(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 369 172**

(51) Int. CI.:

C08F 290/06	(2006.01)
C08F 293/00	(2006.01)
C08L 53/00	(2006.01)
A61Q 1/00	(2006.01)
A61Q 3/00	(2006.01)
A61Q 5/00	(2006.01)
A61K 8/90	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **09163094 .7**

(96) Fecha de presentación: **18.06.2009**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2147940**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2010**

(54) Título: **POLÍMERO SECUENCIADO, COMPOSICIÓN COSMÉTICA QUE LO CONTIENE Y PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO COSMÉTICO.**

(30) Prioridad:
24.07.2008 FR 0855069

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

(73) Titular/es:
L'OREAL
14, RUE ROYALE
75008 PARIS, FR

(72) Inventor/es:
Farcet, Céline

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

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

Polímero secuenciado, composición cosmética que lo contiene y procedimiento de tratamiento cosmético

La presente invención se relaciona con nuevos polímeros y con su utilización en cosmética; la invención se relaciona también con las composiciones especialmente cosméticas que contienen estos polímeros.

Se utilizan convencionalmente diversos tipos de polímeros en las composiciones cosméticas gracias a las diversas propiedades que pueden aportarles. Se utilizan, por ejemplo, en composiciones de maquillaje o de cuidado de la piel, de los labios o de las faneras, tales como esmaltes de uñas o composiciones para el cabello. Sin embargo, utilizando en el seno de una misma composición dos polímeros incompatibles, es decir, no miscibles en un mismo solvente, el formulador se enfrenta, por la incompatibilidad de los polímeros, a problemas de separación de fases, incluso de decantación, y en general a la obtención de una composición no homogénea. No se podían resolver estos problemas hasta ahora más que mediante la presencia en la composición de un compuesto que permita compatibilizar los polímeros entre sí.

Para paliar este problema, se propusieron, en la solicitud EP 1.411.069, polímeros de estructura particular, que comprenden al menos dos secuencias incompatibles entre sí y unidas por una secuencia intermedia que incluye al menos un monómero constitutivo de cada una de las dos secuencias.

Esta solicitud describe principalmente polímeros secuenciados preparados a partir de monómeros de tipo acrilatos y metacrilatos de alquilo, especialmente de metilo, de isobutilo, de isobornilo, de trifluoroetilo o de ácido (met)acrílico.

Estos polímeros son generalmente vehiculizables, especialmente solubles, en solventes orgánicos tales como los ésteres cortos (acetato de butilo o de etilo), los alcoholes cortos tales como el etanol, o los alcanos alifáticos tales como el isododecano. Permiten obtener películas brillantes y poco pegajosas, particularmente apreciadas en ciertos ámbitos cosméticos.

Sin embargo, estas películas presentan un cierto carácter quebradizo, así como una sensibilidad a los cuerpos grasos, especialmente en el curso del tiempo.

Ahora bien, se buscan, especialmente en el campo del maquillaje, polímeros susceptibles de presentar una resistencia y una persistencia frente a las agresiones externas, especialmente a las 'agresiones' por cuerpos grasos, tales como, por ejemplo, el aceite alimentario o el sebo.

Además, estos polímeros no permiten obtener propiedades cosméticas óptimas, especialmente en términos de deslizamiento, de ausencia de pegajosidad, de confort, de persistencia de la composición y de tacto.

La solicitante descubrió de manera sorprendente nuevos polímeros, vehiculizables en medio orgánico, que permiten obtener buenas propiedades cosméticas, tales como una buena adhesión sobre el soporte (piel o cabello), y por lo tanto una buena persistencia de la composición cosmética.

Un objeto de la presente invención es un polímero secuenciado que comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia, incompatibles entre sí, donde una de las secuencias presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) inferior o igual a 20°C y contiene de un 0,5 a un 100% en peso, con respecto al peso de dicha secuencia, de al menos un monómero de fórmula (I) tal como se define más adelante.

La invención tiene igualmente por objeto la composición cosmética que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, dicho polímero.

El confort de la composición cosmética resulta mejorado, así como su tacto, su suavidad y su deslizamiento, y su carácter no pegajoso.

La composición permite obtener una película brillante y poco pegajosa, siendo al mismo tiempo además poco o nada quebradiza y suficientemente flexible, y presentando ventajosamente una buena resistencia a los cuerpos grasos.

Se puede pensar que la presencia de unidades de PEG en el polímero permite aportar a la vez deslizamiento e insensibilidad a los aceites, es decir, un mejoramiento del confort y de la persistencia, así como volumen y brillo.

Los polímeros con unidades de PEG presentan propiedades de confort aumentadas gracias al deslizamiento y a la lubricación de las unidades de PEG que se desarrolla en ambiente húmedo.

Las composiciones según la invención pueden aportar, en el campo del maquillaje, propiedades de confort aumentadas, especialmente un mejor deslizamiento, en particular en ambiente húmedo. Además, pueden presentar

una mejor resistencia a las agresiones externas (comida, sebo) y a las fricciones. El confort y la persistencia están, pues, mejorados.

En el caso más particular de los rojos de labios, la utilización de la saliva sobre los labios puede permitir 'relubricar' para prolongar el confort y la persistencia, e igualmente generar un inflamiento, o volumen, lo que dará un efecto repulpador; la película húmeda así creada en superficie protege el depósito; los polímeros según la invención pueden, pues, aportar volumen al inflarse en presencia de agua, así como un brillo 'mojado'.

Además, los polímeros son vehiculizables en los medios oleosos particularmente apreciados en el campo del maquillaje; ahora bien, los polímeros que contienen unidades de PEG (polietilenglicol) se empleaban generalmente hasta la fecha en solución o dispersión acuosa, medio más difícilmente formulable en el campo del maquillaje.

La composición según la invención contiene, pues, al menos un polímero secuenciado que comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia, que pueden tener temperaturas de transición vítrea (Tg) diferentes y que son ventajosamente incompatibles entre sí.

Se precisa que los términos "primera" y "segunda" secuencias no condicionan en modo alguno el orden de dichas secuencias (o bloques) en la estructura del polímero. 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 solvente de polimerización mayoritario en peso del polímero secuenciado, 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 solvente), entendiéndose que:

i) dichos polímeros están presentes en la mezcla en un contenido tal que la razón ponderal respectiva va de 10/90 a 90/10, y que
ii) cada uno de los polímeros correspondientes a la primera y segunda secuencias tiene una masa molecular media (en peso o en número) igual a la del polímero secuenciado +/- 15%.

En el caso de una mezcla de solventes de polimerización, en la hipótesis de dos o más solventes presentes, dicha mezcla de polímeros no es miscible en al menos uno de ellos. Por supuesto, en el caso de una polimerización realizada en un único solvente, este último es el solvente mayoritario.

Dichas primera y segunda secuencias pueden unirse ventajosamente entre sí por un segmento intermedio que incluye al menos un monómero m1 constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero m2 constitutivo de la segunda secuencia. Preferiblemente, dicho segmento intermedio forma una secuencia (o bloque) intermedio. Preferentemente, m2 es diferente de m1. Dicho segmento o secuencia intermedia puede especialmente permitir "compatibilizar" estas primera y segunda secuencias.

El polímero secuenciado empleado en el marco de la invención es ventajosamente un polímero etilénico secuenciado, lineal, ramificado o injertado, preferentemente lineal, y susceptible de formar un depósito, más particularmente una película (filmógeno).

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; preferentemente, es dibloque o tribloque.

El polímero según la invención es lineal, ramificado o injertado; preferentemente, no contiene monómeros o compuestos multifuncionales, añadidos voluntariamente y susceptibles de generar ramificaciones y/o entrecruzamientos.

Por polímero formador de un depósito, se entiende un polímero apto para formar, por sí solo o en presencia de un agente auxiliar, un depósito adherente sobre un soporte, especialmente sobre las materias queratínicas.

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.

Cada secuencia, o bloque, del polímero según la invención procede de un tipo de monómero o de varios tipos de monómeros diferentes. Ello significa que cada secuencia puede estar constituida por un homopolímero o por un copolímero, que puede ser estadístico, alterno u otro.

Ventajosamente, cuando está presente, el segmento o la secuencia intermedia que incluye al menos un monómero

constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia del polímero es un polímero estadístico. Preferentemente, dicho segmento o dicha 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 la invención, la primera y segunda secuencias tienen preferentemente temperaturas de transición vítrea diferentes, con una diferencia generalmente superior a 5°C, preferentemente superior a 10°C y mejor superior a 20°C. Ventajosamente, la secuencia intermedia tiene una temperatura de transición vítrea Tg comprendida entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y segunda secuencias.

Las temperaturas de transición vítrea indicadas son, salvo indicación en contrario, 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, 4ª ed. (Brandrup, Immergut, Grulke), 1999, John Wiley, según la relación siguiente, llamada Ley de Fox:

$$\frac{1}{Tg} = \sum_i \left(\frac{\varpi i}{Tgi}\right)$$

siendo ϖi la fracción másica del monómero i en la secuencia considerada y siendo Tgi la temperatura de transición vítrea del homopolímero del monómero i (expresada en Kelvin).

El polímero secuenciado según la invención comprende, pues, al menos una secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C y preferentemente al menos una secuencia que tiene una Tg estrictamente superior a 20°C.

Preferentemente, una de las secuencias tiene una Tg comprendida entre 20°C (exclusive) y 160°C, especialmente comprendida entre 40°C y 120°C, preferiblemente comprendida entre 50°C y 110°C.

Preferentemente, una de las secuencias tiene una Tg comprendida entre -150°C y 20°C (inclusive), especialmente comprendida entre -100°C y 10°C, preferiblemente comprendida entre -50°C y 0°C.

Preferentemente, la secuencia que tiene la Tg más elevada esta en cantidad mayoritaria en peso con respecto a las otras secuencias.

