponderal (M_w) del pol3mero seg3n la invenci3n 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.

La masa media num3rica (M_n) del pol3mero seg3n la invenci3n 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 pol3mero secuenciado de la composici3n seg3n la invenci3n procede de un tipo de mon3mero o de varios tipos de mon3meros diferentes.

Ello significa que cada secuencia puede estar constituida por un homopol3mero o por un copol3mero; este copol3mero que constituye la secuencia puede ser a su vez estad3stico o alterno.

Ventajosamente, el segmento intermedio que incluye al menos un mon3mero constitutivo de la primera secuencia y al menos un mon3mero constitutivo de la segunda secuencia del pol3mero es un pol3mero estad3stico.

Preferentemente, la secuencia intermedia procede esencialmente de mon3meros 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 a3n mejor en un 100%.

Ventajosamente, la secuencia intermedia del pol3mero secuenciado tiene una temperatura de transici3n v3trea T_g comprendida entre las temperaturas de transici3n v3trea de la primera y segunda secuencias.

La primera y segunda secuencias del pol3mero secuenciado de la composici3n tienen temperaturas de transici3n

vítrea diferentes.

Las temperaturas de transición vítrea indicadas de la primera y segunda secuencias del polímero secuenciado 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:

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

siendo ω_i la fracción másica del monómero i en la secuencia considerada y siendo T_{g_i} la temperatura de transición vítrea del homopolímero del monómero i .

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

La primera secuencia del polímero secuenciado es una secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C y la segunda secuencia es una secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 26°C.

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

La secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C del polímero secuenciado 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.

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 incluir:

- 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 seleccionados entre los monómeros siguientes, también llamados monómeros principales:

- los metacrilatos de fórmula $CH_2=C(CH_3)-COOR_1$, 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 $CH_2=CH-COOR_2$, donde R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , tal como el acrilato de isobornilo, o un grupo terc-butilo;
- 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 del polímero secuenciado 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 T_g inferior o igual a 20°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

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

10 En caso de que la secuencia que tiene una T_g 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 T_g del copolímero resultante sea inferior o igual a 20°C .

Puede, por ejemplo, incluir:

- 15
- uno o más monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una T_g inferior o igual a 20°C , por ejemplo una T_g 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
 - 20 - uno o más monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una T_g superior a 20°C , tales como los monómeros que tienen una T_g superior o igual a 40°C , por ejemplo una T_g 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 T_g comprendida entre 20 y 40°C , tales como los descritos anteriormente.

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

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

- 30
- 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;
 - 35 - 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;
 - y sus mezclas.

40 Los monómeros principales particularmente preferidos para la secuencia que tiene una T_g 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.

45 Cada una de las secuencias del polímero secuenciado puede, no obstante, contener en proporción minoritaria al menos un monómero constitutivo de la otra secuencia.

Así, la primera secuencia del polímero secuenciado puede contener al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia y a la inversa.

50 Cada una de la primera y/o segunda secuencias del polímero secuenciado 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.

55 Este monómero adicional es, por ejemplo, seleccionado entre:

- a) los monómeros hidrofílicos, tales como:
- 60 - 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 crotónico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido acrilamidopropanosulfónico, el ácido vinilbenzoico, el ácido vinilfosfórico y las sales de éstos;

- los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que tienen al menos una función amina terciaria, como la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, el metacrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dietilaminoetilo, la dimetilaminopropilmetacrilamida y las sales de éstos;
- 5 - 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 substituido dicho grupo alquilo 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;
- 10 - 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 substituido dicho grupo alquilo por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo y los átomos de halógenos (Cl, Br, I y F);
- 15 - 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;
- 20 b) los monómeros con insaturación etilénica que tienen uno o más átomos de silicio, tales como el metacriloxipropiltrimetoxisilano y el metacriloxipropiltris(trimetilsiloxi)silano;
- 25 - y sus mezclas.

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

30 Según un modo preferido de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención 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.

