

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 387**

51 Int. Cl.:

**A61K 8/81** (2006.01)  
**A61K 8/90** (2006.01)  
**A61Q 1/06** (2006.01)  
**A61K 8/37** (2006.01)  
**A61Q 1/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2010 E 10163820 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2353584**

54 Título: **Composición cosmética que comprende un polímero secuenciado y un aceite éster no volátil**

30 Prioridad:

**19.06.2009 FR 0954170**  
**02.06.2009 FR 0953625**  
**01.06.2009 FR 0902617**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.12.2017**

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)**  
**14, rue Royale**  
**75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**ILEKTI, PHILIPPE;**  
**FARCET, CÉLINE y**  
**SCHVENT, ALEXANDRA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 645 387 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 cosmética que comprende un polímero secuenciado y un aceite éster no volátil

5 La presente invención tiene por objeto una composición cosmética para el maquillaje y/o el cuidado de las materias queratínicas, en particular los labios y la piel.

En el ámbito de la presente invención, el término "materias queratínicas" comprende la piel, los labios, las uñas, el

10 Tales composiciones de maquillaje y/o de cuidado de la piel y/o de los labios contienen clásicamente un polímero filmógeno conocido por mejorar la persistencia de estas composiciones sobre las materias queratínicas y en particular, cuando se trata de una barra de labios, la persistencia de dicha barra de labios sobre los labios.

15 Sin embargo, tales polímeros filmógenos se difunden generalmente en unos aceites volátiles (pudiendo estos por ejemplo utilizarse como disolvente de polimerización del polímero filmógeno) que pueden presentar unas sensaciones de incomodidad en la aplicación y dañar el brillo de la deposición de la barra de labios. Además, la presencia de este aceite volátil implica unas limitaciones en términos de procedimiento de preparación, en particular para la preparación de barra de labios que comprende unos cuerpos grasos sólidos tales como ceras que tienen un

20 punto de fusión elevado, para los cuales es necesario calentar, a una temperatura generalmente superior a la del punto de inflamación del aceite volátil.

Por otra parte, estas composiciones que contienen un aceite volátil se deben envasar en un "packaging" (embalaje) a fin de preservar cualquier evaporación del disolvente (es decir del aceite volátil) de la composición durante el

25 almacenamiento. Esta restricción del packaging representa un coste suplementario.

Se conoce por los documentos EP 1 411 069, EP 1 882 709 y EP 1 884 229, unas composiciones cosméticas que contienen unos polímeros secuenciados transportados en un aceite volátil cuyo punto de inflamación es inferior a

30 80°C (como por ejemplo el isododecano).

Estos polímeros secuenciados se sintetizan en particular en presencia de isododecano. Ahora bien, el polímero secuenciado, transportado en un aceite volátil, cuyo punto de inflamación es inferior a 80°C, tal como el isododecano, se puede formular sólo con aditivos cosméticos que no necesitan etapa de calentamiento a una

35 temperatura superior a la del punto de inflamación de dicho aceite volátil.

Así, por ejemplo, no se podrá realizar la introducción de un cuerpo graso sólido, tal como una cera o un cuerpo graso pastoso, que presenta un punto de inflamación superior a dicho punto de inflamación de dicho aceite volátil; en efecto, sería necesario calentar la mezcla de polímero, el aceite volátil, y el cuerpo graso sólido a una

40 temperatura superior al punto de inflamación de dicho disolvente volátil.

Además, la presencia de una cantidad elevada de aceite volátil, cuyo punto de inflamación es inferior a 80°C es perjudicial para la obtención de buenas propiedades cosméticas de una composición cosmética a aplicar sobre los labios o la piel. En efecto, un contenido elevado (es decir superior al 10%) de aceite volátil, genera una sensación de sequedad y de tirantez sobre los labios o la piel (sensación de incomodidad) así como una disminución del brillo del

45 depósito formado después de la aplicación de la composición sobre los labios o la piel.

Existe por lo tanto la necesidad de disponer de una composición cosmética que contenga un polímero filmógeno secuenciado que permita obtener un depósito sobre los labios o la piel que presente buenas propiedades de brillo y

50 comodidad.

Los inventores han descubierto que tal composición se podía obtener asociando el polímero filmógeno secuenciado con aceites ésteres no volátiles particulares.

Tal composición aplicada sobre las materias queratínicas, en particular la piel o los labios, permite obtener un

55 depósito (en particular de maquillaje) que presenta buenas propiedades de comodidad (ausencia de sensación de tirantez, de sequedad) y de brillo.

Esta composición permite también obtener un maquillaje de las materias queratínicas (piel y labios en particular) que presenta una buena persistencia del color (durante al menos 6h).

60

Se conoce de la solicitud EP 1 184 028 formular unas composiciones cosméticas que comprenden al menos un compuesto siliconado no volátil, al menos un aceite hidrocarbonado no volátil y una fase particular inerte a fin de proporcionar unas composiciones brillantes y sin transferencia. Sin embargo, este documento no utiliza un polímero filmógeno tal como en la presente invención.

65

Así, según un primer aspecto, la presente invención tiene por objeto una composición cosmética para el maquillaje

y/o el cuidado de las materias queratínicas, y en particular de los labios o de la piel, que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos:

5 a) un copolímero etilénico secuenciado, que contiene al menos una primera secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) superior o igual a  $40^\circ\text{C}$  y que procede en su totalidad o en parte de uno o varios primeros monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a  $40^\circ\text{C}$ , siendo dicha primera secuencia obtenida a partir:

10 - de al menos un monómero metacrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ , en la que  $\text{R}'_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ , y

- de al menos un monómero acrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ , en la que  $\text{R}_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ ,

15 y al menos una segunda secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a  $20^\circ\text{C}$  y procediendo en su totalidad o en parte de uno o varios segundos monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a  $20^\circ\text{C}$ , y de un monómero adicional seleccionado entre el ácido acrílico;

20 estando dicha primera secuencia y dicha segunda secuencia unidas entre sí por un segmento intermedio estadístico que comprende al menos uno de dichos primeros monómeros constitutivos de la primera secuencia y al menos uno de dichos segundos monómeros constitutivos de la segunda secuencia, y teniendo dicho copolímero secuenciado un índice de polidispersidad  $I$  superior a 2, y

25 b) un aceite éster hidrocarbonado no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/mol;

30 comprendiendo dicha composición menos del 10% en peso de aceites volátiles, cuyo punto de inflamación es inferior o igual a  $80^\circ\text{C}$  (tales como el isododecano), o mejor menos del 5% con respecto al peso total de la composición o que también está libre de aceites volátiles cuyo punto de ignición es inferior o igual a  $80^\circ\text{C}$ .

35 La invención tiene también por objeto, según otro aspecto, un procedimiento cosmético de maquillaje de las materias queratínicas que comprende la aplicación sobre dichas materias queratínicas, y en particular los labios, de una composición tal como se ha definido anteriormente.

40 La invención tiene finalmente por objeto la utilización de un copolímero secuenciado tal como se ha descrito anteriormente, asociado a al menos un aceite éster hidrocarbonado no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/mol, en una composición que comprende menos del 10%, o mejor menos del 5%, o que también no tiene aceites volátiles, cuyo punto de inflamación es inferior o igual a  $80^\circ\text{C}$  (tal como el isododecano), siendo la composición destinada a procurar un depósito sobre las materias queratínicas, en particular los labios, que presentan unas propiedades de comodidad, de brillo, y ventajosamente de persistencia del brillo, dotada de una persistencia larga.

45 La utilización de esta asociación tiene como ventaja procurar una película de una cosmeticidad incrementada.

En el ámbito de la presente invención, el término "materias queratínicas" comprende la piel, los labios, las uñas, el cabello, las pestañas y las cejas.

50 Según un primer modo de realización, la composición según la invención es líquida.

Según un segundo modo de realización, la composición según la invención es sólida.

55 Los términos "sólido" y "líquido" caracterizan el estado de la composición a temperatura ambiente y a presión atmosférica (760 mm de Hg).

Protocolo de medición de la dureza:

La medición se realiza según el protocolo siguiente:

60 La barra de labios se conserva a  $20^\circ\text{C}$  durante 24 horas antes de medir su dureza.

65 La dureza puede ser medida a  $20^\circ\text{C}$  mediante el método denominado "hilo de cortar mantequilla", que consiste en cortar transversalmente una barra de producto, preferentemente cilíndrica de revolución, con la ayuda de un hilo rígido de tungsteno de  $250\ \mu\text{m}$  de diámetro desplazando el hilo con relación a la barra a una velocidad de 100 mm/min.

La dureza de las muestras de las composiciones de la invención, expresada en  $\text{Nm}^{-1}$ , se mide mediante un dinamómetro DFGS2 comercializado por la compañía INDELCO-CHATILLON.

5 La medición se reproduce tres veces y después se calcula la media. La media de los tres valores leídos mediante el dinamómetro mencionado anteriormente, indicada como Y, se da en gramos. Esta media se convierte en Newtons y después se divide por L, que representa la dimensión más elevada atravesada por el hilo. En el caso de una barra cilíndrica, L es igual al diámetro (en metros).

10 La dureza se convierte en  $\text{Nm}^{-1}$  mediante la ecuación siguiente:

$$(Y \times 10^{-3} \times 9,8)/L$$

15 Para una medición a una temperatura diferente, se conserva la barra durante 24 horas a esta nueva temperatura antes de la medición.

Según este método, la dureza a  $20^{\circ}\text{C}$  de ejemplos de composición según un aspecto de la invención es superior a  $30 \text{ Nm}^{-1}$ , en particular superior a  $40 \text{ Nm}^{-1}$ , preferentemente superior a  $50 \text{ Nm}^{-1}$ .

20 Según este método, la dureza a  $20^{\circ}\text{C}$  de ejemplos de composición según un aspecto de la invención es inferior a  $500 \text{ Nm}^{-1}$ , en particular inferior a  $400 \text{ Nm}^{-1}$ , preferentemente inferior a  $300 \text{ Nm}^{-1}$ .