Preferentemente, el polímero secuenciado según la invención está constituido exclusivamente por una primera y por una segunda secuencia (es entonces un dibloque), o bien exclusivamente por una primera secuencia, por una segunda secuencia y por un segmento intermedio, que es preferentemente una secuencia intermedia (puede tratarse, pues, de un tribloque).

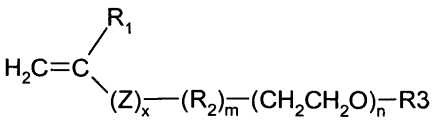
Cuando el polímero secuenciado no comprende secuencia o segmento intermedio (dibloque), la secuencia que tiene la Tg más elevada puede estar presente en el polímero secuenciado en una cantidad del 50 al 90% en peso, especialmente del 55 al 80% y aún mejor del 60 al 75% en peso, con respecto al peso total del polímero secuenciado, y la segunda secuencia puede estar presente en una cantidad del 10 al 50% en peso, especialmente del 20 al 45% en peso y aún mejor del 25 al 40% en peso, con respecto al peso total del polímero secuenciado.

Cuando el polímero secuenciado comprende una secuencia o segmento intermedio, la secuencia que tiene la Tg más elevada puede estar presente en el polímero secuenciado en una cantidad del 45 al 90% en peso, especialmente del 50 al 80% y aún mejor del 55 al 75% en peso, con respecto al peso total del polímero secuenciado; la segunda secuencia puede estar presente en una cantidad del 9 al 45% en peso, especialmente del 10 al 40% en peso y aún mejor del 20 al 35% en peso, con respecto al peso total del polímero secuenciado; y el segmento, o secuencia, intermedio puede representar del 1 al 10% en peso, especialmente del 2 al 7% en peso y aún mejor del 3 al 5% en peso, del peso total del polímero secuenciado.

Dichas primera y/o segunda secuencias pueden estar constituidas por un homopolímero o por un copolímero, que puede ser estadístico, alterno u otro, preferentemente estadístico.

La naturaleza química y/o la cantidad de los monómeros constituyentes de cada una de las secuencias pueden muy evidentemente ser seleccionadas por el experto en la técnica, en base a sus conocimientos generales, para obtener secuencias con las Tg requeridas.

La característica esencial de los polímeros según la invención es que la secuencia de Tg inferior o igual a 20°C incluye de un 0,5 a un 100% en peso, con respecto al peso de esta secuencia, de al menos un monómero de fórmula (I), o una mezcla de tales monómeros:



(I)

donde:

- R_1 es un átomo de hidrógeno o un radical metilo;
- Z es un grupo divalente seleccionado entre -COO-, -CONH-, -$CONCH_3$-, -OCO-, -O-, -SO_2- -CO-O-CO- o -$COCH_2$-CO-;
- x es 0 ó 1;
- R_2 es un radical divalente carbonado, saturado o insaturado, eventualmente aromático, lineal, ramificado o cíclico, de 1 a 30 átomos de carbono, que puede tener de 1 a 18 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P;
- m es 0 ó 1;
- n es un número entero comprendido entre 3 y 300 inclusive;
- R_3 es un átomo de hidrógeno o un radical carbonado, saturado o insaturado, eventualmente aromático, lineal, ramificado o cíclico, de 1 a 30 átomos de carbono, que puede tener de 1 a 20 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P.

Preferentemente, x = 1 y Z representa COO o CONH, preferiblemente COO.

En el radical R_2, el o los heteroátomos, cuando están presentes, pueden estar intercalados en la cadena de dicho radical R_2, o bien dicho radical R_2 puede estar substituido por uno o más grupos que los contengan, tales como hidroxi, amino (NH_2, NHR' o NR'R", representando R' y R", idénticos o diferentes, un alquilo lineal o ramificado C_1-C_{22}, especialmente metilo o etilo), -CF_3, -CN, -SO_3H o -COOH.

En particular, R_2 puede tener un grupo -O-, -N(R)-, -CO- y su combinación, y especialmente -O-CO-O-, -CO-O-, -N(R)CO-, -O-CO-NR- o -NR-CO-NR-, representando R H o un alquilo lineal o ramificado C_1-C_{22}, que tiene eventualmente de 1 a 12 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Cl, Br, Si y P.

Especialmente, R_2 puede ser:

- un radical alquileno de 1 a 20 átomos de carbono, tal como metileno, etileno, n-propileno, isopropileno, n-butileno, isobutileno, terc-butileno, pentileno, isopentileno, n-hexileno, isohexileno, heptileno, isoheptileno, n-octileno, isooctileno, nonileno, isononileno, decileno, isodecileno, n-dodecileno, isododecileno, tridecileno, n-tetradecileno, hexadecileno, n-octadecileno, docosanileno o araquinileno;
- un radical cicloalquileno de 5 a 10 átomos de carbono, substituido o no, tal como ciclopentileno, ciclohexileno, cicloheptileno, ciclooctileno, ciclononileno o ciclodecileno;
- un radical fenileno -C_6H_4- (orto, meta o para) eventualmente substituido por un radical alquilo C_1-C_{12} que tiene eventualmente de 1 a 18 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P;
- un radical bencileno -C_6H_4-CH_2- eventualmente substituido por un radical alquilo C_1-C_{12} que tiene eventualmente de 1 a 18 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P;
- un radical de fórmula -CH_2-O-CO-O-, CH_2-CH_2-O-CO-O-, -CH_2-CO-O-, -CH_2-CH_2-CO-O-, -CH_2-O-CO-NH-, -CH_2-CH_2-O-CO-NH-; -CH_2-NH-CO-NH-, -CH_2-CH_2-NH-CO-NH-, -CH_2-CHOH-, -CH_2-CH_2-CHOH-, -CH_2-CH_2-CH(NH_2)-, -CH_2-CH(NH_2)-, -CH_2-CH_2-CH(NHR')-, -CH_2-CH(NHR')-, -CH_2-CH_2-CH(NR'R")-, -CH_2-CH(NR'R")-, -CH_2-CH_2-CH_2-NR'-, -CH_2-CH_2-CH_2-O- o -CH_2-CH_2-CHR'-O-, representando R' y R" un alquilo lineal o ramificado C_1-C_{22} que tiene eventualmente de 1 a 12 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P;
- o una mezcla de estos radicales.

Preferentemente, R_2 puede ser:

- un radical alquileno de 1 a 20 átomos de carbono, especialmente metileno, etileno, n-propileno, n-butileno, n-hexileno, n-octileno, n-dodecileno o n-octadecileno;
- un radical fenileno -C_6H_4- (orto, meta o para) eventualmente substituido por un radical alquilo C_1-C_{12} que tiene eventualmente de 1 a 18 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P; o
- un radical bencileno -C_6H_4-CH_2- eventualmente substituido por un radical alquilo C_1-C_{12} que tiene eventualmente de 1 a 18 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P.

Preferentemente, n está comprendido entre 5 y 200 inclusive, y aún mejor entre 6 y 120 inclusive, incluso entre 7 y 50 inclusive.

Preferentemente, R_3 es un átomo de hidrógeno; un radical fenilo eventualmente substituido por un radical alquilo C_1-C_{12} que tiene eventualmente de 1 a 20 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P; un radical alquilo C_1-C_{30}, especialmente C_1-C_{22}, incluso C_2-C_{16}, que tiene eventualmente de 1 a 18 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P; o un radical cicloalquilo C_3-C_{12}, especialmente C_4-C_8, incluso C_5-C_6, que tiene eventualmente de 1 a 18 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P.

Entre los radicales R_3, se pueden citar las cadenas de metilo, etilo, propilo, bencilo, etilhexilo, laurilo, estearilo o behenilo ($-(CH_2)_{21}-CH_3$), e igualmente las cadenas de alquilos fluoradas, tales como, por ejemplo, heptadecafluorooctilsulfonilaminoetilo $CF_3-(CF_2)_7-SO_2-N(C_2H_5)-CH_2-CH_2$, o también las cadenas de $-CH_2-CH_2-CN$, succinimido, maleimido, mesitilo, tosilo, trietoxisilano o ftalimida.

Preferiblemente, los monómeros de fórmula (I) son tales que:

- x=1 y Z representa COO,
- m=0,
- n=6 a 120 inclusive y
- R_3 es seleccionado entre un átomo de hidrógeno; un radical fenilo eventualmente substituido por un radical alquilo C_1-C_{12}; o un radical alquilo C_1-C_{30}, especialmente C_1-C_{22}, incluso C_2-C_{16}.

Preferentemente, los monómeros de fórmula (I) tienen un peso molecular comprendido entre 300 y 5.000 g/mol.

Entre los monómeros de fórmula (I) particularmente preferidos, se pueden citar:

- el (met)acrilato de poli(etilenglicol), en el cual R_1 es H o metilo, Z es COO, x = 1, m = 0 y R_3 = H;
- el (met)acrilato de metilpoli(etilenglicol), también llamado (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol), en el cual R_1 es H o metilo, Z es COO, x = 1, m = 0 y R_3 = metilo;
- el (met)acrilato de alquilpoli(etilenglicol), en el cual R_1 es H o metilo, Z es COO, x = 1, m = 0 y R_3 = alquilo;
- el (met)acrilato de fenilpoli(etilenglicol), también llamado (met)acrilato de poli(etilenglicol) fenil éter, en el cual R_1 es H o metilo, Z es COO, x = 1, m = 0 y R_3 = fenilo.