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

40 Ventajosamente, cada una de la primera y segunda secuencias procede en su totalidad de al menos un monómero seleccionado entre el ácido acrílico y los ésteres de ácido (met)acrílico, y eventualmente de al menos un monómero seleccionado entre el ácido (met)acrílico, y sus mezclas

45 Preferentemente, el polímero secuenciado de la composición según la invención está libre de estireno. Por "polímero libre de estireno", se entiende un polímero que contiene menos de un 10% en peso con respecto al peso total del polímero, preferentemente menos de un 5% en peso, mejor menos de un 2% en peso, mejor menos de un 1% en peso, incluso que no contiene, de monómero estirénico, como el estireno, los derivados de estireno, tales como el metilestireno, el cloroestireno o el clorometilestireno. de estireno o de derivados del estireno, como por ejemplo el metilestireno, el cloroestireno o el clorometilestireno.

50 El polímero secuenciado de la composición según la invención puede ser obtenido por polimerización por radicales en solución según el procedimiento de preparación siguiente:

- 55 - 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 polimerización;
- 60 - al cabo de un tiempo T correspondiente a una razón de conversión máxima del 90%, se introducen los monómeros constitutivos de la segunda secuencia y la otra parte del iniciador;
- se deja reaccionar a la mezcla durante un tiempo T' (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.

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.

El polímero secuenciado de la composición según la invención comprende al menos una (especialmente una) primera secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C, tal como se ha descrito anteriormente en a), y al menos una (especialmente una) segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C, tal como se ha descrito anteriormente en b).

Preferentemente, la primera secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C del polímero secuenciado 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.

Preferentemente, la proporción de la secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C del polímero secuenciado 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%.

Así, según una primera variante, el polímero secuenciado de la composición según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo con una Tg de 70 a 110°C, que es un copolímero de metacrilato de metilo/ácido acrílico;
- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de 0 a 20°C, que es un homopolímero de acrilato de metilo, y
- una secuencia intermedia, que es un copolímero de metacrilato de metilo/ácido acrílico/acrilato de metilo.

Según una segunda variante, el polímero secuenciado de la composición según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 70 a 100°C, que es un copolímero de metacrilato de metilo/ácido acrílico/metacrilato de trifluoroetilo;
- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de 0 a 20°C, que es un homopolímero de acrilato de metilo, y
- una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de metacrilato de metilo/ácido acrílico/acrilato de metilo/metacrilato de trifluoroetilo.

Medio solvente orgánico

El medio cosméticamente aceptable de la composición cosmética según la invención consiste en un medio solvente orgánico que incluye un solvente orgánico o una mezcla de solventes orgánicos.

El solvente orgánico puede ser seleccionado entre:

- las cetonas líquidas a temperatura ambiente, tales como la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, la isoforona, la ciclohexanona y la acetona;
- los alcoholes líquidos a temperatura ambiente, tales como el etanol, el isopropanol, el diacetona alcohol, el 2-butoxietanol y el ciclohexanol;
- 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 éteres cíclicos, tales como la γ -butirolactona;
- 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 isopropilo, el acetato de n-butilo, el acetato de isopentilo, el acetato de metoxipropilo y el lactato de butilo;
- 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 y el ciclohexano;

- los sulfóxidos de alquilo, tales como el sulfóxido de dimetilo;
- los aldehídos líquidos a temperatura ambiente, tales como el benzaldehído y el acetaldehído;
- el 3-etoxipropionato de etilo;
- los carbonatos, tales como el carbonato de propileno y el carbonato de dimetilo;
- los acetales, tales como el metilal;
- y sus mezclas.

5

Preferentemente, el solvente es seleccionado entre 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 isopropilo, el acetato de n-butilo, el acetato de isopentilo, el acetato de metoxipropilo, el lactato de butilo y sus mezclas.

10

El medio solvente orgánico puede representar de un 10 a un 95% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente de un 15% a un 80% en peso y mejor de un 20 a un 60% en peso.

15

El medio cosméticamente aceptable de la composición según la invención puede eventualmente incluir un medio acuoso.

Agente plastificante

20

El agente plastificante es seleccionado entre los ésteres procedentes de la reacción de un ácido carboxílico con un diol, los poliéteres, los dimeticona copolios, la etilosilamida y sus mezclas.

25

Los ésteres procedentes de la reacción de un ácido carboxílico con un diol son preferentemente monoésteres procedentes de la reacción de un ácido monocarboxílico de fórmula $R_{11}COOH$ con un diol de fórmula $HOR_{12}OH$, donde R_{11} y R_{12} , idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada preferentemente de 3 a 15 átomos de carbono, lineal, ramificada o cíclica, saturada o insaturada, que tiene eventualmente uno o más heteroátomos tales como N, O y S.