En particular, por "composición sólida" se entiende una composición cuya dureza es superior a  $30 \text{ Nm}^{-1}$ .

25 Copolímero etilénico secuenciado

La composición según la presente invención contiene al menos un copolímero etilénico secuenciado (también denominado polímero etilénico secuenciado), que contiene al menos una primera secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) superior o igual a  $40^{\circ}\text{C}$ , y que procede en su totalidad o en parte de varios primeros monómeros, que se definirán más adelante, y que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a  $40^{\circ}\text{C}$ , y al menos una segunda secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a  $20^{\circ}\text{C}$  y que procede en su totalidad o en parte de uno o varios segundos monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a  $20^{\circ}\text{C}$ , y de un monómero adicional seleccionado entre el ácido acrílico; estando dicha primera secuencia y dicha segunda secuencia unidas entre sí por un segmento intermedio estadístico que comprende al menos uno de dichos primeros monómeros constitutivos de la primera secuencia y al menos uno de dichos segundos monómeros constitutivos de la segunda secuencia, y teniendo dicho copolímero secuenciado un índice de polidispersidad I superior a 2.

40 El polímero secuenciado utilizado según la invención comprende así al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia.

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

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

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

50 El polímero etilénico secuenciado utilizado según la invención se prepara exclusivamente a partir de monómeros monofuncionales.

Esto significa que el polímero etilénico secuenciado utilizado según la presente invención no contiene monómeros multifuncionales, que permiten romper la linealidad de un polímero a fin de obtener un polímero ramificado o incluso reticulado, en función del porcentaje de monómero multifuncional. El polímero utilizado según la invención no contiene tampoco macromonómeros (por "macromonómeros" se entiende un monómero monofuncional que tiene un grupo colgante de naturaleza polimérica, y que tiene preferentemente una masa molecular superior a  $500 \text{ g/mol}$ , o bien un polímero que comprende sobre uno solo de sus extremos un grupo terminal polimerizable (o a insaturación etilénica)), que son utilizados en la preparación de un polímero injertado.

60 Se precisa que, en lo anterior y en lo siguiente, los términos "primera" y "segunda" secuencias no condicionan de ninguna manera el orden de dichas secuencias (o bloques) en la estructura del polímero.

65 La primera secuencia y la segunda secuencia del polímero utilizado en la invención pueden ser ventajosamente incompatibles la una con la otra.

- 5 Por "secuencias incompatibles la una con la otra" se entiende que la mezcla formada por un polímero que corresponde a la primera secuencia y por un polímero que corresponde a la segunda secuencia, no es miscible en el disolvente de polimerización, mayoritario en peso, del polímero secuenciado, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (10<sup>5</sup> Pa) para un contenido de la mezcla de dichos polímeros superior o igual al 5% en peso, con respecto al peso total de la mezcla de dichos polímeros y de dicho disolvente de polimerización, entendiéndose que:
- 10 i) dichos polímeros están presentes en la mezcla en un contenido tal que la relación ponderal respectiva va de 10/90 a 90/10, y que
- 15 ii) cada uno de los polímeros que corresponden a la primera y a la 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 disolventes de polimerización, en la hipótesis de dos o más disolventes presentes en proporciones másicas idénticas, dicha mezcla de polímeros es no miscible en al menos uno de ellos.
- 20 Por supuesto, en el caso de una polimerización realizada en un disolvente único, este último es el disolvente principal.
- El polímero secuenciado según la invención comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia unidas entre sí por un segmento intermedio que comprende al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia. El segmento intermedio (también denominado secuencia intermedia) tiene una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> comprendida entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y de la segunda secuencias.
- 25 El segmento intermedio es una secuencia que comprende al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia del polímero permite "compatibilizar" estas secuencias.
- 30 Ventajosamente, el segmento intermedio que comprende 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, la secuencia intermedia procede esencialmente de monómeros constitutivos de la primera secuencia y de la segunda secuencia.
- 35 Por "esencialmente" se entiende al menos el 85%, preferentemente al menos el 90%, mejor el 95%, y aún mejor el 100%.
- El polímero secuenciado según la invención es ventajosamente un polímero etilénico secuenciado filmógeno.
- 40 Por polímero "etilénico" se entiende un polímero obtenido por polimerización de monómeros que comprende una insaturación etilénica.
- Por polímero "filmógeno" se entiende un polímero apto para formar en sí solo o en presencia de un agente auxiliar de filmación, un depósito continuo sobre un soporte, en particular sobre las materias queratínicas.
- 45 De manera preferida, el polímero según la invención no comprende ningún átomo de silicio en su esqueleto. Por "esqueleto" se entiende la cadena principal del polímero, por oposición a las cadenas laterales colgantes.
- 50 Preferentemente, el polímero según la invención no es hidrosoluble, es decir que el polímero no es soluble en agua o en una mezcla de agua y de monoalcoholes inferiores lineales o ramificados que tienen de 2 a 5 átomos de carbono como el etanol, el isopropanol o el n-propanol, sin modificación de pH, a un contenido en materia activa de al menos un 1% en peso, a temperatura ambiente (25°C).
- 55 Preferentemente, el polímero según la invención no es un elastómero.
- Por "polímero no elastómero" se entiende un polímero que, cuando está sometido a una tensión que tiene como objetivo estirarlo (por ejemplo del 30% con respecto a su longitud inicial), no vuelve a una longitud sustancialmente idéntica a su longitud inicial cuando detiene la tensión.
- 60 De manera más específica, por "polímero no elastómero" se designa un polímero que tiene una recuperación instantánea R<sub>i</sub> < a 50% y una recuperación retardada R<sub>2h</sub> < 70%, después de sufrir un alargamiento del 30%. Preferentemente, R<sub>i</sub> es < a 30% y R<sub>2h</sub> < 50%.
- 65 Más precisamente, el carácter no elastomérico del polímero se determina según el protocolo siguiente:
- Se prepara una película de polímero por vertido de una solución del polímero en una matriz con teflón y después

secado durante 7 días en un ambiente controlado a  $23 \pm 5^\circ\text{C}$  y  $50 \pm 10\%$  de humedad relativa.

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

5 Se impone a esta muestra una sollicitación de tracción con la ayuda de un aparato comercializado bajo la referencia Zwick, en las mismas condiciones de temperatura y de humedad que para el secado.

10 Las muestras de ensayo se estiran a una velocidad de 50 mm/min y la distancia entre los bocados es de 50 mm, lo que corresponde a la longitud inicial ( $l_0$ ) de la muestra.

Se determina la recuperación instantánea  $R_i$  de la manera siguiente:

- 15 - se estira la muestra de 30% ( $\epsilon_{\text{max}}$ ), es decir aproximadamente 0,3 veces su longitud inicial ( $l_0$ ),
- se relaja la tensión imponiendo una velocidad de retorno igual a la velocidad de tracción, es decir 50 mm/min y se mide el alargamiento residual de la muestra en porcentaje, después de volver a una tensión de carga nula ( $\epsilon_i$ ).

20 La recuperación instantánea en % ( $R_i$ ) se da mediante la fórmula siguiente:

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

25 Para determinar la recuperación retardada, se mide, después de 2 horas, el porcentaje de alargamiento residual de la muestra en porcentaje ( $\epsilon_{2h}$ ), 2 horas después del retorno a la tensión de carga nula.

La recuperación retardada en % ( $R_{2h}$ ) se da mediante la fórmula siguiente:

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

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

El índice de polidispersabilidad del polímero de la invención es superior a 2.

35 Ventajosamente, el polímero secuenciado utilizado en las composiciones según la invención tiene un índice de polidispersabilidad  $I$  superior a 2, por ejemplo que va de 2 a 9, preferentemente superior o igual a 2,5, por ejemplo que va de 2,5 a 8, y mejor superior o igual a 2,8 y en particular que va de 2,8 a 6.

40 El índice de polidispersabilidad  $I$  del polímero es igual a la relación de la masa media en peso  $M_w$  sobre la masa media en número  $M_n$ .

Se determinan las masas molares medias en peso ( $M_w$ ) y en número ( $M_n$ ) por cromatografía líquida por permeación de gel (disolvente THF, curva de calibrado establecida con unos calibrados de poliestireno lineal, detector refractométrico).

45 La masa media en peso ( $M_w$ ) del polímero según la invención es preferentemente inferior o igual a 300000, va por ejemplo de 35000 a 200000, y mejor de 45000 a 150000 g/mol.

50 La masa media en número ( $M_n$ ) del polímero según la invención es preferentemente inferior o igual a 70000, va por ejemplo de 10000 a 60000, y mejor de 12000 a 50000 g/mol.

Preferentemente, el índice de polidispersidad del polímero según la invención es superior a 2, por ejemplo que va de 2 a 9, preferentemente superior o igual a 2,5, por ejemplo que va de 2,5 a 8, y mejor superior o igual a 2,8, y en particular que va de 2,8 a 6.

55 Primera secuencia que tiene una  $T_g$  superior o igual a  $40^\circ\text{C}$

La secuencia que tiene una  $T_g$  superior o igual a  $40^\circ\text{C}$  tiene por ejemplo una  $T_g$  que va de 40 a  $150^\circ\text{C}$ , preferentemente superior o igual a  $50^\circ\text{C}$ , que va por ejemplo de  $50^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ , y mejor superior o igual a  $60^\circ\text{C}$ , que va por ejemplo de  $60^\circ\text{C}$  a  $120^\circ\text{C}$ .