Son ejemplos de monómeros comerciales:

- el CD 350 (metacrilato de metoxi-poli(etilenglicol 350) y el CD 550 (metacrilato de metoxipoli(etilenglicol 550), suministrado por SARTOMER Chemicals;
- el M90G (metacrilato de metoxipoli(etilenglicol (9 unidades de repetición)) y el M230G (metacrilato de metoxipolietilenglicol (23 unidades de repetición)), disponibles de la casa Shin-Nakamura Chemicals;
- los metacrilatos de metoxipoli(etilenglicol) con pesos moleculares medios de 300, 475 ó 1.100, disponibles de la casa Sigma-Aldrich;
- el acrilato de metoxipoli(etilenglicol) con peso molecular medio de 426, disponible de la casa Sigma-Aldrich;
- los metacrilatos de metoxipoli(etilenglicol) disponibles de la casa LAPORTE bajo las denominaciones comerciales: MPEG 350, MPEG 550, S10W o S20W, o de la casa Cognis bajo la denominación BISOMER;
- los poli(etilenglicol) monometil éter y éster mono(succinato de succinimidilo) con peso molecular medio de 1.900 ó 5.000, de la casa Polysciences;
- el metacrilato de behenilpoli(etilenglicol PEG-25), disponible de la casa Rhodia bajo la denominación SIPOMER BEM;
- los acrilatos de poli(etilenglicol) fenil éter con pesos moleculares medios de 236, 280 ó 324 disponibles de la casa Aldrich;
- el metoxipolietilenglicol 5000 2-(vinilsulfonil) etil éter disponible comercialmente de la casa Fluka;
- el metacrilato de polietilenglicol etil éter disponible de la casa Aldrich;
- los metacrilatos de polietilenglicol 8000, 4000 y 2000 de Monomer & Polymer Dajac Laboratories;
- el metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) 2000 Norsocryl 402 de Arkema;
- el metacrilato de metoxipoli(etilenglicol) 5000 Norsocryl 405 de Arkema;
- el acrilato de poli(etilenglicol) metil éter de Aldrich, Mn=454 g/mol, GP = 8-9.

Los monómeros de fórmula (I) muy particularmente preferidos son seleccionados entre los (met)acrilatos de poli(etilenglicol) y los (met)acrilatos de alquilpoli(etilenglicol), más particularmente los metacrilatos de metilpoli(etilenglicol).

Preferentemente, el monómero de fórmula (I) o la mezcla de tales monómeros representa de un 0,7 a un 95% en peso, especialmente de un 1 a un 90% en peso, incluso de un 5 a un 87% en peso y aún mejor de un 10 a un 85% en peso, del peso total de monómeros que sirven para formar la secuencia de Tg inferior o igual a 20°C.

En un modo de realización particular de la invención, el monómero de fórmula (I), solo o en mezcla, puede igualmente estar presente en otra secuencia del polímero, especialmente en la secuencia de Tg estrictamente superior a 20°C; en este caso, representa preferentemente de un 0,5 a un 30% en peso, especialmente de un 1 a un 25% en peso, incluso de un 2 a un 20% en peso, del peso total de dicha secuencia.

Los otros monómeros susceptibles de estar presentes en el polímero, y por lo tanto que constituyen parte de la secuencia de Tg inferior a 20°C y todo o parte de las otras secuencias, pueden ser seleccionados entre, solos o en mezcla, los monómeros siguientes:

- (i) los hidrocarburos etilénicos de 2 a 10 carbonos, tales como el etileno, el isopreno o el butadieno;
- (ii) los (met)acrilatos de fórmula $CH_2=CHCOOR_3$ o $CH_2=C(CH_3)COOR_3$ en las cuales R_3 representa:
  - un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 22 átomos de carbono, especialmente de 4 a 20, incluso de 6 a 18 átomos de carbono, que puede eventualmente incluir, intercalados y/o en substitución, uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N, S, P y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F);
    especialmente, R_3 puede ser un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, hexilo, etilhexilo, octilo, laurilo, isooctilo, isodecilo, dodecilo, behenilo, estearilo o 2-etilperfluorohexilo; o un grupo hidroxialquilo C_{1-4}, tal como 2-hidroxietilo, 2-hidroxibutilo y 2-hidroxipropilo; o un grupo alcoxi(C_{1-4})alquilo (C_{1-4}), tal como metoxietilo, etoxietilo y metoxipropilo;
  - un grupo cicloalquilo C_3 a C_{12}, tal como el grupo isobornilo, ciclohexilo o t-butilciclohexilo;
  - un grupo arilo C_3 a C_{20}, tal como el grupo fenilo;
  - un grupo aralquilo C_4 a C_{30} (grupo alquilo C_1 a C_8), tal como 2-feniletilo, t-butilbencilo o bencilo;
  - un grupo heterocíclico de 4 a 12 eslabones que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N, y S, siendo el anillo aromático o no;
  - un grupo heterocicloalquilo (alquilo de 1 a 4 C), tal como furfurilmetilo o tetrahidrofurfurilmetilo;
    pudiendo dichos grupos cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterocíclico o heterocicloalquilo estar eventualmente substituidos por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo, los átomos de halógeno y los grupos alquilo C_1-C_4, lineales o ramificados, que pueden eventualmente incluir, intercalados y/o en substitución, uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N, S, P y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F);

- (iii) las (met)acrilamidas de fórmula $CH_2=CHCONR_6R_7$ o $CH_2=C(CH_3)CONR_6R_7$ en donde R_6 y R_7, idénticos o diferentes, representan:
  - un átomo de hidrógeno; o
  - un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, de 1 a 22 átomos de carbono, especialmente de 4 a 20, incluso de 6 a 18 átomos de carbono, que puede eventualmente incluir, intercalados y/o en substitución, uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N, S, P y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F);
    especialmente, R_6 y/o R_7 pueden ser un grupo metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, hexilo, etilhexilo, octilo, laurilo, isooctilo, isodecilo, dodecilo, behenilo, estearilo o 2-etilperfluorohexilo; o un grupo hidroxialquilo C_{1-4}, tal como 2-hidroxietilo, 2-hidroxibutilo y 2-hidroxipropilo; o un grupo alcoxi(C_{1-4})alquilo(C_{1-4}), tal como metoxietilo, etoxietilo y metoxipropilo;
  - un grupo cicloalquilo C_3 a C_{12}, tal como el grupo isobornilo, ciclohexilo o t-butilciclohexilo;
  - un grupo arilo C_3 a C_{20}, tal como el grupo fenilo;
  - un grupo aralquilo C_4 a C_{30} (grupo alquilo C_1 a C_8), tal como 2-feniletilo, t-butilbencilo o bencilo;
  - un grupo heterocíclico de 4 a 12 eslabones que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N, y S, siendo el anillo aromático o no;
  - un grupo heterocicloalquilo (alquilo C_1-C_4), tal como furfurilmetilo o tetrahidrofurturilmetilo;
    pudiendo dichos grupos cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterocíclico o heterocicloalquilo estar eventualmente substituidos por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo, los átomos de halógeno y los grupos alquilo C_1-C_4, lineales o ramificados, que pueden eventualmente incluir, intercalados y/o en substitución, uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N, S, P y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F);
    se pueden citar especialmente la (met)acrilamida, la N-etil(met)acrilamida, la N-butil(met)acrilamida, la N-t-butil(met)acrilamida, la N-isopropil(met)acrilamida, la N,N-dimetil(met)acrilamida, la N,N-dibutil(met)acrilamida, la N-octil(met)acrilamida, la N-dodecil(met)acrilamida, la N-undecil(met)acrilamida y la N-2-hidroxipropil(met)acrilamida;

- (iv) los compuestos vinílicos de fórmula $CH_2=CH-R_9$, $CH_2=CH-CH_2-R_9$ o $CH_2=C(CH_3)-CH_2-R_9$,
  en los cuales R_9 es un grupo hidroxilo, halógeno (Cl o F), NH_2, OR_{14}, donde R_{14} representa un grupo fenilo o un grupo alquilo C_1 a C_{12} (el monómero es un éter de vinilo o de alilo), acetamida ($NHCOCH_3$), un grupo $OCOR_{15}$, donde R_{15} representa un grupo alquilo de 2 a 12 carbonos lineal o

ramificado (el monómero es un éster vinílico o de alilo), o un grupo seleccionado entre:

- un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 22 átomos de carbono, especialmente de 4 a 20, incluso de 6 a 18 átomos de carbono, que puede eventualmente incluir, intercalados y/o en substitución, uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N, S, P y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F);
- un grupo cicloalquilo C_3 a C_{12}, tal como isobornilo o ciclohexilo;
- un grupo arilo C_3 a C_{20}, tal como fenilo;
- un grupo aralquilo C_4 a C_{30} (grupo alquilo C_1 a C_8), tal como 2-feniletilo o bencilo;
- un grupo heterocíclico de 4 a 12 eslabones que contiene uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N, y S, siendo el anillo aromático o no;
- un grupo heterocicloalquilo (alquilo C_1-C_4), tal como furfurilmetilo o tetrahidrofurfurilmetilo,
  pudiendo dichos grupos cicloalquilo, arilo, aralquilo, heterocíclico o heterocicloalquilo estar eventualmente substituidos por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo, los átomos de halógeno y los grupos alquilo C_1-C_4 lineales o ramificados, que pueden eventualmente incluir, intercalados y/o en substitución, uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N, S, P y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F);
  se pueden citar el vinilciclohexano, el estireno, el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el etilhexanoato de vinilo, el neononanoato de vinilo y el neododecanoato de vinilo, el vinil metil éter, el vinil etil éter y el vinil isobutil éter;

- (v) los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que tienen al menos una función ácido carboxílico, fosfórico o sulfónico, o anhídrido, 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;
- (vi) 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 (met)acrilato de dietilaminoetilo, la dimetilaminopropil(met)acrilamida y las sales de éstos.

Las sales pueden formarse por neutralización de los grupos aniónicos mediante una base mineral, tal como LiOH, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, NH_4OH o $Zn(OH)_2$; o mediante una base orgánica, tal como una alquilamina primaria, secundaria o terciaria, especialmente la trietilamina o la butilamina. Esta alquilamina primaria, secundaria o terciaria puede llevar uno o más átomos de nitrógeno y/o de oxígeno y puede, pues, llevar, por ejemplo, una o más funciones alcohol; se puede citar especialmente el amino-2-metil-2-propanol, la trietanolamina y el dimetilamino-2-propanol. Se puede citar también la lisina o la 3-(dimetilamino)propilamina.