30

Preferentemente, R_{11} es un radical alquilo C_3-C_5 , tal como el propilo, el butilo o el isobutilo, y R_{12} es una cadena hidrocarbonada lineal saturada de 5 a 10 átomos de carbono.

35

Ventajosamente, el agente plastificante es un monoéster resultante de la reacción del ácido isobutírico y de octanodiol, tal como el 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, como el TEXANOL Ester Alcohol, comercializado por la sociedad Eastman Chemical.

Los poliéteres son preferentemente seleccionados entre los que presentan la fórmula general siguiente



40

donde x e y, idénticos o diferentes, son números enteros que van de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5, y m y n son independientemente números enteros que van de 0 a 1.000, preferentemente de 0 a 100.

Preferentemente, x es igual a 3 e y=0.

45

A modo de poliéteres que responden a esta fórmula, se pueden citar los polietilenglicoles, los polipropilenglicoles, los copolímeros de polietilenglicoles-polipropilenglicoles y sus mezclas. Se utilizan ventajosamente polipropilenglicoles de alto peso molecular que tienen, por ejemplo, una masa molecular de 500 a 15.000, preferentemente de 600 a 10.000, y en particular los polipropilenglicoles que presentan una masa molecular igual a 2.000 ó 4.000.

50

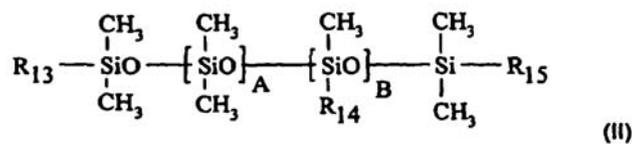
El agente plastificante puede igualmente ser seleccionado entre los dimeticona copolios.

Por dimeticona copoliol, se entiende un polímero de polidimetilsiloxano que tiene grupos poliéter, tales como polioxietileno o polioxipropileno, preferentemente polioxipropileno, pendientes o en los extremos de la cadena.

55

Preferentemente, el dimeticona copoliol según la invención no tiene ningún grupo alquilo de cadena larga de más de 8 átomos de carbono, especialmente C_8-C_{22} .

Se pueden utilizar especialmente como dimeticona copolios los que responden a la fórmula (II) siguiente:



en la cual:

- R₁₃, R₁₄ y R₁₅ representan independientemente:
 - un radical alquilo C₁-C₆, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, o
 - un grupo -(CH₂)_a-(O-C_xH_{2x})_m-(O-C_yH_{2y})_n-O-R₁₆, en el cual
 - a es un número entero de 0 a 8;
 - R₁₆ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, con la condición de que uno al menos de los radicales R₁₃, R₁₄ y R₁₅ sea un grupo -(CH₂)_a-(O-C_xH_{2x})_m-(O-C_yH_{2y})_n-O-R₁₆ tal como se ha definido anteriormente;
 - x e y, idénticos o diferentes, son números enteros de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5, y mejor x=3 e y=0;
 - m y n son independientemente números enteros de 0 a 1.000, preferentemente de 0 a 100;
- A es un número entero de 0 a 200;
- B es un número entero de 0 a 100; a condición de que A y B no sean simultáneamente iguales a cero.

Según un modo de realización particular de la invención, el dimeticona copoliol es seleccionado entre los compuestos de fórmula (II) para los cuales:

- B=0;
- A es un número entero de 0 a 200;
- R₁₃ y R₁₅ son idénticos y representan un radical -(CH₂)_a-(O-C_xH_{2x})_m-(O-C_yH_{2y})_n-O-R₁₆, donde a es un número entero de 0 a 8, R₁₆ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆, x=3 e y=0 y m y n son independientemente números enteros de 0 a 1.000, preferentemente de 0 a 100.

Se pueden citar, en particular, los dimeticona copoliolios con grupos α-ω-propilpolioxipropileno, tales como el dimeticona copoliol comercializado bajo la referencia SILWET L-8500 por la sociedad OSI y MAZIL.

Se puede utilizar igualmente como agente plastificante la etiltosilamida, tal como la comercializada bajo la referencia RESIMPOL 8 por la sociedad Pan-Americana.