60 Las temperaturas de transición vítrea indicadas de la primera y de la segunda secuencias pueden ser unas  $T_g$  teóricas determinadas a partir de las  $T_g$  teóricas de los monómeros constitutivos de cada una de las secuencias, que se puede encontrar en un manual de referencia tal como el Polymer Handbook, 3ª edición, 1989, John Wiley, según

la relación siguiente, denominada Ley de Fox:

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

- 5 Siendo  $\omega_i$  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 que se indique lo contrario, las  $T_g$  indicadas para la primera y la segunda secuencia en la presente solicitud son unas  $T_g$  teóricas.

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

- 15 Se entiende designar, en la presente invención, mediante la expresión "comprendido entre ... y ..." un intervalo de valores cuyos límites mencionados son excluidos, "de ... a ..." y "que va de ... a ..." un intervalo de valores cuyos límites están incluidos.

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

- 20 La secuencia que tiene una  $T_g$  superior o igual a 40°C puede proceder en su totalidad o en parte de uno o varios monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C. Esta secuencia puede también ser denominada "secuencia rígida".

- 25 Según la invención, la primera secuencia es un copolímero, procede en su totalidad o en parte de uno o varios monómeros, cuya naturaleza y concentración se seleccionan de manera que la  $T_g$  del copolímero resultante sea superior o igual a 40°C. El copolímero puede por ejemplo comprender:

- 30 - unos monómeros que son tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen unas  $T_g$  superiores o iguales a 40°C, por ejemplo una  $T_g$  que va de 40°C a 150°C, preferentemente superior o igual a 50°C, que va por ejemplo de 50°C a 120°C, y mejor superior o igual a 60°C, que va por ejemplo de 60°C a 120°C, y

- 35 - unos monómeros que son tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen unas  $T_g$  inferiores a 40°C, seleccionados entre los monómeros que tienen una  $T_g$  comprendida entre 20°C y 40°C y/o los monómeros que tienen una  $T_g$  inferior o igual a 20°C, por ejemplo una  $T_g$  que va de -100°C a 20°C, preferentemente inferior a 15°C, en particular que va de -80°C a 15°C y mejor inferior a 10°C, por ejemplo que va de -50°C a 0°C, tales como se describen más adelante.

- 40 La primera secuencia se obtiene a partir de al menos un monómero acrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  y de al menos un monómero metacrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_2$  en la que  $\text{R}_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ , preferentemente un cicloalquilo de  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{12}$ , tal como el isobornilo. Los monómeros y sus proporciones se seleccionan preferentemente de tal manera que la temperatura de transición vítrea de la primera secuencia sea superior o igual a 40°C.

- 45 Según la invención, la primera secuencia se obtiene a partir:

- i) de al menos un monómero acrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  en la que  $\text{R}_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ , preferentemente un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{12}$ , tal como el isobornilo,

- 50 ii) y de al menos un monómero metacrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$  en la que  $\text{R}'_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ , preferentemente un cicloalquilo de  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{12}$ , tal como el isobornilo.

- 55 Según un modo de realización, la primera secuencia se obtiene a partir de al menos un monómero acrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  en la que  $\text{R}_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{12}$ , tal como el isobornilo y de al menos un monómero metacrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$  en la que  $\text{R}'_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{12}$ , tal como el isobornilo.

De manera preferida,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}'_2$  representan independiente o simultáneamente un grupo isobornilo.

- 60 De manera preferida, el copolímero secuenciado comprende del 50 al 80% en peso de metacrilato/acrilato de isobornilo, del 10 al 30% en peso de acrilato de isobutilo y del 2 al 10% en peso de ácido acrílico.

La primera secuencia se puede obtener exclusivamente a partir de dicho monómero acrilato y de dicho monómero metacrilato.

El monómero acrilato y el monómero metacrilato están preferentemente en proporciones másicas comprendidas entre 30:70 y 70:30, preferentemente entre 40:60 y 60:40, en particular del orden de 50:50.

5 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%.

Según un modo de realización, la primera secuencia se obtiene por polimerización del metacrilato de isobornilo y del acrilato de isobornilo.

10 Segunda secuencia de temperatura de transición vítrea inferior a 20°C

La segunda secuencia tiene ventajosamente una temperatura de transición vítrea Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo una Tg que va de -100°C a 20°C, preferentemente inferior o igual a 15°C, en particular que va de -80°C a 15°C y mejor inferior o igual a 10°C, por ejemplo que va de -100°C a 10°C, en particular que va de -30°C a 10°C.

15 La segunda secuencia procede en su totalidad o en parte de uno o varios segundos monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.

20 Esta secuencia puede también ser denominada "secuencia flexible".

El monómero que tiene una Tg inferior o igual a 20°C (denominado segundo monómero) se selecciona preferentemente entre los monómeros siguientes:

25 - los acrilatos de fórmula  $CH_2 = CHCOOR_3$ ,

representando R<sub>3</sub> un grupo alquilo no sustituido de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, lineal o ramificado, con la excepción del grupo tertio-butilo, en el que se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N, S,

30 - los metacrilatos de fórmula  $CH_2 = C(CH_3)COOR_4$ ,

representando R<sub>4</sub> un grupo alquilo no sustituido de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> lineal o ramificado, en el que se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

35 - los ésteres de vinilo de fórmula  $R_5-CO-O-CH = CH_2$

en la que R<sub>5</sub> representa un grupo alquilo de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> lineal o ramificado;

40 - los éteres de alcohol vinílico y de alcohol de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>,

- los N-alquilo de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> acrilamidas tales como las N-octilacrilamida,

- y sus mezclas.

45 Los monómeros que tienen una Tg inferior o igual a 20°C preferidos son el acrilato de isobutilo, el acrilato de etil-2-hexilo o sus mezclas en cualquier proporción.

50 Cada una de la primera y segunda secuencias puede contener, en proporción minoritaria, al menos un monómero constitutivo de la otra secuencia.

Así, la primera secuencia puede contener al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia e inversamente.

55 Cada una de la primera y/o de la segunda secuencia, puede(n) comprender, además de los monómeros indicados anteriormente, uno u otros diversos monómeros denominados monómeros adicionales, diferentes de los monómeros principales citados anteriormente.

60 La naturaleza y la cantidad de este o estos monómeros adicionales se seleccionan de manera que la secuencia en la que se encuentran tenga la temperatura de transición vítrea deseada.

Este monómero adicional se selecciona por ejemplo entre:

65 - los monómeros a insaturación(es) etilénica(s) que comprenden al menos una función amina terciaria como la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, el metacrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dietilaminoetilo, la dimetilaminopropil metacrilamida y las sales de éstos,



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

5 en la que  $\text{R}_6$  representa un grupo alquilo lineal o ramificado, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, estando dicho grupo alquilo sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo (como el metacrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de 2-hidroxietilo) y los átomos de halógeno (Cl, Br, I, F), tal como el metacrilato de trifluoroetilo,

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

representando  $\text{R}_9$  un grupo alquilo de  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$  lineal o ramificado, en el que se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N y S, estando dicho grupo alquilo sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo y los átomos de halógenos (Cl, Br, I, F);

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

representando  $\text{R}_{10}$  un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  lineal o ramificado sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F), tal como el acrilato de 2-hidroxipropilo y el acrilato de 2-hidroxietilo, o  $\text{R}_{10}$  representa un alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ -O-POE (polioxietileno) con repetición de la unidad oxietileno de 5 a 10 veces, por ejemplo metoxi-POE, o  $\text{R}_8$  representa un grupo polioxietileno que comprende de 5 a 10 unidades de óxido de etileno.

En particular, la primera secuencia puede comprender, a título de monómero adicional:

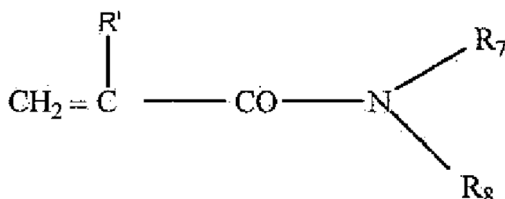
25 - ácido (met)acrílico, preferentemente el ácido acrílico,

- acrilato de terciobutilo,

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

en la que  $\text{R}_1$  representa un grupo alquilo no sustituido, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo,

35 - las (met)acrilamidas de fórmula:



40 en la que  $\text{R}_7$  y  $\text{R}_8$ , idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  lineal o ramificado, tal como un grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, isoctilo o isononilo; o  $\text{R}_7$  representa H y  $\text{R}_8$  representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo,

y  $\text{R}'$  designa H o metilo. Como ejemplo de monómeros, se pueden citar la N-butilacrilamida, la N-t-butilacrilamida, la N-isopropilacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida y la N,N-dibutilacrilamida,

45 - y sus mezclas.

El monómero adicional puede representar del 0,5 al 30% en peso del peso del polímero. Según un modo de realización, el polímero de la invención no contiene monómero adicional.

50 Preferentemente, el polímero de la invención comprende al menos unos monómeros acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo en la primera secuencia y unos monómeros acrilato de isobutilo y ácido acrílico en la segunda secuencia.

55 Preferentemente, el polímero comprende al menos unos monómeros acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo en proporción equivalente en peso en la primera secuencia y unos monómeros acrilato de isobutilo y ácido acrílico en la segunda secuencia.

Preferentemente, el polímero comprende al menos unos monómeros acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo

en proporción equivalente en peso en la primera secuencia, y unos monómeros acrilato de isobutilo y ácido acrílico en la segunda secuencia, representando la primera secuencia 70% en peso del polímero.

5 Preferentemente, el polímero comprende al menos unos monómeros acrilato de isobornilo y metacrilato de isobornilo en proporción equivalente en peso en la primera secuencia, y unos monómeros acrilato de isobutilo y ácido acrílico en la segunda secuencia. De manera preferida, la secuencia de Tg superior a 40°C representa el 70% en peso del polímero, y el ácido acrílico representa el 5% en peso del polímero.

10 Según la invención, la primera secuencia no comprende monómero adicional.

Según la invención, la segunda secuencia comprende ácido acrílico a título de monómero adicional. En particular, la segunda secuencia se obtiene ventajosamente a partir de un monómero ácido acrílico y de al menos otro monómero que tiene una Tg inferior o igual a 20°C.