Se pueden citar igualmente las sales de ácidos minerales, tales como el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el ácido bromhídrico, el ácido yodhídrico, el ácido fosfórico y el ácido bórico. También se pueden citar las sales de ácidos orgánicos, que pueden llevar uno o más grupos ácido carboxílico, sulfónico o fosfónico. Puede tratarse de ácidos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, o también de ácidos aromáticos. Estos ácidos pueden llevar, además, uno o más heteroátomos seleccionados entre O y N, por ejemplo en forma de grupos hidroxilo. Se pueden citar especialmente el ácido propiónico, el ácido acético, el ácido tereftálico, el ácido cítrico y el ácido tartárico.

Entre los monómeros cuyos homopolímeros tienen una Tg superior a 20°C, susceptibles especialmente de estar presentes en la secuencia de Tg superior a 20°C, se pueden citar especialmente:

- los metacrilatos de fórmula: $CH_2=C(CH_3)-COOR_1$,
  donde R_1 representa un grupo alquilo no substituido, lineal o ramificado, de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, o bien R_1 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12}, especialmente isobornilo;
- los acrilatos de fórmula: $CH_2=CH-COOR_2$,
  donde R_2 representa un grupo terc-butilo o un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12}, tal como un grupo isobornilo;
- las (met)acrilamidas de fórmula: $CH_2=CR'-CO-NR_7R_8$,
  representando R' H o CH_3, y representando R_7 y R_8, idénticos o diferentes, un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C_1 a C_{12} lineal o ramificado, tal como grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, isooctilo o isononilo; o también R_7 representa H y R_8 representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo;
- el ácido metacrílico y el ácido acrílico.

Se pueden citar muy particularmente el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de isobutilo, el (met)acrilato de terc-butilo, el ácido (met)acrílico, el (met)acrilato de isobornilo, la N-butilacrilamida, la N-t-butilacrilamida, la N-isopropilacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida, la N,N-dibutilacrilamida, el metacrilato de n-butilo, el acrilato de ciclodecilo, el acrilato de neopentilo, la isodecilacrilamida y sus mezclas.

Entre los monómeros cuyos homopolímeros tienen una Tg inferior a 20°C, susceptibles especialmente de estar presentes en la secuencia de Tg inferior a 20°C, se pueden citar especialmente:

- los acrilatos de fórmula CH_2=$CHCOOR_3$, donde R_3 representa un grupo alquilo no substituido C_1 a C_{12} lineal o ramificado, a excepción del grupo terc-butilo, en el cual se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N, S;
- los metacrilatos de fórmula CH_2=$C(CH_3)$-$COOR_4$, donde R_4 representa un grupo alquilo no substituido C_6 a C_{12} lineal o ramificado, en el cual se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;
- los ésteres vinílicos de fórmula R_5-CO-O-CH=CH_2, donde R_5 representa un grupo alquilo C_4 a C_{12} lineal o ramificado;
- los (alquil C_4-C_{12}) vinil éteres, especialmente el metil vinil éter y el etil vinil éter;
- las N-(alquil C_4-C_{12})acrilamidas, tales como la N-octilacrilamida;
- y sus mezclas.

Se pueden citar muy particularmente el acrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de isobutilo, el (met)acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas.

En un modo de realización preferido, el polímero según la invención incluye en al menos una secuencia, preferiblemente en cada una de las secuencias, al menos un monómero seleccionado entre los ésteres de ácido (met)acrílico; eventualmente, puede incluir además al menos un segundo monómero seleccionado entre el ácido acrílico y el ácido metacrílico, incluso su mezcla.

Preferiblemente, todos los monómeros que constituyen el polímero secuenciado son seleccionados entre los ésteres de ácido (met)acrílico y el ácido (met)acrílico.

Así, se seleccionan más particularmente los monómeros entre, solos o en mezcla:

- los (met)acrilatos de alquilo C_1-C_{22}, especialmente C_4-C_{20}, incluso C_6-C_{18}, o de cicloalquilo C_3-C_{12}, y especialmente el (met)acrilato de isobornilo, el (met)acrilato de isobutilo, el (met)acrilato de 2-etilhexilo, el (met)acrilato de dodecilo, el (met)acrilato de estearilo, el (met)acrilato de behenilo, el (met)acrilato de metilo y el (met)acrilato de terc-butilo;
- el ácido (met)acrílico.

Y muy particularmente entre, solos o en mezcla:

- los metacrilatos de alquilo C_1-C_4 o de cicloalquilo C_3-C_{12}, y especialmente el metacrilato de metilo, el metacrilato de isobornilo y el metacrilato de isobutilo;
- los acrilatos de terc-butilo, el acrilato de metilo, el acrilato de isobutilo y el acrilato de isobornilo;
- el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

En un modo de realización preferido, el polímero secuenciado comprende:

- una primera secuencia obtenida a partir de al menos un monómero de acrilato de fórmula CH_2=CH-$COOR_2$, en la cual R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12}, y de al menos un monómero de metacrilato de fórmula CH_2=C (CH_3)-$COOR'_2$, en la cual R'_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12};
  teniendo preferentemente dicha secuencia una Tg estrictamente superior a 20°C, y
- una segunda secuencia obtenida a partir de al menos un monómero de fórmula (I), de al menos un monómero adicional cuyo homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C y eventualmente de al menos un monómero de ácido (met)acrílico, teniendo dicha secuencia una Tg inferior o igual a 20°C.

Según este modo de realización, la primera secuencia puede ser obtenida exclusivamente a partir de dicho monómero de acrilato y de dicho monómero de metacrilato. El monómero de acrilato y el monómero de metacrilato están preferentemente en proporciones másicas comprendidas entre 30:70 y 70:30, preferentemente entre 40:50 y 50:40, especialmente del orden de 50:50. La proporción de la primera secuencia va ventajosamente del 20 al 90% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y aún mejor del 60 al 80%. La primera secuencia es preferentemente obtenida por polimerización del metacrilato de isobornilo y del acrilato de isobornilo. La primera secuencia puede además incluir ácido (met)acrílico, preferentemente ácido acrílico, acrilato de terc-butilo o un metacrilato de fórmula CH_2=$C(CH_3)$-$COOR_1$, en la cual R_1 representa un grupo alquilo no substituido, lineal o ramificado, de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo.

Según este modo de realización, la segunda secuencia es preferentemente obtenida a partir de un monómero de fórmula (I), de ácido acrílico y de un monómero cuyo homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C,

especialmente el acrilato de isobutilo.

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 citados con anterioridad. Los monómeros adicionales pueden representar de un 0,5 a un 30% en peso del peso del polímero. Preferiblemente, en este modo de realización, el polímero no contiene monómeros adicionales y está exclusivamente constituido por los monómeros antes indicados.

La masa molar media en peso (Mw) del polímero secuenciado según la invención está preferentemente comprendida entre 25.000 y 1.000.000, mejor entre 30.000 y 750.000, incluso entre 40.000 y 500.000, y preferiblemente entre 50.000 y 250.000. Se determinan las masas molares medias en peso (Mw) y en número (Mn) por cromatografía líquida por permeación de gel (solvente THF, curva de calibración establecida con patrones de poliestireno lineal, detector refractométrico y UV).

Preferentemente, el índice de polidispersidad del polímero según la invención es 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 de 2,8 a 7. El índice de polidispersidad Ip del polímero es igual a la razón entre la masa media en peso Mw y la masa media en número Mn.

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

- se puede introducir 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 pueden añadir los monómeros constitutivos de la primera secuencia, en presencia de una parte del iniciador de polimerización;
- al cabo de un tiempo T correspondiente a una tasa de conversión máxima del 90% preferentemente, se pueden introducir 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 especialmente de 3 a 6 horas), al cabo del cual se lleva la mezcla a temperatura ambiente (25°C), para obtener el polímero en solución en el solvente de polimerización.

Por solvente de polimerización, se entiende un solvente, o una mezcla de solventes, especialmente seleccionado entre el acetato de etilo, el acetato de butilo, los alcoholes C_1-C_6, tales como el isopropanol y el etanol, los alcanos alifáticos, tales como el isododecano, y sus mezclas. Preferentemente, el solvente de polimerización es una mezcla de acetato de butilo y de isopropanol o es el isododecano.

Preferentemente, el polímero secuenciado no es hidrosoluble, es decir, que no es soluble en el agua o en una mezcla de agua y de monoalcoholes 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 el 1% en peso y a temperatura ambiente (25°C).

Preferentemente, dicho polímero secuenciado, solo o en mezcla, puede estar presente a razón de un 1 a un 45% en peso en la composición según la invención, especialmente de un 2 a un 40% en peso, incluso de un 3 a un 35% en peso, con respecto al peso total de la composición.

Las composiciones cosméticas según la invención contienen, aparte de dichos polímeros, un medio fisiológicamente aceptable, especialmente cosmética o farmacéuticamente aceptable, es decir, un medio compatible con las materias queratínicas, tales como la piel de la cara o del cuerpo, los labios, el cabello, las pestañas, las cejas y las uñas.

La composición según la invención puede ventajosamente incluir una fase grasa líquida, que puede constituir un medio solvente de los polímeros según la invención y que puede contener al menos un compuesto seleccionado entre los aceites y/o solventes de origen mineral, animal, vegetal o sintético, carbonados, hidrocarbonados, fluorados y/o siliconados, volátiles o no volátiles, solos o en mezcla en la medida en que formen una mezcla homogénea y estable y sean compatibles con la utilización contemplada.