El o los agentes plastificantes pueden estar presentes en una cantidad del 1 al 15% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 2 al 10% y mejor del 3 al 8% en peso.

Polímero filmógeno adicional

La composición puede incluir, aparte del polímero secuenciado de la composición según la invención, 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.

El polímero filmógeno puede ser seleccionado, en particular, entre los polímeros celulósicos, tales como la nitrocelulosa, el acetato de celulosa, el acetobutirato de celulosa, el acetopropionato de celulosa y la etilcelulosa, o también los poliuretanos, los polímeros acrílicos, los polímeros vinílicos, los polivinilbutirales, las resinas alquídicas, las resinas procedentes de los productos de condensación de aldehído, tales como las resinas de arilsulfonamida formaldehído, como la resina de toluensulfonamida formaldehído, las resinas de arilsulfonamida epoxi o también las resinas de etiltosilamida.

Como polímero filmógeno, se pueden utilizar especialmente la nitrocelulosa RS 1/8 sec., RS ¼ sec., ½ sec., RS 5 sec., RS 15 sec., RS 35 sec., RS 75 sec., RS 150 sec., AS ¼ sec., AS ½ sec., SS ¼ sec., SS ½ sec. y SS 5 sec., especialmente comercializada por la sociedad HERCULES; las resinas de toluensulfonamida formaldehído "Ketjentflex MS80" de la sociedad AKZO o "Santolite MHP" y "Santolite MS 80" de la sociedad FACONNIER o "RESIMPOL 80" de la sociedad PAN AMERICANA; la resina alquídica "BECKOSOL ODE 230-70-E" de la sociedad DAINIPPON; la resina acrílica "ACRYLOID B66" de la sociedad ROHM & HAAS; y la resina de poliuretano "TRIXENE PR 4127" de la sociedad BAXENDEN.

El polímero filmógeno adicional puede estar presente en la composición según la invención en un contenido del 0,1% al 60% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 2% al 40% en peso y mejor del 5% al 25% en peso.

5 Materia colorante

10 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.

15 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 ciertos moluscos en su concha, o bien sintetizadas.

20 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.

25 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 o de bario, estroncio, calcio o aluminio.

30 Los pigmentos nacarados pueden ser seleccionados entre los pigmentos nacarados blancos, tales como la mica recubierta de titanio o de oxicluro 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 oxicluro de bismuto.

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

35 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.

40 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 lauroillisina, el almidón, el nitrato de boro, las microesferas huecas poliméricas tales como las de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo, como el Expancel® (Nobel Industrie), o de copolímeros de ácido acrílico (Polytrap®, de la sociedad Dow Corning) y las microperlas de resina de silicona (Tospearls® de Toshiba, por ejemplo), las partículas de poliorganosiloxanos elastoméricos, el carbonato de calcio precipitado, el carbonato y el hidrocbonato de magnesio, el hidroxipatito, 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.

Otros aditivos

55 La composición puede incluir además otros ingredientes habitualmente utilizados en las composiciones cosméticas. Tales ingredientes pueden ser seleccionados entre los agentes de extensión, los agentes humectantes, los agentes dispersantes, los antiespumantes, los conservantes, los filtros UV, los principios activos, los tensioactivos, los agentes hidratantes, los perfumes, los neutralizantes, los estabilizantes y los antioxidantes.

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

Según otro aspecto, la invención tiene por objeto un producto de esmalte de uñas que comprende: i) un recipiente

que delimita al menos un compartimento, estando cerrado dicho recipiente por un elemento de cierre, y ii) una composición según la invención que está dispuesta en el interior de dicho compartimento.

5 El recipiente puede tener cualquier forma adecuada. Puede tener especialmente forma de una botella y puede ser, al menos en parte, de un material tal como el vidrio. Sin embargo, se pueden utilizar materiales distintos del vidrio, como los materiales termoplásticos tales como el PP o el PE, o como un metal.

10 El elemento de cierre puede acoplarse al compartimento por atornillamiento en la posición cerrada del recipiente. Alternativamente, se puede realizar el acoplamiento entre el elemento de cierre y el recipiente de otro modo que por atornillamiento, especialmente por trinquete.

15 El recipiente está preferentemente equipado con un aplicador, que puede estar en forma de un pincel constituido por al menos un manojo de pelos. Alternativamente, el aplicador se presenta en forma distinta de un pincel, por ejemplo en forma de una espátula o de una contera de espuma.