15 Según un modo de realización preferido, la invención se refiere a una composición cosmética para el maquillaje y/o el cuidado de las materias queratínicas que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos un copolímero etilénico secuenciado que comprende al menos un monómero acrilato de fórmula  $CH_2 = CH-COOR_2$  en la que  $R_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $C_8$  a  $C_{12}$  y al menos un monómero metacrilato de fórmula  $CH_2 = C(CH_3)-COOR'_2$  en la que  $R'_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $C_8$  a  $C_{12}$ , al menos un segundo monómero acrilato de fórmula  $CH_2 = CHCOO_3$ , en la que  $R_3$  representa un grupo alquilo no sustituido de  $C_1$  a  $C_{12}$ , lineal o ramificado, con la excepción del grupo tertio-butilo, y al menos un monómero ácido acrílico.

20 Se manera preferida, el copolímero utilizado en las composiciones según la invención se obtiene a partir de al menos un monómero metacrilato de isobornilo, de al menos un monómero acrilato de isobornilo, de al menos un monómero acrilato de isobutilo y de al menos un monómero de ácido acrílico.

25 Ventajosamente, el copolímero utilizado en la invención comprende del 50 al 80% en peso de mezcla metacrilato/acrilato de isobornilo, del 10 al 30% en peso de acrilato de isobutilo y del 2 al 10% en peso de ácido acrílico.

30 El copolímero secuenciado puede comprender ventajosamente más del 2% en peso de monómero ácido acrílico, y en particular del 2 al 15% en peso, por ejemplo del 3 al 15% en peso, en particular del 4 al 15% en peso, incluso del 4 al 10% en peso de monómeros ácido acrílico, con respecto al peso total de dicho copolímero.

35 Los monómeros constitutivos de la segunda secuencia y sus proporciones son seleccionados de tal manera que la temperatura de transición vítrea de la segunda secuencia es inferior o igual a 20°C.

#### Segmento intermedio

40 El segmento intermedio (también denominado secuencia intermedia) une la primera secuencia y la segunda secuencia del polímero utilizado según la presente invención. El segmento intermedio resulta de la polimerización:

45 i) del o de los primeros monómeros, y eventualmente del o de los monómeros adicionales, permaneciendo disponibles después de su polimerización a un porcentaje de conversión de cómo máximo un 90% para formar la primera secuencia,

ii) y del o de los segundos monómeros, y eventualmente del o de los monómeros adicionales, añadidos en la mezcla de reacción.

50 La formación de la segunda secuencia se inicia cuando los primeros monómeros ya no reaccionan o ya no se incorporan en la cadena polimérica, o bien por que se consumen todos, o bien por que su reactividad ya no les permite serlo.

55 Así, el segmento intermedio comprende los primeros monómeros disponibles, que resultan de un porcentaje de conversión de estos primeros monómeros inferior o igual al 90%, durante la introducción del o de los segundos monómeros durante la síntesis del polímero.

60 El segmento intermedio del polímero secuenciado es un polímero estadístico (que puede también denominarse secuencia estadística). Es decir, que comprende una distribución estadística del o de los primeros monómeros y del o de los segundos monómeros así como del o de los monómeros adicionales eventualmente presentes.

Así, el segmento intermedio es una secuencia estadística, al igual que la primera secuencia y la segunda secuencia si no son unos homopolímeros (es decir si están ambas formadas a partir de al menos dos monómeros diferentes).

65 Procedimiento de preparación del copolímero:

El copolímero etilénico secuenciado según la invención se prepara por polimerización radicalaria libre, según las técnicas bien conocidas de este tipo de polimerización.

5 La polimerización radicalaria libre se efectúa en presencia de un cebador cuya naturaleza está adapta, de manera conocida, en función de la temperatura de polimerización deseada y del disolvente de polimerización. En particular, el cebador se puede seleccionar entre los cebadores con función peróxido, los pares de oxidorreducción, u otros cebadores de polimerización radicalaria conocidos por el experto en la técnica.

10 En particular, a título de cebador con función peróxido, se puede citar por ejemplo:

a. los peroxiésteres, tal como el terbutil-peroxiacetato, el perbenzoato de tertibutilo, el peroxi-2-etilhexanoato de tertibutilo (Trigonox 21S de Akzo Nobel), el 2,5-bis-(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 141 de Akzo Nobel);

15 b. los peroxidicarbonatos, tal como el diisopropilperoxidicarbonato;

c. las peroxicetonas, tal como la metiletilcetona peróxido;

20 d. hidroperóxidos, tal como el agua oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), el terbutilhidroperóxido;

e. los peróxidos de diacilo, tal como el acetilperóxido, el benzoilperóxido;

f. los peróxidos de dialquilo, tal como el di-tertibutilperóxido;

25 g. los peróxidos inorgánicos, tal como el peroxodisulfato de potasio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

A título de cebador en forma de par de oxidorreducción, se puede citar el par tiosulfato de potasio + peroxodisulfato de potasio, por ejemplo.

30 Según un modo de realización preferido, el cebador se selecciona entre los peróxidos orgánicos que comprenden de 8 a 30 átomos de carbono. De manera preferida, el cebador utilizado es el 2,5-bis-(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano comercializado bajo la referencia Trigonox<sup>®</sup> 141 por la compañía Akzo Nobel.

35 El copolímero secuenciado utilizado según la invención se prepara por polimerización radicalaria libre y no por polimerización controlada o viva. En particular, la polimerización del copolímero etilénico secuenciado se realiza en ausencia de agentes de control, y en particular en ausencia de agente de control clásicamente utilizados en los procedimientos de polimerización viva o controlada tales como los nitroxidos, las alcoxiaminas, los ditióésteres, los ditiocarbamatos, los ditiocarbonatos o xantanos, los tritiocarbonatos, los catalizadores a base de cobre, por ejemplo.

40 Como se ha indicado anteriormente, el segmento intermedio es una secuencia estadística, al igual que la primera secuencia y la segunda secuencia si no son unos homopolímeros (es decir si están ambas formadas a partir de al menos dos monómeros diferentes).

45 El copolímero secuenciado se puede preparar por polimerización radicalaria libre, y en particular mediante un procedimiento que consiste en mezclar, en un mismo reactor, un disolvente de polimerización, un cebador, al menos un monómero de transición vítrea superior o igual a 40°C, al menos un monómero de transición vítrea inferior o igual a 20°C según la secuencia siguiente:

50 - se vierte en el reactor una parte del disolvente de polimerización y eventualmente una parte del cebador y unos monómeros del primer vertido, mezcla que se calienta a una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 120°C,

55 - se vierte después, en un primer vertido, dicho al menos un primer monómero de T<sub>g</sub> superior o igual a 40°C y eventualmente una parte del cebador que se deja a reaccionar durante un tiempo T que corresponde a un porcentaje de conversión de dichos monómeros del 90% como máximo,

- se vierte después en el reactor, en un segundo vertido, de nuevo el cebador de polimerización, dicho al menos un segundo monómero de transición vítrea inferior o igual a 20°C, que se deja reaccionar durante un tiempo T' al final del cual el porcentaje de conversión de dichos monómeros alcanza un nivel,

60 - se deja volver la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

65 De manera preferida, el copolímero se puede preparar por polimerización radicalaria libre, en particular por un procedimiento que consiste en mezclar, en un mismo reactor, un disolvente de polimerización, un cebador, un monómero ácido acrílico, al menos un monómero de transición vítrea inferior o igual a 20°C, al menos un monómero acrilato de fórmula CH<sub>2</sub> = CH-COOR<sub>2</sub> en la que R<sub>2</sub> representa un grupo cicloalquilo de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, y al menos un

monómero metacrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ , en la que  $\text{R}'_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ , según la secuencia de etapa siguiente:

- 5 - se vierte en el reactor una parte del disolvente de polimerización y eventualmente una parte del cebador y unos monómeros del primer vertido, mezcla que se calienta a una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 120°C,
- 10 - se vierte después, en un primer vertido, dicho al menos un monómero acrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  y dicho al menos un monómero metacrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ , como monómeros de  $T_g$  superior o igual a 40°C, y eventualmente una parte del cebador que se deja reaccionar durante un tiempo T que corresponde a un porcentaje de conversión de dichos monómeros del 90% máximo,
- 15 - se vierte después en el reactor, en un segundo vertido, de nuevo el cebador de polimerización, el monómero ácido acrílico y dicho al menos un monómero de transición vítrea inferior o igual a 20°C, que se deja reaccionar durante un tiempo T' al final del cual el porcentaje de conversión de dichos monómeros alcanza un nivel,
- se deja volver la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.
- 20 Por disolvente de polimerización, se entiende un disolvente o una mezcla de disolventes. En particular, a título de disolvente de polimerización utilizable, se pueden citar:
- las cetonas líquidas a temperatura ambiente, tales como metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, isoforona, ciclohexanona, acetona;
- 25 - los éteres de propilenglicol líquidos a temperatura ambiente, tales como el monometiléter de propilenglicol, el acetato de monometiléter de propilenglicol, el mono n-butiléter 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, el acetato de isopentilo;
- 30 - los éteres líquidos a temperatura ambiente, tales como el dietiléter, el dimetiléter o el diclorodietiléter;
- los alcanos líquidos a temperatura ambiente, tales como el decano, el heptano, el dodecano, el isododecano, el ciclohexano, el isohexadecano;
- 35 - los compuestos cíclicos aromáticos líquidos a temperatura ambiente tales como el tolueno y el xileno; los aldehídos líquidos a temperatura ambiente tales como el benzaldehído, el acetaldehído y sus mezclas.
- 40 Clásicamente, el disolvente de polimerización es un aceite volátil de punto de inflamación inferior a 80°C. El punto de inflamación se mide en particular según la norma ISO 3679.
- El disolvente de polimerización se puede seleccionar en particular entre el acetato de etilo, el acetato de butilo, los alcoholes tales como el isopropanol, el etanol, los alcanos alifáticos tales como el isododecano y sus mezclas. Preferentemente, el disolvente de polimerización es una mezcla de acetato de butilo e isopropanol o el isododecano.
- 45 Según otro modo de realización, el copolímero se puede preparar por polimerización radicalaria libre según un procedimiento de preparación, que consiste en mezclar, en un mismo reactor, un disolvente de polimerización, un cebador, al menos un monómero de transición vítrea inferior o igual a 20°C, y al menos un monómero de  $T_g$  superior o igual a 40°C, según la secuencia de etapa siguiente:
- 50 - se vierte en el reactor una parte del disolvente de polimerización y eventualmente una parte del cebador y unos monómeros del primer vertido, mezcla que se calienta a una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 120°C,
- 55 - se vierte después, en un primer vertido, dicho al menos un monómero de transición vítrea inferior o igual a 20°C, y eventualmente una parte del cebador que se deja reaccionar durante un tiempo T que corresponde a un porcentaje de conversión de dichos monómeros del 90% máximo,
- se vierte después en el reactor, en un segundo vertido, de nuevo el cebador de polimerización, dicho al menos un monómero de  $T_g$  superior o igual a 40°C, que se deja reaccionar durante un tiempo T' al final del cual el porcentaje de conversión de dichos monómeros alcanza un nivel,
- 60 - se deja volver la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