Por 'volátil', se entiende en el sentido de la invención todo compuesto susceptible de evaporarse en contacto con las materias queratínicas, o con los labios, en menos de una hora, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (1 atm.). Especialmente, este compuesto volátil tiene una presión de vapor no nula, a temperatura ambiente y presión atmosférica, especialmente de 0,13 Pa a 40.000 Pa (de 10^{-3} a 300 mm de Hg), en particular de 1,3 Pa a 13.000 Pa (de 0,01 a 100 mm de Hg) y más particularmente de 1,3 Pa a 1.300 Pa (de 0,01 a 10 mm de Hg). En contraposición, se entiende por 'no volátil' un compuesto que permanece sobre las materias queratínicas o los labios, a temperatura ambiente y presión atmosférica, al menos una hora y que tiene especialmente una presión de vapor inferior a 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).

Preferentemente, el medio fisiológicamente aceptable de la composición según la invención puede incluir, en una fase grasa líquida, al menos un aceite y/o un solvente, que puede ser seleccionado entre, solos o en mezcla:

1/ Los ésteres de los ácidos monocarboxílicos con los monoalcoholes y polialcoholes; ventajosamente, dicho éster es un benzoato de alquilo C_{12}-C_{15} o responde a la fórmula siguiente: R'_1-COO-R'_2, donde:

R'_1 representa un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 7 a 19 átomos de carbono, que tiene eventualmente uno o más dobles enlaces etilénicos, eventualmente substituido y cuya cadena hidrocarbonada puede estar interrumpida por uno o más heteroátomos seleccionados entre N y O y/o una o más funciones carbonilo, y
R'_2 representa un radical alquilo lineal o ramificado de 1 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 30 átomos de carbono y mejor de 3 a 20 átomos de carbono, que tiene eventualmente uno o más dobles enlaces etilénicos, eventualmente substituido y cuya cadena hidrocarbonada puede estar interrumpida por uno o más heteroátomos seleccionados entre N y O y/o una o más funciones carbonilo.
Por "eventualmente substituido", se entiende que R'_1 y/o R'_2 pueden llevar uno o más substituyentes seleccionados, por ejemplo, entre los grupos que tienen uno o más heteroátomos seleccionados entre O y/o N, tales como amino, amina, alcoxi o hidroxilo.

Son ejemplos de los grupos R'_1 los derivados de los ácidos grasos preferentemente superiores seleccionados dentro del grupo constituido por los ácidos acético, propiónico, butírico, caproico, caprílico, pelargónico, cáprico, undecanoico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, isoesteárico, araquídico, behénico, oleico, linolénico, linoleico, oleoesteárico, araquidónico y erúcico, y por sus mezclas. Preferentemente, R'_1 es un grupo alquilo ramificado no substituido de 4 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 10 átomos de carbono, y R_2 es un grupo alquilo ramificado no substituido de 5 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 9 a 11 átomos de carbono.

Se pueden citar, en particular, preferentemente, los ésteres C_8-C_{48}, que incorporan eventualmente en su cadena hidrocarbonada uno o más heteroátomos seleccionados entre N y O y/o una o más funciones carbonilo, y más particularmente el aceite de Purcellin (octanoato de cetoestearilo), el isononanoato de isononilo, el miristato de isopropilo, el palmitato de isopropilo, el palmitato de 2-etilhexilo, el estearato de 2-octildodecilo, el erucato de 2-octildodecilo, el isoestearato de isoestearilo, el benzoato de alcohol C_{12} a C_{15}, el laurato de hexilo, el adipato de diisopropilo y los heptanoatos, octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alcoholes o de polialcoholes, por ejemplo de alcoholes grasos, como el dioctanoato de propilenglicol, así como el N-lauroilsarcosinato de isopropilo (especialmente Eldew-205SL, de Ajinomoto), los ésteres hidroxilados, como el lactato de isoestearilo y el malato de diisoestearilo, y los ésteres del pentaeritritol, y los ésteres ramificados C_8-C_{16}, especialmente el neopentanoato de isohexilo.

2/ Los aceites vegetales hidrocarbonados con alto contenido en triglicéridos constituidos por ésteres de ácidos grasos y de glicerol, cuyos ácidos grasos pueden tener longitudes de cadena variables de C_4 a C_{24}, pudiendo estos últimos ser lineales o ramificados, saturados o insaturados; estos aceites son especialmente los aceites de germen de trigo, de maíz, de girasol, de karité, de ricino, de almendras dulces, de macadamia, de albaricoque, de soja, de colza, de algodón, de alfalfa, de amapola, de calabaza potimarrón, de sésamo, de calabaza, de aguacate, de avellana, de pepitas de uva o de casis, de onagra, de mijo, de cebada, de quinoa, de oliva, de centeno, de cártamo, de bancoulier, de pasionaria, de rosa mosqueta, de jojoba, de palma y de calofilo; o también los triglicéridos de los ácidos caprílico/cáprico, como los vendidos por la sociedad Stearinerie Dubois o los vendidos bajo las denominaciones "Miglyol 810®", "812®" y "818®" por la sociedad Dynamit Nobel.

3/ Los alcoholes, y especialmente los monoalcoholes, C_6-C_{32}, especialmente C_{12}-C_{26}, como el alcohol oleico, el alcohol linoleico, el alcohol linolénico, el alcohol isoestearílico, el 2-hexildecanol, el 2-butiloctanol, el 2-undecilpentadecanol y el octildodecanol.

4/ Los aceites hidrocarbonados, lineales o ramificados, volátiles o no, de origen sintético o mineral, que pueden ser seleccionados entre los aceites hidrocarbonados de 5 a 100 átomos de carbonos, y especialmente la vaselina, los polidecenos, los poliisobutenos hidrogenados, tales como el Parleam, el escualano, el perhidroescualeno y sus mezclas. Se pueden citar más particularmente los alcanos lineales, ramificados y/o cíclicos C_5-C_{48}, y preferiblemente los alcanos ramificados C_8-C_{16}, como los isoalcanos C_8-C_{16} de origen petrolero o no (también llamados isoparafinas), especialmente el decano, el heptano, el undecano, el dodecano, el tridecano y el ciclohexano, así como el isododecano, el isodecano, el isohexadecano, y sus mezclas.

5/ Los aceites de silicona, volátiles o no volátiles.

Como aceites de silicona volátiles, se pueden citar los aceites de siliconas lineales o cíclicos volátiles, especialmente los que tienen una viscosidad inferior a 8 centistokes y que tienen especialmente de 2 a 10 átomos de silicio, llevando estas siliconas eventualmente grupos alquilo o alcoxi de 1 a 22 átomos de carbono, y en particular el octametilciclotetrasiloxano, el decametilciclopentasiloxano, el dodecametilciclohexasiloxano, el heptametilhexiltrisiloxano, el heptametiloctiltrisiloxano, el hexametildisiloxano, el octametiltrisiloxano, el decametiltetrasiloxano, el dodecametilpentasiloxano, el metilhexildimetilsiloxano y sus mezclas.

Los aceites de silicona no volátiles utilizables según la invención pueden ser los polidimetilsiloxanos (PDMS), los polidimetilsiloxanos que llevan grupos alquilo o alcoxi, pendientes y/o en el extremo de la cadena siliconada, grupos que tienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono, las siliconas feniladas, como las feniltrimeticonas, las fenildimeticonas, los feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, las difenildimeticonas, los difenilmetildifeniltrisiloxanos y los 2-feniletiltrimetilsiloxisilicatos.

En un modo de realización preferido, los aceites volátiles, especialmente carbonados, solos o en mezcla, están presentes en la composición en una cantidad comprendida entre el 30 y el 80% en peso, especialmente entre el 35 y el 75% en peso, incluso entre el 40 y el 70% en peso, con respecto al peso total de la composición.

La fase grasa líquida puede además incluir aceites y/o solventes adicionales, que pueden ser seleccionados entre, solos o en mezcla:

- los aceites fluorados, tales como los perfluoropoliéteres, los perfluoroalcanos, como la perfluorodecalina, los perfluoroadamantanos, los monoésteres, diésteres y triésteres de perfluoroalquilfosfatos y los aceites ésteres fluorados;
- los aceites de origen animal;
- los éteres C_6 a C_{40}, especialmente C_{10}-C_{40}, y 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 ácidos grasos C_8-C_{32}, como el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido linolénico y sus mezclas;
- los aceites bifuncionales, que tienen dos funciones seleccionadas entre éster y/o amida y que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, especialmente de 8 a 28 átomos de carbono, mejor de 10 a 24 carbonos, y 4 heteroátomos seleccionados entre O y N; preferentemente, las funciones amida y éster están en la cadena;
- las cetonas líquidas a temperatura ambiente (25°C), tales como la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, la isoforona, la ciclohexanona y la acetona;
- los aldehídos líquidos a temperatura ambiente, tales como el benzaldehído y el acetaldehído.

La fase grasa líquida puede representar de un 5 a un 90% en peso de la composición, especialmente de un 10 a un 75% en peso, en particular de un 15 a un 60% en peso, incluso de un 25 a un 55% en peso, del peso total de la composición.

La composición según la invención puede igualmente incluir uno o más solventes orgánicos fisiológicamente aceptables.

Estos solventes pueden estar generalmente presentes en un contenido del 0,1 al 90%, preferentemente del 0,5 al 85%, preferentemente aún del 10 al 80% en peso, con respecto al peso total de la composición, y mejor del 30 al 50%.

Se pueden citar especialmente, aparte de los solventes orgánicos hidrofílicos citados anteriormente, las cetonas líquidas a temperatura ambiente, tales como la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, la isoforona, la ciclohexanona y la 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 (que tienen 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 25°C, tales como el éter dietílico, el éter dimetílico o el éter diclorodietílico; los alcanos líquidos a 25°C, tales como el decano, el heptano, el dodecano, el isododecano y el ciclohexano; los compuestos cíclicos aromáticos líquidos a 25°C, tales como el tolueno y el xileno; y los aldehídos líquidos a 25°C, tales como el benzaldehído, el acetaldehído y sus mezclas.