Los ejemplos siguientes ilustran de manera no limitativa la invención.

20 En los ejemplos siguientes, las Tg indicadas para la primera y segunda secuencias son Tg teóricas calculadas como se ha definido anteriormente.

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

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

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).

30 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.

35 Se mantiene la mezcla 3 horas a 90°C, se diluye luego 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.

40 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).

45 Este 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(metacrilato de metilo/ácido acrílico/acrilato de metilo)

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

55 Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 150 g de metacrilato de metilo, 30 g de ácido acrílico, 30 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.

60 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 luego 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.

Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(ácido acrílico/acrilato de metilo) que tiene una Tg de 80°C, una segunda secuencia de poli(acrilato de metilo) que tiene una Tg de 10°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de ácido acrílico/acrilato de metilo/poli(acrilato de metilo).

Este polímero presenta una masa media ponderal de 50.000 y una masa media numérica de 17.000, o sea, un índice de polidispersidad I de 2,95.

Ejemplo 3: Preparación de un polímero de poli(ácido acrílico/acrilato de metilo/acrilato de metilo/metacrilato de trifluoroetilo)

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

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 120 g de metacrilato de metilo, 30 g de ácido acrílico, 60 g de metacrilato de trifluoroetilo, 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 luego 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.

Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(ácido acrílico/metacrilato de metilo/metacrilato de trifluoroetilo) que tiene una Tg de 85°C, una segunda secuencia de poli(acrilato de metilo) que tiene una Tg de 10°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de ácido acrílico/acrilato de metilo/poli(acrilato de metilo/metacrilato de trifluoroetilo).

Este polímero presenta una masa media ponderal de 53.000 y una masa media numérica de 17.500, o sea, un índice de polidispersidad I de 3,03.

Ejemplo 4: Preparación de un polímero de poli(metacrilato de metilo/acrilato de metilo/ácido acrílico)

Se introducen 210 g de acetato de etilo en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 78°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 78°C y en 1 hora, 54 g de metacrilato de metilo, 21 g de ácido acrílico, 135 g de acrilato de metilo 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 78°C y en 1 hora, 90 g de metacrilato de metilo, 90 g de acetato de etilo y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

Se mantiene la mezcla 3 horas a 78°C, se diluye luego con 150 g de acetato de etilo y se enfría después el conjunto.

Se obtiene una solución al 40% en materia activa de polímero en acetato de etilo.

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).

Este polímero presenta una masa media ponderal de 141.000 y una masa media numérica de 50.000, o sea, un índice de polidispersidad I de 2,82.

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

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

Se mantiene la mezcla 3 horas a 90°C, se diluye luego 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.

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/poliacrilato de metilo.

Ejemplo 6: Esmalte de uñas

Se prepararon esmaltes de uñas que tenían las composiciones siguientes: los ejemplos 1 a 4 contienen un agente plastificante según la invención y los ejemplos 5 y 6 contienen un plastificante según la técnica anterior.

| | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Polímero del ejemplo 3 (*MA) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| Éster del ácido isobutírico y del 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Texanol de Eastman Chemical) | 3 | | | | | |
| Polipropilenglicol (Mw = 2.000) | | 3 | | | | |
| Dimeticona copoliol (SILWET L-8500 de OSI y MAZIL) | | | 3 | | | |
| Etiltosilamida | | | | 3 | | |
| Hexilenglicol | | | | | 3 | |
| Polioxietilen/polioxipropilen-glicol | | | | | | 3 |
| Acetato de etilo | Csp 100 |
| *MA = Materia Activa | | | | | | |

Para cada uno de los ejemplos, se midió la recaptación de agua de la película de composición como se ha indicado anteriormente.

En la tabla siguiente se presentan los resultados:

| | Recaptación de agua |
|-----------|---------------------|
| Ejemplo 1 | 1,5 |
| Ejemplo 2 | 2,9 |
| Ejemplo 3 | 2 |

| | |
|-----------|------|
| Ejemplo 4 | 2,5 |
| Ejemplo 5 | 23,3 |
| Ejemplo 6 | 12 |

Las composiciones 1 a 4 que contienen un agente plastificante según la invención forman películas de esmalte que presentan una recaptación de agua inferior a las composiciones de la técnica anterior, y presentan por ello una mejor resistencia al agua.