65 Según un modo preferido de realización, el copolímero se puede preparar por polimerización radicalaria libre según un procedimiento de preparación, que consiste en mezclar, en un mismo reactor, un disolvente de polimerización, un

cebador, un monómero ácido acrílico, al menos un monómero de transición vítrea inferior o igual a 20°C, al menos un monómero de T<sub>g</sub> superior o igual a 40°C, y en particular como monómeros de T<sub>g</sub> superior o igual a 40°C, al menos un monómero acrilato de fórmula CH<sub>2</sub> = CH-COOR<sub>2</sub> en la que R<sub>2</sub> representa un grupo cicloalquilo de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> y al menos un monómero metacrilato de fórmula CH<sub>2</sub> = C(CH<sub>3</sub>)-COOR'<sub>2</sub> en la que R'<sub>2</sub> representa un grupo cicloalquilo de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, según la secuencia de etapa siguiente:

- se vierte en el reactor una parte del disolvente de polimerización y eventualmente una parte del cebador y unos monómeros del primer vertido, mezcla que se calienta a una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 120°C,

- se vierte después, en un primer vertido, el monómero ácido acrílico y dicho al menos un monómero de transición vítrea inferior o igual a 20°C y eventualmente una parte del cebador que se deja reaccionar durante un tiempo T que corresponde a un porcentaje de conversión de dichos monómeros del 90% máximo,

- se vierte después en el reactor, en un segundo vertido, de nuevo el cebador de polimerización, dicho al menos un monómero acrilato de fórmula CH<sub>2</sub> = CH-COOR<sub>2</sub> y dicho al menos un monómero metacrilato de fórmula CH<sub>2</sub> = C(CH<sub>3</sub>)-COOR'<sub>2</sub>, como monómero de T<sub>g</sub> superior o igual a 40°C, que se deja reaccionar durante un tiempo T' al final del cual el porcentaje de conversión de dichos monómeros alcanza un nivel,

- se deja volver la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

La temperatura de polimerización es preferentemente del orden de 90°C.

La duración de reacción después del segundo vertido está preferentemente comprendida entre 3 y 6 horas.

Destilación del disolvente de síntesis

Para la realización del polímero secuenciado en una composición según la invención, y cuando el polímero se prepara en un disolvente volátil o un aceite volátil que tiene un punto de inflamación inferior a 80°C, es necesario proceder a una etapa de eliminación total o parcial de dicho disolvente o aceite volátil. Se procede en particular por destilación, eventualmente al vacío, y adición de aceite éster hidrocarbonado no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/mol.

Esta técnica es conocida por el experto en la materia y el ejemplo 2 descrito a continuación ilustra esta técnica.

La destilación del disolvente de síntesis (clásicamente el isododecano) se realiza con adición simultánea o en presencia en la mezcla antes de la destilación de un aceite éster hidrocarbonado no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa inferior a 650 g/mol. Esta etapa se realiza en caliente y eventualmente al vacío para destilar un máximo de isododecano (y más generalmente de disolvente de síntesis), si éste se utilizó como disolvente de polimerización, o más generalmente para destilar un máximo de aceite volátil cuyo punto de inflamación es inferior a 80°C. El aceite éster no volátil se puede añadir también en parte o totalmente al polímero en el disolvente volátil antes de la destilación.

La eliminación del aceite volátil de punto de inflamación inferior a 80°C (clásicamente el isododecano), permite limitar el contenido de este en la solución de copolímero secuenciado y así realizar una composición cosmética que contiene menos del 10% en peso de isododecano (y más generalmente de disolvente volátil) y preferentemente menos del 5% en peso de isododecano (y más generalmente de disolvente volátil), con respecto al peso total de la composición.

La composición según la invención comprende preferentemente menos del 0,5 al 40% en peso de copolímero etilénico secuenciado, y ventajosamente del 1 al 40% en peso, en particular del 2 al 30% en peso, incluso del 2 al 20% en peso de materia activa con respecto al peso total de la composición.

Aceite éster hidrocarbonado no volátil:

La composición según la invención comprende un aceite éster hidrocarbonado no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/mol.

Por "aceite" se entiende un compuesto no acuoso, líquido a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (760 mm de Hg; 1,013.10<sup>5</sup> Pa).

Por "aceite no volátil" se entiende un aceite que permanece en las materias queratínicas a temperatura ambiente y presión atmosférica al menos durante varias horas y que tiene en particular una presión de vapor inferior a 10<sup>-3</sup> mm de Hg (0,13 Pa). Se puede definir también un aceite no volátil como teniendo una velocidad de evaporación tal que en las condiciones definidas anteriormente, la cantidad evaporada después de 30 minutos es inferior a 0,07 mg/cm<sup>2</sup>.

Por "aceite hidrocarbonado" se entiende un aceite formado esencialmente, incluso constituido, de átomos de carbono y de hidrógeno, y eventualmente de átomos de oxígeno, de nitrógeno, y que no contiene átomo de silicio o flúor. Por "aceite éster hidrocarbonado" se entiende un aceite hidrocarbonado que comprende al menos un grupo éster.

5 La presencia o la adición del aceite éster hidrocarbonado no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/mol permite en particular sustituir por medio de la destilación, y por lo tanto limitar el contenido en la composición (incluso librarse totalmente) del o de los aceites volátiles cuyo punto de inflamación es inferior o igual a 80°C, en particular los que se han utilizado como disolvente de polimerización, en particular tales como el isododecano. En efecto, estos aceites volátiles se utilizan habitualmente como procedimiento de polimerización para los copolímeros presentes en la composición y como se ha indicado anteriormente, generan una sensación de incomodidad, de sequedad y/o de tirantez sobre los labios, e imponen además unas limitaciones en términos de procedimiento de preparación de la composición, en particular cuando el formulador desea añadir en ésta unas materias primas que necesitan calentar la composición, en particular si es necesario calentar a una temperatura superior al punto de inflamación del disolvente de polimerización, y lo aceites volátiles son también el origen de limitaciones en términos de "packaging", debiendo éste entonces ser estanco.

Como aceite éster hidrocarbonado no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/mol, se pueden citar en particular:

20 - los ésteres de ácido graso, en particular de 4 a 22 átomos de carbono, y en particular de ácido octanoico, de ácido heptanoico, de ácido lanólico, de ácido oleico, de ácido láurico, de ácido esteárico como el dioctanoato de propilenglicol, el monoisoestearato de propilenglicol, el diheptanoato de neopentilglicol,

25 - los ésteres de síntesis como los aceites de fórmula  $R_1COOR_2$  en la que  $R_1$  representa el resto de un ácido graso lineal o ramificado que comprende de 4 a 40 átomos de carbono y  $R_2$  representa una cadena hidrocarbonada, en particular ramificada que contiene de 4 a 40 átomos de carbono, con la condición de que  $R_1 + R_2$  sea  $\geq 16$ , como por ejemplo el aceite de purcelina (octanoato de cetoestearilo), el isononanoato de isononilo, el benzoato de alcohol de  $C_{12}$  a  $C_{15}$ , el palmitato de etil-2-hexilo, el neopentanoato de octildodecilo, el estearato de octil-2-dodecilo, el erucato de octil-2-dodecilo, el isoestearato de isoestearilo, el benzoato de octil-2-dodecilo, unos octanoatos, decanoatos o ricinoleatos de alcoholes o de polialcoholes, el miristato de isopropilo, el palmitato de isopropilo, el estearato de butilo, el laurato de hexilo, el palmitato de 2-etil-hexilo, el laurato de 2-hexil-decilo, el palmitato de 2-octil-decilo, el miristato de 2-octildodecilo, el succinato de 2-dietil-hexilo; de manera preferida, los ésteres de síntesis  $R_1COOR_2$  preferidos en la que  $R_1$  representa el resto de un ácido graso lineal o ramificado que comprende de 4 a 40 átomos de carbono y  $R_2$  representa una cadena hidrocarbonada, en particular ramificada que contiene de 4 a 40 átomos de carbono son tales que  $R_1$  y  $R_2$  sean  $\geq 20$ ;

35 - los ésteres hidroxilados como el lactato de isoestearilo, el octilhidroxiestearato, el hidroxiestearato de octildodecilo, el diisoestearilmalato, el estearato de glicerina; el diisononanoato de diestilenglicol; y

40 - los ésteres de pentaeritritol; los ésteres de ácidos aromáticos y de alcoholes que comprenden de 4 a 22 átomos de carbono.