La composición puede igualmente contener cuerpos grasos sólidos a temperatura ambiente, tales como las ceras, los cuerpos grasos pastosos, las gomas y sus mezclas. Pueden ser de origen animal, vegetal, mineral o sintético.

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 25°C y que

puede ir hasta 120°C. Llevando la cera al estado líquido (fusión), es posible hacerla miscible en los aceites eventualmente presentes y formar una mezcla microscópicamente homogénea, pero, llevando la temperatura de la mezcla a la temperatura ambiente, se obtiene una recristalización de la cera en los aceites de la mezcla. El punto de fusión de la cera puede ser medido con ayuda de 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 un punto de fusión superior a 30°C y mejor superior a 45°C. Como cera utilizable en la composición de la invención, se pueden citar la cera de abejas, la cera de Carnauba o de Candelilla, la parafina, las ceras microcristalinas, la ceresina o la ozocerita, y las ceras sintéticas, como las ceras de polietileno o de Fischer Tropsch y las ceras de siliconas, como las alquil- o alcoxidimeticonas de 16 a 45 átomos de carbono.

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

Por cuerpo graso pastoso, se entiende un producto viscoso que contiene una fracción líquida y una fracción sólida. Se entiende especialmente cuerpos grasos que tienen un punto de fusión de 20 a 55°C y/o una viscosidad a 40°C de 0,1 a 40 Pa.s (de 1 a 400 poises), medida en el Contraves TV o el Rheomat 80. El experto en la técnica puede seleccionar el móvil que permita medir la viscosidad, entre los móviles MS-r3 y MS-r4, en base a sus conocimientos generales, para poder realizar la medición de la viscosidad del compuesto pastoso estudiado. Los valores de punto de fusión corresponden, según la invención, al pico de fusión medido por el método "Differential Scanning Calorimetry" con una subida de temperatura de 5 ó 10 °C/min. Preferentemente, estos cuerpos grasos son compuestos hidrocarbonados (que contienen principalmente átomos de carbono y de hidrógeno y eventualmente grupos éster), eventualmente de tipo polimérico; pueden igualmente ser seleccionados entre los compuestos siliconados y/o fluorados; pueden también presentarse en forma de una mezcla de compuestos hidrocarbonados y/o siliconados y/o fluorados. En el caso de una mezcla de diferentes cuerpos grasos pastosos, se utilizan preferentemente los compuestos pastosos hidrocarbonados en proporción mayoritaria. Entre los compuestos pastosos susceptibles de ser utilizados en la composición según la invención, se pueden citar las lanolinas y los derivados de lanolina, como las lanolinas acetiladas o las lanolinas oxipropilenadas o el lanolato de isopropilo; ésteres de ácidos o de alcoholes grasos, especialmente los que tienen de 20 a 65 átomos de carbono, como el citrato de triisoestearilo o de cetilo, el propionato de araquidilo y el polilaurato de vinilo; los ésteres del colesterol, como los triglicéridos de origen vegetal, tales como los aceites vegetales hidrogenados, los poliésteres viscosos, como el ácido poli(12- hidroxiesteárico) y sus mezclas. Como triglicéridos de origen vegetal, se pueden utilizar los derivados de aceite de ricino hidrogenado. Se pueden citar también los cuerpos grasos pastosos siliconados, tales como los polidimetilsiloxanos (PDMS) que tienen cadenas pendientes del tipo alquilo o alcoxi de 8 a 24 átomos de carbono, como las estearildimeticonas.

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

La composición puede también incluir un medio hidrofílico consistente en agua o una mezcla de agua y de uno o más solventes orgánicos hidrofílicos, 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; los polioles, como la glicerina, la diglicerina, el propilenglicol, el sorbitol o el pentilenglicol; los polietilenglicoles; o también éteres C_2 y aldehídos C_2-C_4 hidrofílicos. El agua o la mezcla de agua y de solventes orgánicos hidrofílicos puede estar presente en la composición según la invención en un contenido del 10 al 80% en peso con respecto al peso total de la composición. La composición puede igualmente ser anhidra.

La composición según la invención puede también incluir una o más materias colorantes seleccionadas entre los compuestos pulverulentos, como los pigmentos, las cargas, los nácares y las lentejuelas, y/o los colorantes liposolubles o hidrosolubles.

Las materias colorantes, especialmente pulverulentas, 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 0,1 al 40% en peso, incluso del 1 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 ciertos moluscos en su concha, o bien sintetizadas.

Los pigmentos pueden ser blancos o de color, minerales y/u orgánicos, interferenciales o no. Se pueden citar, entre los pigmentos minerales, el dióxido de titanio, eventualmente tratado en superficie, y los óxidos de zirconio o de cerio, así como los óxidos de hierro o de cromo, el violeta de manganeso, el azul ultramar, el hidrato de cromo y el

azul férrico. 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.

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

Las cargas pueden ser minerales u orgánicas, lamelares o esféricas. Se pueden citar el talco, la mica, la sílice, el caolín, los polvos de nailon y de polietileno o de poli-β-alanina y de polietileno, el teflón, la lauroillisina, el almidón, el nitruro de boro, los polvos de polímeros de tetrafluoroetileno, las microesferas huecas, tales como el Expancel (Nobel Industrie), el Politrap (Dow Corning) y las microperlas de resina de silicona (Tospearls de Toshiba, por ejemplo), el carbonato de calcio precipitado, el carbonato y el hidrocarbonato de magnesio, el hidroxiapatito, las microesferas de sílice huecas (SILICA BEADS de MAPRECOS), las microcápsulas de vidrio o de cerámica y los jabones metálicos derivados de ácidos orgánicos carboxílicos de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo el estearato de zinc, de magnesio o de litio, el laurato de zinc o el miristato de magnesio.

Los colorantes liposolubles son, por ejemplo, el rojo Sudán, el DC Red 17, el DC Green 6, el β-caroteno, el aceite de soja, el marrón Sudán, el DC Yellow, 11, el DC Violet 2, el DC Orange 5 o el amarillo quinoleína. Pueden representar de un 0,01 a un 20% del peso de la composición y mejor de un 0,1 a un 6%.

Los colorantes hidrosolubles son, por ejemplo, el jugo de remolacha o el azul de metileno y pueden representar de un 0,01 a un 6% del peso total de la composición.

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 0,02% al 30% en peso. Por cargas, hay que entender partículas incoloras o blancas, minerales o de síntesis, lamelares o no lamelares, destinadas a dar cuerpo o rigidez a la composición y/o suavidad, matidez y uniformidad al maquillaje. Las cargas pueden ser minerales u orgánicas y de cualquier forma, plaquetarias, esféricas u oblongas. Se pueden citar el talco, la mica, la sílice, el caolín, los polvos de poliamida (Nylon®), de poli-β-alanina y de polietileno, los polvos de polímeros de tetrafluoroetileno (Teflón®), la lauroillisina, el almidón, el nitruro de boro, las microesferas huecas poliméricas, tales como las de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo, como el Expancel® (Nobel Industrie), o de copolímeros de ácido acrílico (Polytrap® de la sociedad Dow Corning), y las microperlas de resina de silicona (Tospearls® de Toshiba, por ejemplo), las partículas de poliorganosiloxanos elastoméricos, el carbonato de calcio precipitado, el carbonate y el hidrocarbonato de magnesio, el hidroxiapatito, las microesferas de sílice huecas (Silica Beads® de Maprecos), las microcápsulas de vidrio o de cerámica y los jabones metálicos derivados de ácidos orgánicos carboxílicos de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo el estearato de zinc, de magnesio o de litio, el laurato de zinc o el miristato de magnesio.

La composición puede incluir además 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 susceptibles de ser utilizados 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, en particular los polímeros acrílicos, los poliuretanos, los poliésteres, las poliamidas, las poliureas y los polímeros celulósicos, como la nitrocelulosa.

La composición según la invención puede igualmente contener ingredientes habitualmente utilizados en cosmética, tales como las vitaminas, los espesantes, los gelificantes, los oligoelementos, los suavizantes, los secuestrantes, los perfumes, los agentes alcalinizantes o acidificantes, los conservantes, los filtros solares, los tensioactivos, los antioxidantes, los agentes anticaída del cabello, los agentes anticaspa, los agentes propulsores, las ceramidas, los agentes auxiliares de formación de película o sus mezclas.

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

La composición según la invención puede presentarse en forma de una suspensión; una dispersión, especialmente de aceite en agua gracias a vesículas; una solución acuosa u oleosa eventualmente espesada, incluso gelificada; una emulsión de aceite en agua, de agua en aceite o múltiple; un gel o una espuma; un gel oleoso o emulsionado; una dispersión de vesículas especialmente lipídicas; una loción bifásica o multifásica; un spray; un polvo libre, compactado o vaciado; o una pasta anhidra. Esta composición puede tener el aspecto de una loción, de una crema, de una pomada, de una pasta flexible, de un ungüento, de una espuma, de un sólido vaciado o moldeado, y

especialmente en barra o en copela, o también de sólido compactado.

El experto en la técnica podrá escoger 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 cosmética según la invención puede presentarse en forma de un producto de cuidado y/o de maquillaje de la piel del cuerpo o de la cara, de los labios, de las uñas, de las pestañas, de las cejas y/o del cabello, de un producto solar o autobronceador o de un producto capilar para el cuidado, el tratamiento, el modelado, el maquillaje o la coloración del cabello.

Puede así presentarse en forma de una composición de maquillaje, especialmente un producto para la tez, tal como una base de maquillaje, un colorete o una sombra de ojos; un producto para los labios, tal como un rojo de labios, un brillo o un cuidado de los labios; un producto corrector de ojeras; un colorete, un rímel o un perfilador de ojos; un producto de maquillaje de las cejas, un lápiz de labios o de ojos; un producto para las uñas, tal como un esmalte de uñas o un cuidado de las uñas; un producto de maquillaje del cuerpo; o un producto de maquillaje del cabello (mascarilla o laca para cabello). Puede igualmente presentarse en forma de una composición de protección o de cuidado de la piel de la cara, del cuello, de las manos o del cuerpo, especialmente una composición antiarrugas o una composición hidratante o tratante, o de una composición solar o de bronceado artificial (autobronceadora).