5

Se juzgó igualmente que las composiciones 1 a 4 eran brillantes y presentaban una buena persistencia en el tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Composición de esmalte de uñas que contiene, en un medio cosméticamente aceptable que incluye un medio solvente orgánico, al menos un polímero secuenciado y al menos un agente plastificante seleccionado entre los ésteres procedentes de la reacción de un ácido carboxílico con un diol, los poliéteres, los dimeticona copolíoles, la etiltosilamida y sus mezclas, cuyo polímero secuenciado comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia, estando unidas dichas primera y segunda secuencias entre sí por un segmento intermedio que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia, teniendo la primera secuencia una temperatura de transición vítrea (T_g) superior o igual a 40°C y procediendo dicha 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 , o siendo dicha 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 , siendo seleccionados 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} , tales como el acrilato de isobornilo, o un grupo terc-butilo;
- y sus mezclas,

y teniendo la segunda secuencia una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C , siendo dicha 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 , siendo seleccionados 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;
- y sus mezclas.

2. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** ser el polímero secuenciado un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno.

3. Composición según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **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.

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por** ir la proporción de la primera secuencia del polímero secuenciado del 20 al 90% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y aún mejor del 50 al 70%.

5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, **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.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por** ir la proporción de la segunda secuencia que tiene una T_g inferior o igual a 20°C del polímero secuenciado del 5 al 75% en peso del polímero, mejor del 15 al 50% y aún mejor del 25 al 45%.

7. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** incluir la primera secuencia y/o la segunda secuencia del polímero secuenciado al menos un monómero adicional.

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

9. Composición según la reivindicación 7 ó 8, **caracterizada por** seleccionar el monómero adicional entre:

- los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que tienen al menos una función ácido carboxílico o sulfónico;
- 5 - los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_8$, donde R_8 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 y los átomos de halógenos;
- 10 - los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$, representando R_9 un grupo alquilo C_8 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);
- 15 - 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;
- 20 - los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que tienen al menos una función amina terciaria; y sus mezclas.

25 10. Composición según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizada por** seleccionar el o los monómeros adicionales entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el metacrilato de trifluoroetilo y sus mezclas.

30 11. Composición según una de las reivindicaciones 7 a 10, **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 del polímero secuenciado.

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

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

45 14. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser la diferencia entre las temperaturas de transición vítrea (T_g) de la primera y segunda secuencias del polímero secuenciado superior a 30°C y mejor superior a 40°C .

50 15. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tener el segmento intermedio del polímero secuenciado una temperatura de transición vítrea comprendida entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y segunda secuencias.

55 16. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** tener el polímero secuenciado un índice de polidispersidad I superior a 2, preferentemente superior o igual a 2,5, preferentemente superior o igual a 2,8.

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

18. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** no ser el polímero secuenciado 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 del pH, a temperatura ambiente (25°C).

19. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** no ser el polímero secuenciado un elastómero.

20. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** representar el polímero secuenciado de un 0,1 a un 60% en peso en materia seca con respecto al peso total de la composición, preferentemente de un 0,5 a un 50% y mejor de un 1 a un 40% en peso.

21. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** incluir el medio solvente orgánico al menos un solvente orgánico seleccionado entre:

- las cetonas líquidas a temperatura ambiente, tales como la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, la isoforona, la ciclohexanona y la acetona;
- los alcoholes líquidos a temperatura ambiente, tales como el etanol, el isopropanol, el diacetona alcohol, el 2-butoxietanol y el ciclohexanol;
- 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 éteres cíclicos, tales como la γ -butirolactona;
- 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 isopropilo, el acetato de n-butilo, el acetato de isopentilo, el acetato de metoxipropilo y el lactato de butilo;
- 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 y el ciclohexano;
- los sulfóxidos de alquilo, tales como el sulfóxido de dimetilo;
- los aldehídos líquidos a temperatura ambiente, tales como el benzaldehído y el acetaldehído;
- el 3-etoxipropionato de etilo;
- los carbonatos, tales como el carbonato de propileno y el carbonato de dimetilo;
- los acetales, tales como el metilal;
- sus mezclas.

22. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** representar el medio solvente orgánico de un 10 a un 95% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente de un 15% a un 80% en peso y mejor de un 20 a un 60% en peso.