Según un modo de realización, el aceite éster hidrocarbonado no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/mol no lleva grupo hidroxilo (OH) libre.

Según un modo de realización preferido, el aceite éster hidrocarbonado no volátil comprende al menos 20 átomos de carbono y tiene una masa molar inferior a 650 g/mol.

Según un modo de realización preferido, el aceite éster hidrocarbonado no volátil comprende al menos 16 átomos de carbono y tiene una masa molar inferior a 600 g/mol.

El aceite éster hidrocarbonado no volátil puede comprender en particular un aceite hidrocarbonado, lineal o ramificado, que tiene una masa molar comprendida entre 100 y 650 g/mol y más particularmente entre 200 y 600 g/mol.

La elección de estos aceites no volátiles permite, en efecto, optimizar la cantidad de aceite volátil cuyo punto de inflamación es inferior o igual a 80°C evaporado, es decir destilar la mayor parte del disolvente de polimerización (tal como el isododecano), incluso esencialmente todo el disolvente de polimerización (es decir de aceite volátil cuyo punto de ignición es inferior o igual a 80°C), subsistiendo éste sólo en estado de trazas en la composición.

La utilización de otros disolventes no permite eliminar suficientemente aceite volátil cuyo punto de inflamación es inferior o igual a 80°C. Durante la destilación, la mezcla se vuelve muy viscosa y no manipulable, y no es posible continuar la destilación.

Según un modo de realización preferido, el aceite éster hidrocarbonado no volátil que comprende al menos 16

átomos de carbono (preferentemente al menos 20 átomos de carbono) y que tiene una masa molar inferior a 650 g/mol es el neopentanoato de octilododecilo (en particular el neopentanoato de 2-octildodecilo). Este aceite éster permite en efecto destilar la totalidad del aceite volátil cuyo punto de inflamación es inferior o igual a 80°C.

5 La composición según la invención puede comprender del 2 al 80% en peso de aceite no volátil, en particular del 5 al 70%, con respecto al peso total de la composición. Según un modo de realización preferido, la relación en peso de copolímero etilénico secuenciado con respecto al peso de aceite éster hidrocarbonado no volátil es inferior a 1, preferentemente inferior a 0,75, o mejor inferior a 0,5.

10 Aceite no volátil adicional

La composición según la invención puede comprender ventajosamente al menos otro aceite no volátil adicional, diferente de dicho aceite éster hidrocarbonado que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/mol.

15 Este aceite adicional se puede seleccionar entre todos los aceites cosméticamente aceptables, en particular los aceites minerales, vegetales, sintéticos; en particular los aceites hidrocarbonados y/o siliconados y/o fluorados, volátiles o no volátiles y sus mezclas.

20 En el sentido de la presente invención, se entiende por "aceite siliconado" un aceite que comprende al menos un átomo de silicio, y en particular al menos un grupo Si-O.

Se entiende por "aceite fluorado" un aceite que comprende al menos un átomo de flúor.

25 Más precisamente, por "aceite hidrocarbonado" se entiende un aceite formado principalmente, incluso constituido, de átomos de carbono y de hidrógeno, y que no contiene átomo de silicio o flúor, y que comprende eventualmente una o varias funciones seleccionadas entre las funciones hidroxilo, éster, éter o carboxílico.

A título de ejemplo de aceite hidrocarbonado no volátil adicional, se pueden citar:

30 1/ los hidrocarburos lineales o ramificados, de origen mineral o sintético tales como:

- el aceite de parafina o sus derivados,

35 - la vaselina,

- los polibutilenos tales como el INDOPOL H-100 (de masa molar o MW = 965 g/mol), el INDOPOL H-300 (MW=1340 g/mol), el INDOPOL H-1500 (MW=2160g/mol) comercializados o fabricados por la compañía AMOCO,

40 - los poliisobutilenos hidrogenados tales como el Parléam<sup>®</sup> comercializado por la compañía NIPPON OIL FATS, el PANALANE H-300 E comercializado o fabricado por la compañía AMOCO (MW=1340 g/mol), el VISEAL 20000 comercializado o fabricado por la compañía SYNTEAL (MW=6000 g/mol), el REWOPAL PIB 1000 comercializado o fabricado por la compañía WITCO (MW=1000 g/mol),

45 - los polidecenos y los polidecenos hidrogenados tales como: el PURESYN 10 (MW=723 g/mol), el PURESYN 150 (MW=9200 g/mol) comercializados o fabricados por la compañía MOBIL CHEMICALS,

2/ los copolímeros de la vinilpirrolidona tales como: la copolímero vinilpirrolidona/1-hexadeceno, ANTARON V-216 comercializado o fabricado por la compañía ISP (MW=7300 g/mol),

50 3/ los aceites éster hidrocarbonado que tienen una masa molar superior a 650 g/mole, tales como

- los ésteres de ácidos grasos lineales que tienen un número total de carbono que va de 35 a 70 como el tetrapelargonato de pentaeritritilo (MW=697 g/mol),

55 - los ésteres hidroxilados tales como el triisoestearato de poliglicerol-2 (MW=965 g/mol),

- los ésteres aromáticos tales como el tridecil trimelitato (MW=757 g/mol),

60 - los ésteres de alcohol graso o de ácidos grasos ramificados de C<sub>24</sub>-C<sub>28</sub> tales como los descritos en la solicitud EP-A-0 955 039, y en particular el citrato de triisoaraquidilo (MW=1033,76 g/mol), el tetraisononanoato de pentaeritritilo (MW=697 g/mol), el triisoestearato de glicerilo (MM=891 g/mol), el tri decil-2 tetradecanoato de glicerilo (MW=1143 g/mol), el tetraisoestearato de pentaeritritilo (MW=1202 g/mol), el tetraisoestearato de poliglicerilo-2 (MW=1232 g/mol) o también el tetra decil-2 tetradecanoato de pentaeritritilo (MW=1538 g/mol),

65

- un poliéster que resulta de la esterificación de al menos un triglicérido de ácido(s) carboxílico(s) hidroxilado(s) por un ácido monocarboxílico alifático y por un ácido dicarboxílico alifático, eventualmente insaturado como el aceite de ricino de ácido succínico y de ácido isoesteárico comercializado bajo la referencia Zénigloss por Zénitech,

5 - los ésteres que resultan de la esterificación de un poliol y de un dímero diácido tal como el copolímero de isoestearato de poligliceril-2 dimerdilinooleato (Hailucent ISDA),

- los ésteres de dímero diol y de dímero diácido de fórmula general  $\text{HO-R}^1\text{-(OCO-R}^2\text{-COO-R}^1\text{)}_h\text{-OH}$ , en la que:

10  $\text{R}^1$  representa un resto de dímero diol obtenido por hidrogenación del diácido dilinooleico

$\text{R}^2$  representa un resto de diácido dilinooleico hidrogenado, y

15 h representa un número entero que varía de 1 a 9,

en particular los ésteres de diácidos dilinooleicos y de dímeros dioles dilinooleicos comercializados por la compañía NIPPON FINE CHEMICAL bajo la denominación comercial de LUSPLAN DD-DA5<sup>®</sup> y DD-DA7<sup>®</sup>,

20 4/ los aceites siliconados tales como las siliconas feniladas (también denominado aceite siliconado fenilado) como la BELSIL PDM 1000 de la compañía WACKER (MW=9000 g/mol), las feniltrimeticonas (tales como la feniltrimeticona vendida bajo el nombre comercial de DC556 por Dow Corning), las fenildimeticonas, las fenil trimetilsiloxi difenil siloxanos, las difenil dimeticonas, los difenil metildifenil trisiloxanos, los polidimetilsiloxanos (PDMS) no volátiles, los polidimetilsiloxanos que comprenden unos grupos alquilo o alcoxi, colgante y/o en final de cadena siliconada, grupos que tienen cada uno de 2 a 24 átomos de carbono;

25 5/ los aceites de origen vegetal tales como el aceite de sésamo (MW=820 g/mol),

y sus mezclas.

30 De manera preferida, la composición según la invención contiene ventajosamente del 1 al 80% en peso, en particular del 5 al 70% en peso, preferentemente del 10 al 65% en peso total de aceite adicional no volátil, con respecto al peso total de la composición.

35 Aceites cuyo punto de inflamación es inferior o igual a 80°C:

La composición contiene menos del 10% en peso de aceite volátil cuyo punto de ignición es inferior o igual a 80°C, o mejor menos del 5% con respecto al peso total de la composición o también está libre de aceite volátil cuyo punto de inflamación es inferior o igual a 80°C, tal como el isododecano.

40 El punto de inflamación se mide en particular según la norma ISO 3679.

45 Por "aceite volátil", se entiende en el sentido de la invención un aceite susceptible de evaporarse al contacto de las materias queratínicas en menos de una hora, a temperatura ambiente y presión atmosférica (760 mm de Hg;  $1,013 \cdot 10^5$  Pa). El o los disolventes orgánicos volátiles y los aceites volátiles de la invención son unos disolventes orgánicos y unos aceites cosméticos volátiles, líquidos a temperatura ambiente, que tienen una presión de vapor no nula, a temperatura ambiente y presión atmosférica, que va en particular de 0,13 Pa a 40000 Pa ( $10^{-3}$  a 300 mm de Hg), en particular que va de 1,3 Pa a 13000 Pa (0,01 a 100 mm de Hg), y más particularmente que va de 1,3 Pa a 1300 Pa (0,01 a 10 mm de Hg).

50 Estos aceites pueden ser unos aceites hidrocarbonados, unos aceites siliconados, unos aceites fluorados, o sus mezclas.