Puede también presentarse en forma de un producto capilar, especialmente para la coloración, el mantenimiento del peinado, el modelado del cabello y el cuidado, el tratamiento o la limpieza del cabello, tal como champús, suavizantes, geles, lociones de marcado, lociones para el secado a mano o composiciones de fijación y de peinado, tales como las lacas o los sprays.

Preferentemente, la composición cosmética según la invención se presenta en forma de un producto de maquillaje, especialmente de un rojo de labios, de un “gloss” (brillo de labios), de un rímel, de un esmalte de uñas, de una base de maquillaje o de un producto de cuidado, tal como una crema de día para la cara o un producto solar.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de tratamiento cosmético, especialmente de maquillaje o de cuidado, de las materias queratínicas, tales como la piel del cuerpo o de la cara, los labios, las uñas, el cabello, las cejas y/o las pestañas, consistente en la aplicación sobre dichas materias de una composición cosmética tal como se ha definido anteriormente.

Este procedimiento permite especialmente el maquillaje de la piel, de las pestañas, de las uñas, del cabello y/o de los labios.

La invención es ilustrada con más detalle en los ejemplos siguientes.

Brillo medido con el brillancímetro sobre un depósito seco de polímero

Se puede medir el brillo con un brillancímetro convencionalmente mediante el método siguiente. Sobre una cartulina de contraste de marca LENETA y de referencia FORM 1A PENOPAC, se extiende una capa de 50 μm de espesor del polímero que se ha de estudiar, en solución al 50% en isododecano, con ayuda de un extensor. La capa recubre al menos el fondo negro de la cartulina. Se deja secar el depósito durante 24 horas a una temperatura de 25°C y se procede luego a la medición del brillo a 20° sobre el fondo negro con un brillancímetro de marca DR LANGE, REF03. Se procede igualmente a la medición del brillo a 60° como antes.

Persistencia frente al aceite de oliva por medición del aspecto pegajoso

Se determina con una gota de aceite de oliva puesta sobre una película de polímero seco.

Se prepara una película de polímero a partir de una solución al 20% en peso de polímero secuenciado en isododecano; se extienden 0,5 ml sobre una placa de vidrio de 2,5 x 7,5 cm y se deja secar a temperatura ambiente (25°C) durante 24 horas.

Se extiende a continuación 1 ml de aceite de oliva sobre la película.

Después del tiempo deseado (2 horas), se seca el exceso de aceite de la película y se evalúa el aspecto pegajoso al tacto.

Se da una nota + cuando la pegajosidad es perceptible tras una presión corta (aproximadamente 1 segundo) con el dedo.

Se da una nota – cuando no se detecta ninguna pegajosidad tras una presión corta con el dedo.

La pegajosidad traduce la sensibilidad del polímero al aceite de oliva. Cuanto mayor es, más sensible es el polímero al aceite y, por lo tanto, más fácilmente se alterará el depósito, por ejemplo durante las comidas (en presencia de aceite alimentario) o por el sebo. Resulta de ello una peor persistencia del polímero sobre la piel. También resulta de ello una disminución del confort: cuanto más pegajosa es la película, más incómoda de llevar es la composición.

Determinación del carácter quebradizo

Se extiende sobre una cartulina de contraste de marca LENETA y de referencia FORM 1A PENOPAC, una capa de 50 μm de espesor de polímero en solución al 50% en isododecano con ayuda de un extensor. La capa recubre al menos el fondo negro de la cartulina. Se deja secar el depósito durante 24 horas a una temperatura de 25°C. Se curva la cartulina y se observa la formación de fisuras.

Una nota +++ significa que la película es muy quebradiza, los trozos se desprenden de la cartulina y la película se rompe incluso sin curvar la cartulina.

Una nota + significa que la película es poco quebradiza, aparecen algunas fisuras y la película permanece cohesiva.

Método de medición de la viscosidad de los polímeros

Se mide la viscosidad a 25°C del polímero secuenciado con un viscosímetro cilíndrico de tipo BROOKFIELD DV-I+.

Procedimiento de síntesis general de los polímeros

1/ Síntesis del poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de isobutilo/ácido acrílico) comparativo

Se introducen 300 g de isododecano en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora. Se añaden, a 90°C y en 1 hora, 105 g de metacrilato de isobornilo, 105 g de acrilato de isobornilo y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox®141 de Akzo Nobel). Se mantiene la mezcla durante 1h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 30 minutos, 75 g de acrilato de isobutilo, 15 g de ácido acrílico y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano. Se mantiene la mezcla durante 3 horas a 90°C y se enfría después el conjunto.

Se obtiene una solución al 50% de materia seca de polímero en isododecano. El polímero comprende una primera secuencia de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo) que tiene una Tg de 128°C, una segunda secuencia de poli(acrilato de isobutilo/ácido acrílico) que tiene una Tg de -9°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de isobutilo/ácido acrílico. Se trata de Tg teóricas calculadas por la ley de FOX.

La solución al 50% en peso de polímero en isododecano tiene una viscosidad de 30.000 cps a 25°C.

2/ Síntesis de los polímeros según la invención

Las cantidades de monómeros están adaptadas para las síntesis de los polímeros según la invención, que se llevan a cabo según el modo operativo anterior.

Ejemplos 1 a 6

Según el modo operativo general antes descrito, se preparan los polímeros siguientes (% en peso):

	Secuencia de Tg > 20°C		Secuencia de Tg ≤ 20°C			
	Acrilato de isobornilo	Metacrilato de isobornilo	Acrilato de isobutilo	Ácido acrílico	MPEG 350*	MPEG 550**
Comparativo	35	35	25	5		
Ejemplo 1	35	35	20	5	5	
Ejemplo 2	35	35	20		10	

Ejemplo 3	35	35	15	5	10	
Ejemplo 4	35	35	20	5		5
Ejemplo 5	35	35	10	5		15
Ejemplo 6	35	35		5		25

* MPEG 350: metacrilato de metoxipolietilenglicol de masa molar 350 g/mol (Bisomer MPEG 350 de Cognis).

** MPEG 550: metacrilato de metoxipolietilenglicol de masa molar 550 g/mol (Bisomer MPEG 550 de Cognis).

Ejemplo 7

Se determinan el brillo y el carácter pegajoso, así como el quebradizo, de los polímeros anteriores en comparación con el polímero comparativo.

	Comparativo	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Viscosidad (25ºC) de la solución	30.000 cps	7.400 cps	7.800 cps	3.750 cps
Aspecto de la película	Brillante	Brillante	Brillante	Brillante
Brillo	20º = 79,6 60º = 88,7	20º = 75,5 60º = 88,4	20º = 72,4 60º = 87	20º = 75,7 60º = 88,3
Pegajosidad (sensibilidad al aceite de oliva)	2 horas: +	2 horas: -	2 horas: -	2 horas: -
Quebramiento	+++	++	+	++

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Viscosidad (25ºC) de la solución	15.600 cps	3.580 cps	3.100 cps
Aspecto de la película	Brillante	Brillante	Brillante
Brillo	20º = 77,3 60º = 89,1	20º = 80,5 60º = 89,7	20º = 71,2 60º = 88,6
Pegajosidad (sensibilidad al aceite de oliva)	2 horas: -	2 horas: -	2 horas: -
Quebramiento	++	++	++

Se constata, pues, que las películas según la invención son menos pegajosas y menos quebradizas que las películas obtenidas con el polímero comparativo.

Por otra parte, la presencia de MPEG permite obtener polímeros cuya viscosidad es más baja en comparación con los polímeros de la técnica anterior; esto puede facilitar la preparación de estos polímeros, especialmente la facilidad de manipulación y de incorporación en una composición.

Ejemplo 8

A partir de una solución al 50% en isododecano, se prepara sobre cartulina Leneta una película con un espesor de 50 μm (espesor 'húmedo', es decir, de la solución tal como se deposita). Se extiende una gota de agua sobre cada

película y se deja en contacto durante 24 horas. Después de secar la gota de agua, se evalúa al tacto la superficie en contacto.

Para las películas obtenidas con las soluciones de polímeros según la invención, la superficie es deslizante y flexible (no quebradiza).

Para las películas obtenidas con la solución de polímero comparativo, la superficie es quebradiza y no deslizante.

Ejemplo 9: Composición de rímel

Se prepara un rímel que tiene la composición siguiente:

Ceras (abeja, parafina, carnauba)		17 g	
Hectorita modificada (Bentone® 38V)		5,3 g	
Carbonato de propileno		1,7 g	
Pigmentos		5 g	
Solución de polímero del ejemplo 1		20 g	(o sea, 10 g de MS*)
Isododecano	csp	100 g	

*MS: materia seca

Se juzga que el rímel, tras su aplicación sobre las pestañas, es muy satisfactorio.

Se prepara de manera similar un rímel con los polímeros de los ejemplos 2 a 6.

Ejemplo 10: Barra de rojo de labios

Se prepara la composición de rojo de labios siguiente (% en peso):

Cera de polietileno		15%	
Solución de polímero del ejemplo 1		20%	(o sea, 10% de MS)
Poliisobuteno hidrogenado (Parleam de Nippon Oil Fats)		26%	
Pigmentos		8,6%	
Isododecano	csp	100%	

La composición obtenida tras su aplicación sobre los labios presenta buenas propiedades cosméticas.

Se prepara de manera similar una barra de rojo de labios con los polímeros de los ejemplos 2 a 6.