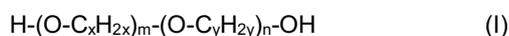
23. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizada por** ser el éster de ácido carboxílico y de diol un monoéster.

24. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizada por** proceder el éster de ácido carboxílico y de diol de la reacción de un ácido monocarboxílico de fórmula $R_{11}COOH$ con un diol de fórmula $HOR_{12}OH$, donde R_{11} y R_{12} , idénticos o diferentes, representan una cadena hidrocarbonada preferentemente de 3 a 15 átomos de carbono, lineal, ramificada o cíclica, saturada o insaturada, que tiene eventualmente uno o más heteroátomos tales como N, O y S.

25. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** ser R_{11} un radical alquilo C_3-C_5 y ser R_{12} una cadena hidrocarbonada lineal saturada de 5 a 10 átomos de carbono.

26. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser el agente plastificante un monoéster resultante de la reacción del ácido isobutírico y del 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol.

27. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** presentar los poliéteres la fórmula general siguiente:

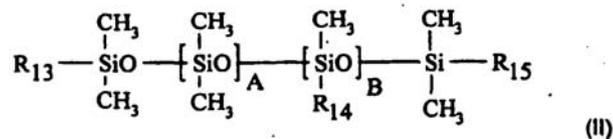


donde x e y, idénticos o diferentes, son números enteros de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5, y m y n son independientemente números enteros de 0 a 1.000, preferentemente de 0 a 100.

28. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** seleccionar los poliéteres entre los polietilenglicoles, los polipropilenglicoles, los copolímeros de polietilenglicoles-polipropilenglicoles y sus mezclas.

29. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** seleccionar los poliéteres entre los polietilenglicoles y los polipropilenglicoles que presentan una masa molecular de 500 a 15.000, preferentemente de 600 a 10.000, y sus mezclas.

30. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** responder los dimeticona copolímeros a la fórmula (II) siguiente:



en la cual:

- 5 - R₁₃, R₁₄ y R₁₅ representan independientemente:
- un radical alquilo C₁-C₆, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, o
 - un grupo -(CH₂)_a-(O-C_xH_{2x})_m-(O-C_yH_{2y})_n-O-R₁₆, en el cual
 - a es un número entero de 0 a 8;
 - R₁₆ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, con la condición de que uno al menos de los radicales R₁₃, R₁₄ y R₁₅ sea un grupo -(CH₂)_a-(O-C_xH_{2x})_m-(O-C_yH_{2y})_n-O-R₁₆ tal como se ha definido anteriormente;
 - x e y, idénticos o diferentes, son números enteros de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5, y mejor x=3 e y=0;
 - m y n son independientemente números enteros de 0 a 1.000, preferentemente de 0 a 100;
- 10
- A es un número entero de 0 a 200;
 - B es un número entero de 0 a 100; a condición de que A y B no sean simultáneamente iguales a cero.
- 15

31. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por**:

- 20
- B=0;
 - A es un número entero de 0 a 200;
 - R₁₃ y R₁₅ son idénticos y representan un radical -(CH₂)_a-(O-C_xH_{2x})_m-(O-C_yH_{2y})_n-O-R₁₆, donde a es un número entero de 0 a 8, R₁₆ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆, x=3 e y=0 y m y n son independientemente números enteros de 0 a 1.000, preferentemente de 0 a 100.
- 25

32. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** ser el agente plastificante un dimeticona copoliol con grupos α,ω-propilpolioxipropileno.

30 33. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** estar presente el agente plastificante en una cantidad del 1 al 15% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 2 al 10% y mejor del 3 al 8% en peso.

34. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada por** incluir una materia colorante.

35 35. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada por** estar presente la materia colorante 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.

40 36. Procedimiento cosmético de maquillaje o de cuidado no terapéutico de las uñas, consistente en la aplicación sobre las uñas de al menos una capa de una composición de esmalte de uñas según una de las reivindicaciones 1 a 35.

45 37. Utilización de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 35 para obtener una película, depositada sobre las uñas, brillante, de buena persistencia y resistente al agua.

38. Conjunto cosmético que comprende: i) un recipiente que delimita al menos un compartimento, estando cerrado dicho recipiente por un elemento de cierre, y ii) una composición dispuesta en el interior de dicho compartimento, guardando conformidad la composición con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 35.