En particular, como aceite volátil cuyo punto de inflamación es inferior o igual a 80°C, se pueden citar:

55 Unos aceites hidrocarbonados volátiles tales como los aceites hidrocarbonados que tienen de 8 a 14 átomos de carbono, y en particular los alcanos ramificados de  $\text{C}_8\text{-C}_{14}$  como los isoalcanos de  $\text{C}_8\text{-C}_{14}$  de origen petrolífero (también denominados isoparafinas) como el isododecano (también denominado 2,2,4,4,6-pentametilheptano), el isodecano, y por ejemplo los aceites vendidos bajo los nombres comerciales de Isopars o de Permetyls, y sus mezclas. Preferentemente, el disolvente volátil se selecciona entre los aceites volátiles hidrocarbonados que tienen de 8 a 14 átomos de carbono y sus mezclas.

60 Como otros aceites hidrocarbonados volátiles cuyo punto de inflamación es inferior o igual a 80°C, se pueden citar las cetonas líquidas a temperatura ambiente, tales como la metilacetona, la acetona; 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; los éteres líquidos a temperatura ambiente tales como el dietiléter, el dimetiléter o el diclorodietiléter; los alcoholes y en particular los monoalcoholes inferiores lineales o ramificados que tienen de 2 a 5



átomos de carbono como el etanol, el isopropanol o el n-propanol.

Según un modo de realización, la composición según la invención contiene al menos un aceite volátil cuyo punto de inflamación es superior a 80°C, tal como el isohexadecano.

5

## 2. Cuerpos grasos sólidos

De manera ventajosa, la composición según la invención comprende al menos un cuerpo graso sólido seleccionado entre los cuerpos grasos pastosos y/o las ceras.

10

### Cuerpos grasos pastosos

Por "cuerpos grasos pastosos" (también denominado cuerpos grasos pastosos) en el sentido de la presente invención, se entiende un compuesto graso lipófilo con cambio de estado sólido/líquido reversible, que presenta en estado sólido una organización cristalina anisótropa, y que comprende a la temperatura de 23°C una fracción líquida y una fracción sólida.

15

En otras palabras, la temperatura de fusión inicial del compuesto pastoso puede ser inferior a 23°C. La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 23°C puede representar del 9 al 97% en peso del compuesto. Esta fracción líquida a 23°C representa preferentemente entre el 15 y el 85%, más preferentemente entre el 40 y el 85% en peso.

20

En el sentido de la invención, la temperatura de fusión corresponde a la temperatura del pico más endotérmico observado en análisis térmica (DSC) tal como se describe en la norma ISO 11357-3; 1999. El punto de fusión de un pastoso o de una cera se puede medir con la ayuda de un calorímetro de barrido diferencial (DSC), por ejemplo el calorímetro vendido bajo la denominación "MDSC 2920" por la compañía TA Instruments.

25

El protocolo de medición es el siguiente:

Se somete una muestra de 5 mg de pastosos o de cera (según el caso) dispuesta en un crisol a una primera subida en temperatura que va de -20°C a 100°C, a la velocidad de calentamiento de 10°C/minuto, después se enfría de 100°C a -20°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/minuto y finalmente se somete a una segunda subida en temperatura que va de -20°C a 100°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto. Durante la segunda subida en temperatura, se mide la variación de la diferencia de potencia absorbida por el crisol vacío y por el crisol que contiene la muestra de pastosos o de cera en función de la temperatura. El punto de fusión del compuesto es el valor de la temperatura que corresponde al vértice del pico de la curva que representa la variación de la diferencia de potencia absorbida en función de la temperatura.

30

35

La fracción líquida en peso del compuesto pastoso a 23°C es igual a la relación de la entalpía de fusión consumida a 23°C sobre la entalpía de fusión del compuesto pastoso.

40

La entalpía de fusión del compuesto pastoso es la entalpía consumida por el compuesto para pasar del estado sólido al estado líquido. El compuesto pastoso se denomina entonces en estado sólido cuando la totalidad de su masa está en forma sólida cristalina. El compuesto pastoso se denomina en estado líquido cuando la totalidad de su masa está en forma líquida.

45

La entalpía de fusión del compuesto pastoso es igual al área debajo de la curva del termograma obtenido con la ayuda de un calorímetro de barrido diferencial (D.S.C), tal como el calorímetro vendido bajo la denominación MDSC 2920 por la compañía TA Instrument, con una subida en temperatura de 5 o 10°C por minuto, según la norma ISO 11357-3:1999. La entalpía de fusión del compuesto pastoso es la cantidad de energía necesaria para hacer pasar el compuesto del estado sólido al estado líquido. Se expresa en J/g.

50

La entalpía de fusión consumida a 23°C es la cantidad de energía absorbida por la muestra para pasar del estado sólido al estado que presenta a 23°C constituido de una fracción líquida y de una fracción sólida.

55

La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32°C representa preferentemente del 30 al 100% en peso del compuesto, preferentemente del 50 al 100%, más preferentemente del 60 al 100% en peso del compuesto. Cuando la fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32°C es igual al 100%, la temperatura del final del intervalo de fusión del compuesto pastoso es inferior o igual a 32°C.

60

La fracción líquida del compuesto pastoso medida a 32°C es igual a la relación de la entalpía de fusión consumida a 32°C sobre la entalpía de fusión del compuesto pastoso.

La entalpía de fusión consumida a 32°C se calcula de la misma manera que la entalpía de fusión consumida a 23°C.

65

El compuesto pastoso se selecciona preferentemente entre los compuestos sintéticos y los compuestos de origen vegetal. Un compuesto pastoso se puede obtener por síntesis a partir de productos de partida de origen vegetal.

El compuesto pastoso se selecciona ventajosamente entre

- 5 - la lanolina y sus derivados
- 10 - los éteres de poliol seleccionados entre los éteres de pentaeritritol y de polialglicol, los éteres de alcohol graso y de azúcar y sus mezclas, comprendiendo el éter pentaeritritol y de polietilenglicol 5 unidades oxietilenadas (5 OE) (nombre CTFA: PEG-5 éter pentaeritritol), comprendiendo el éter de pentaeritritol y de polipropilenglicol 5 unidades oxipropilenadas (5 OP) (nombre CTFA: PPG-5 éter pentaeritritol), y sus mezclas, y más especialmente la mezcla PEG-5 éter pentaeritritol, PPG-5 éter pentaeritritol y aceite de soja, comercializada bajo la denominación "Lanolide" por la compañía Vevy, mezcla en la que los constituyentes se encuentran en una relación en peso 46/46/8: 46% de PEG-5 éter pentaeritritol, 46% de PPG-5 éter pentaeritritol y 8% de aceite de soja.
- 15 - los compuestos siliconados poliméricos o no
- los compuestos fluorados poliméricos o no
- los polímeros vinílicos, en particular:
- 20 \* los homopolímeros y los copolímeros de olefinas
- \* los homopolímeros y copolímeros de dienos hidrogenados
- 25 \* los oligómeros lineales o ramificados, homo o copolímeros de (met)acrilatos de alquilo que tienen preferentemente un grupo alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>
- \* los oligómeros homo y copolímeros de ésteres vinílicos que tienen unos grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>
- 30 \* los oligómeros homo y copolímeros de viniléteres que tienen unos grupos alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>
- los poliéteres liposolubles que resultan de la polieterificación entre uno o varios dioles de C2-C100, preferentemente de C2-C50,
- 35 - los ésteres,
- y/o sus mezclas.
- El compuesto pastoso es preferentemente un polímero, en particular hidrocarbonado.
- 40 Entre los poliéteres liposolubles, se prefieren en particular los copolímeros de etileno-óxido y/o de propileno-óxido con unos alquilenos-óxidos de larga cadena de C6-C30, más preferentemente tales que la relación ponderal del etileno-óxido y/o del propileno-óxido con los alquilenos-óxidos en el copolímero es de 5:95 a 70:30. En esta familia, se citarán en particular los copolímeros tales que los alquilenos-óxidos de larga cadena estén dispuestos en bloques teniendo un peso molecular medio de 1000 a 10000, por ejemplo un copolímero bloque de polioxi-etileno/polidideciloglicol, tal como como los éteres de dodecanodiol (22 mol) y de polietilenglicol (45 OE) comercializados bajo la marca de ELFACOS ST9 por Akzo Nobel.
- 45 Entre los ésteres, se prefieren en particular:
- 50 - los ésteres de un glicerol oligómero, en particular los ésteres de diglicerol, en particular los condensados de ácido adípico, y de glicerol, para los cuales una parte de los grupos hidroxilos de los gliceroles han reaccionado con una mezcla de ácidos grasos tales como el ácido esteárico, el ácido cáprico, el ácido esteárico y el ácido isoesteárico, y el ácido 12-hidroxiesteárico, a la imagen en particular de los comercializados bajo la marca Softisan 649 por la compañía Sasol
- 55 - el propionato de araquidilo comercializado bajo la marca Waxenol 801 por Alzo,
- los ésteres de fitoesterol.
- 60 - los triglicéridos de ácidos grasos y sus derivados
- los ésteres de pentaeritritol
- 65 - los poliésteres no reticulados que resultan de la policondensación entre un ácido dicarboxílico o un poliácido carboxílico lineal o ramificado de C4-C50 y un diol o un poliol de C2-C50,

los ésteres alifáticos de éster que resultan de la esterificación de un éster de ácido hidroxicarboxílico alifático por un ácido carboxílico alifático. Preferentemente, el ácido carboxílico alifático comprende de 4 a 30 y preferentemente de 8 a 30 átomos de carbono. Se selecciona preferentemente entre el ácido hexanoico, el ácido heptanoico, el ácido octanoico, el ácido etil-2-hexanoico, el ácido nonanoico, el ácido decanoico, el ácido undecanoico, el ácido dodecanoico, el ácido tridecanoico, el ácido tetradecanoico, el ácido pentadecanoico, el ácido hexadecanoico, el ácido heptadecanoico, el ácido octadecanoico, el ácido isoesteárico, el ácido nonadecanoico, el ácido eicosanoico, el ácido isoaraquídico, el ácido octildodecanoico, el ácido heneicosanoico, el ácido docosanoico, y sus mezclas. El ácido carboxílico alifático está preferentemente ramificado. El éster de ácido hidroxi carboxílico alifático procede ventajosamente de un ácido carboxílico alifático hidroxilado que comprende de 2 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 34 átomos de carbono y mejor de 12 a 28 átomos de carbono y de 1 a 20 grupos hidroxilo, preferentemente de 1 a 10 grupos hidroxilo y mejor de 1 a 6 grupos hidroxilo. El éster de ácido hidroxicarboxílico alifático se selecciona entre:

- a) los ésteres parciales o totales de ácidos monocarboxílicos alifáticos monohidroxilados lineales, saturados;
  - b) los ésteres parciales o totales de ácidos monocarboxílicos alifáticos monohidroxilados insaturados;
  - c) los ésteres parciales o totales de poliácidos carboxílicos alifáticos monohidroxilados saturados;
  - d) los ésteres parciales o totales de poliácidos carboxílicos alifáticos polihidroxilados saturados;
  - e) los ésteres parciales o totales de polioles alifáticos de C<sub>2</sub> a C<sub>16</sub> que han reaccionado con un mono o un poliácido carboxílico alifático mono o polihidroxilado,
- y sus mezclas.