Ejemplo 11: Base de maquillaje

Se prepara una base de maquillaje que contiene los compuestos siguientes:

Fase A	Cetildimeticona copoliol (ABIL EM 90 de la sociedad GOLDSCHMIDT)		3 g	
	Succinato de isoestearildiglicerilo (IMWITOR 780K de la sociedad CONDEA)		0,6 g	
	Isododecano		18,5 g	
	Pigmentos		10 g	
	Solución de polímero del ejemplo 1		16 g	(o sea, 8 g de MS)
	Polvo de poliamida (NYLON-12)		8 g	
Fase B	Agua	csp	100 g	
	Sulfato de magnesio		0,7 g	
	Conservante		cs	
Fase C	Agua		2 g	
	Conservante		cs	

La composición obtenida presenta buenas propiedades cosméticas.

Se prepara de manera similar una base de maquillaje con los polímeros de los ejemplos 2 a 6.

Ejemplo 12: Polvo compacto

Se prepara un polvo compactado que tiene la composición siguiente:

Composición A:

- Talco		30 g
- Oxicloruro de bismuto		10 g
- Estearato de zinc		4 g
- Polvo de nailon		20 g
- Solución del polímero del ejemplo 1		5 g (o sea, 2,5 g de MS)

Composición B:

- Óxidos de hierro		2 g
- Aceite de vaselina		6 g

Se obtiene el polvo de la forma siguiente: se tritura la composición A en una trituradora de tipo KENWOOD durante aproximadamente 5 minutos baja agitación débil, se añade la composición B y se tritura el conjunto durante aproximadamente 2 minutos a la misma velocidad y luego durante 3 minutos a una velocidad más rápida. Se tamiza entonces la preparación sobre un tamiz de 0,16 mm y se compacta después esta mezcla en copelas.

Se obtiene un polvo compactado que presenta buenas propiedades cosméticas.

Se prepara de manera similar un polvo con los polímeros de los ejemplos 2 a 6.

Ejemplo 13: Gel para la cara

Se prepara la composición siguiente:

- Vaselina (cera)		5 g
- Hectorita modificada (arcilla)		0,15 g
- Ozocerita (cera)		5 g
- Septaoleato de sorbitán oxietilenado (40 OE)		5 g
- Solución del polímero del ejemplo 1		50 g (o sea, 25 g de MS)
- Palmitato de isopropilo	csp	100 g

Se obtiene un gel que tiene buenas propiedades cosméticas.

Se prepara de manera similar un gel para la cara con los polímeros de los ejemplos 2 a 6.

Ejemplo 14: Aceite de cuidado

Se prepara la composición siguiente:

- Solución del polímero del ejemplo 1		50 g (o sea, 25 g de MS)
- Aceite de soja		15 g
- Aceite de jojoba	csp	100 g

Se obtiene un aceite de cuidado que puede ser aplicado sobre el cuerpo o la cara.

Se prepara de manera similar un aceite de cuidado con los polímeros de los ejemplos 2 a 6.

Ejemplo 15: Brillo para los labios

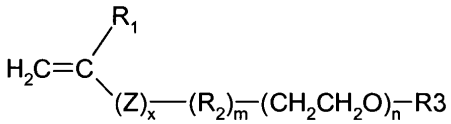
Se prepara un brillo que tiene la composición siguiente:

- Polibuteno		34%
- Isononanoato de isononilo		4%
- Octildodecanol		10%
- Sílice (Aerosil R972)		5%
- Solución del polímero del ejemplo 1		28% (o sea, 14% de MS)
- Trimelitato de tridecilo	csp	100%

Se prepara de manera similar un brillo con los polímeros de los ejemplos 2 a 6.

REIVINDICACIONES

1. Polímero secuenciado que comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia, incompatibles entre sí, en el cual una de las secuencias presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) inferior o igual a 20°C y contiene de un 0,5 a un 100% en peso, con respecto al peso de dicha secuencia, de al menos un monómero de fórmula (I):



(I)

en la cual:

- R_1 es un átomo de hidrógeno o un radical metilo;
- Z es un grupo divalente seleccionado entre -COO-, -CONH-, -$CONCH_3$-, -OCO-, - O-, -SO_2- -CO-O-CO- o -CO-CH_2-CO-;
- x es 0 ó 1;
- R_2 es un radical divalente carbonado, saturado o insaturado, eventualmente aromático, lineal, ramificado o cíclico, de 1 a 30 átomos de carbono, que puede tener de 1 a 18 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P;
- m es 0 ó 1;
- n es un número entero comprendido entre 3 y 300 inclusive;
- R_3 es un átomo de hidrógeno o un radical carbonado, saturado o insaturado, eventualmente aromático, lineal, ramificado o cíclico, de 1 a 30 átomos de carbono, que puede tener de 1 a 20 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P.

2. Polímero según la reivindicación 1, donde dichas primera y segunda secuencias están unidas 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.

3. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos una secuencia que tiene una Tg estrictamente superior a 20°C.

4. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, donde, en la fórmula (I):

- x = 1 y Z representa COO o CONH; y/o
- R_2 representa un radical alquileno de 1 a 20 átomos de carbono; un radical fenileno -C_6H_4- (orto, meta o para) eventualmente substituido por un radical alquilo C_1-C_{12} que tiene eventualmente de 1 a 18 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P; o un radical bencileno -C_6H_4-CH_2- eventualmente substituido un radical alquilo C_1-C_{12} que tiene eventualmente de 1 a 18 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P; y/o
- n está comprendido entre 5 y 200 inclusive, y/o
- R_3 es un átomo de hidrógeno; un radical fenilo eventualmente substituido por un radical alquilo C_1-C_{12} que tiene eventualmente de 1 a 20 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P; un radical alquilo C_1-C_{30}, especialmente C_1-C_{22}, incluso C_2-C_{16}, que tiene eventualmente de 1 a 18 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P; o un radical cicloalquilo C_3-C_{12}, especialmente C_4-C_8, incluso C_5-C_6, que tiene eventualmente de 1 a 18 heteroátomos seleccionados entre O, N, S, F, Si y P.

5. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, donde los monómeros de fórmula (I) son tales que:

- x=1 y Z representa COO, y
- m=0, y
- n= 6 a 120 inclusive, y
- R_3 es seleccionado entre un átomo de hidrógeno, un radical fenilo eventualmente substituido por un radical alquilo C_1-C_{12}, o un radical alquilo C_1-C_{30}, especialmente C_1-C_{22}, incluso C_2-C_{16}.

6. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, donde el monómero de fórmula (I) es seleccionado entre:

- el (met)acrilato de poli(etilenglicol), donde R_1 es H o metilo; Z es COO, x = 1, m = 0 y R_3 = H;
- el (met)acrilato de metilpoli(etilenglicol), también llamado (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol), donde R_1 es H o metilo, Z es COO, x = 1, m = 0 y R_3 = metilo;

- los (met)acrilatos de alquilpoli(etilenglicol), donde R_1 es H o metilo, Z es COO, x = 1, m = 0 y R_3 = alquilo;
- el (met)acrilato de fenilpoli(etilenglicol), también llamado (met)acrilato de poli(etilenglicol) fenil éter, donde R_1 es H o metilo, Z es COO, x = 1, m = 0 y R_3 = fenilo.

7. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, donde el monómero de fórmula (I) o la mezcla de tales monómeros representa de un 0,7 a un 95% en peso, especialmente de un 1 a un 90% en peso, incluso de un 5 a un 87% en peso y aún mejor de un 10 a un 85% en peso, del peso total de monómeros que sirven para formar la secuencia de Tg inferior o igual a 20°C.

8. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, que presenta una masa molar media en peso (Mw) comprendida entre 25.000 y 1.000.000, mejor entre 30.000 y 750.000, incluso entre 40.000 y 500.000, y preferiblemente entre 50.000 y 250.000.

9. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, que presenta un índice de polidispersidad 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 de 2,8 a 7.

10. Composición cosmética que contiene, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un polímero secuenciado tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Composición según la reivindicación 10, en la cual el polímero secuenciado, solo o en mezcla, está presente a razón de un 1 a un 45% en peso en la composición según la invención, especialmente de un 2 a un 40% en peso, incluso de un 3 a un 35% en peso, con respecto al peso total de la composición.

12. Composición según una de las reivindicaciones 10 a 11, en la cual el medio cosméticamente aceptable incluye al menos un ingrediente seleccionado entre: los aceites y/o solventes de origen mineral, animal, vegetal o sintético, carbonados, hidrocarbonados, fluorados y/o siliconados, volátiles o no volátiles; los cuerpos grasos sólidos a temperatura ambiente, tales como las ceras, los cuerpos grasos pastosos y las gomas; agua; solventes orgánicos hidrofílicos; las materias colorantes; los polímeros; las vitaminas; los espesantes; los gelificantes; los oligoelementos; los suavizantes; los secuestrantes; los perfumes; los agentes alcalinizantes o acidificantes; los conservantes; los filtros solares; los tensioactivos; los antioxidantes; los agentes anticaída del cabello; los agentes anticaspa; los agentes propulsores; las ceramidas; los agentes auxiliares de formación de película; o sus mezclas.

13. Composición según una de las reivindicaciones 10 a 12, que se presenta en forma de un producto de cuidado y/o de maquillaje de la piel del cuerpo o de la cara, de los labios, de las uñas, de las pestañas, de las cejas y/o del cabello, de un producto solar o autobronceador o de un producto capilar para el cuidado, el tratamiento, el modelado, el maquillaje o la coloración del cabello.

14. Composición según una de las reivindicaciones 10 a 13, que se presenta en forma de un producto de maquillaje, especialmente de un rojo de labios, de un gloss (brillo de labios), de un rímel, de un esmalte de uñas, de una base de maquillaje o de un producto de cuidado, tal como una crema de cuidado para la cara o un producto solar.

15. Procedimiento de tratamiento cosmético de las materias queratínicas, consistente en la aplicación sobre dichas materias de una composición cosmética tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 10 a 14.