- los ésteres de dímero diol y de dímero diácido, llegado el caso, esterificados sobre su(s) función(es) alcohol(es) o ácido(s) libre(s) por unos radicales ácidos o alcoholes, en particular los ésteres dímero dilinoleato, tales ésteres se puede seleccionar en particular entre los ésteres de nomenclatura INCI siguiente: bis-behenil(isoestearil/fitoesteril dimerdilinoileo dimerdilinoileato (Plandool G), el fitoesteril isoestearil dimerdilinoileato (Lusplan, PI-DA, Lusplan PHY/IS-DA), el fitoesteril/isoesteril/cetil/estearil/gehenil dimerdilinoileato (Plandool H o Plandool S), y sus mezclas.

- los ésteres de rosinato hidrogenado, tal como los dímeros dilinoileil de rosinato hidrogenado (Lusplan DD-DHR o DD-DHR de Nippon Fine Chemical)

- y sus mezclas.

De manera ventajosa, el (o los) compuesto(s) pastoso(s) representa preferentemente del 0,1 al 80%, mejor del 0,5 al 60%, mejor del 1 al 30% y mejor aún del 1 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

Cera(s)

Según un modo de realización preferido, la composición según la invención comprende al menos una cera.

La cera considerada en el ámbito de la presente invención es, de manera general, un compuesto lipófilo, sólido a temperatura ambiente (25°C), a cambio de estado sólido/líquido reversible, que tiene un punto de fusión superior o igual a 30°C que puede ir hasta 200°C, y en particular hasta 120°C.

En particular, las ceras que convienen a la invención pueden presentar un punto de fusión superior o igual a 45°C, y en particular superior o igual a 55°C.

Las ceras susceptibles de ser utilizadas en las composiciones según la invención se seleccionan entre las ceras sólidas a temperatura ambiente de origen animal, vegetal, mineral o de síntesis y sus mezclas.

A título ilustrativo de las ceras que convienen a la invención, se pueden citar en particular las ceras hidrocarbonadas como la cera de abeja, la cera de lanolina, y las ceras de insectos de China, la cera de salvado de arroz, la cera de Carnauba, la cera de Candelilla, la cera de Ouricury, la cera de esparto, la cera de bayas, la cera de goma laca, la cera de Japón, y la cera de zumaque; la cera de Montana, las ceras de naranja y de limón, las ceras microcristalinas, las parafinas y la ozoquerita; las ceras de polietileno, las ceras obtenidas mediante la síntesis de Fisher-Tropsch y los copolímeros cerosos así como sus ésteres.

Se pueden citar también unas ceras obtenidas por hidrogenación catalítica de aceites animales o vegetales que tienen unas cadenas grasas, lineales o ramificadas, de C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub>. Entre estas, se puede citar el aceite de jojoba isomerizado tal como el aceite de jojoba parcialmente hidrogenado isomerizado trans fabricado o comercializado por la compañía DESERT WHALE bajo la referencia comercial Iso-Jojoba-50<sup>®</sup>, el aceite de girasol hidrogenado, el aceite de ricino hidrogenado, el aceite de copra hidrogenado, el aceite de lanolina hidrogenado, y el tetraestearato

de di-(trimetilol-1,1,1-propano) vendido bajo la denominación de Hest 2T-4S<sup>®</sup> por la compañía HETERENE.

Se pueden citar también las ceras de silicona (Alquil C<sub>30-45</sub>-dimeticona), las ceras fluoradas.

5 Se pueden utilizar también las ceras obtenidas por hidrogenación de aceite de ricino esterificado con el alcohol cetílico vendidos bajo las denominaciones de Phytowax ricin 16L64<sup>®</sup> y 22L73<sup>®</sup> por la compañía SOPHIM. Tales ceras se describen en la solicitud FR-A-2792190.

10 Como cera, se puede utilizar un (hidroxiesteariloxi)estearato de alquilo de C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> (comprendiendo el grupo alquilo de 20 a 40 átomos de carbono), solo o en mezcla.

Tal cera se vende en particular bajo las denominaciones "Kester Wax K 82 P<sup>®</sup>", "Hydroxypoliester K 82 P<sup>®</sup>" y "Kester Wax K 80 P<sup>®</sup>" por la compañía KOSTER KEUNEN.

15 Como micro ceras que se pueden utilizar en las composiciones según la invención, se pueden citar en particular las micro ceras de carnauba tales como la comercializada bajo la denominación de MicroCare 350<sup>®</sup> por la compañía MICRO POWDERS, las micro ceras de cera sintética tales como la comercializada bajo la denominación de MicroEase 114S<sup>®</sup> por la compañía MICRO POWDERS, las micro ceras constituidas de una mezcla de cera de carnauba y de cera de polietileno tales como las comercializadas bajo las denominaciones de Micro Care 300<sup>®</sup> y 310<sup>®</sup> por la compañía MICRO POWDERS, las micro ceras constituidas de una mezcla de cera de carnauba y de cera sintética tales como las comercializadas bajo la denominación de Micro Care 325<sup>®</sup> por la compañía MICRO POWDERS, las micro ceras de polietileno tales como las comercializadas bajo las denominaciones de Micropoly 200<sup>®</sup>, 220<sup>®</sup>, 220L<sup>®</sup> y 250S<sup>®</sup> por la compañía MICRO POWDERS y las micro ceras de politetrafluoroetileno tales como las comercializadas bajo las denominaciones de Microslip 519<sup>®</sup> y 519 L<sup>®</sup> por la compañía MICRO POWDERS.

25 La composición según la invención puede comprender un contenido en ceras que va del 0,1 al 30% en peso con respecto al peso total de la composición, en particular puede contener del 0,5 al 20%, más particularmente del 1 al 15%.

30 Medio fisiológicamente aceptable

Por "medio fisiológicamente aceptable" se entiende un medio compatible con las materias queratínicas, como los aceites o los disolventes orgánicos habitualmente empleados en las composiciones cosméticas.

35 El medio fisiológicamente aceptable de la composición según la invención puede también comprender uno o varios disolventes orgánicos, fisiológicamente aceptables (tolerancia, toxicología y tacto aceptables).

Resina adhesiva

40 Según un modo de realización particularmente ventajoso, la composición según la invención comprende al menos una resina seleccionada entre la colofonia, los derivados de colofonia, las resinas hidrocarbonadas y sus mezclas.

45 Este modo de realización particular permite la obtención en particular de una composición de maquillaje y/o de cuidado de materias queratínicas, y en particular de los labios y/o de la piel, que permite obtener un depósito (en particular de maquillaje) denso y homogéneo que se deposita fácilmente sobre las materias queratínicas (en particular sobre la piel y/o los labios), y que presenta una persistencia del color y del brillo satisfactorios, a la aplicación y en el tiempo, en particular 1 hora después de la aplicación.

50 Además, el depósito obtenido es cómodo (sin sensación de tirantez o de sequedad).

Según este modo de realización, la composición está preferiblemente en forma sólida y comprende al menos un cuerpo graso sólido. En particular, puede presentarse en forma de barra de labios en barra.

55 La resina utilizada en la composición según la invención (también denominada resina adhesiva) tiene preferentemente un peso molecular medio en número inferior o igual a 10000 g/mol, en particular que va de 250 a 10000 g/mol, preferentemente inferior o igual a 5000 g/mol, en particular que va de 250 a 5000 g/mol, mejor inferior o igual a 2000 g/mol, en particular que va de 250 a 2000 g/mol, y mejor aún inferior o igual a 1000 g/mol, en particular que va de 250 a 1000 g/mol.

60 Se determinan los pesos moleculares medios en número (Mn) por cromatografía líquida por permeación de gel (disolvente THF, curva de calibración establecida con unos calibrados de poliestireno lineal, detector refractométrico).

65 La resina de la composición según la invención es ventajosamente una resina denominada adhesiva. Tales resinas se describen en particular en el Handbook of Pressure Sensitive Adhesive, editado por Donatas Satas, 3<sup>a</sup> ed., 1989, p. 609-619.

La resina de la composición según la invención se selecciona entre la colofonia, los derivados de colofonia, las resinas hidrocarbonadas y sus mezclas.

- 5 Preferentemente, la resina es una resina hidrocarbonada indénica, que puede eventualmente ser hidrogenada, y preferentemente que es hidrogenada.

La colofonia es una mezcla que comprende mayoritariamente unos ácidos orgánicos denominados ácidos de colofonia (principalmente unos ácidos de tipo abiético y de tipo pimárico).

- 10 Existen tres tipos de colofonia: la colofonia ("gum rosin") obtenida por incisión sobre los árboles vivos, la colofonia de madera ("wood rosin") que se extrae de los tocones o de la madera de pino, el aceite de tall ("tall oil rosin") que se obtiene de un subproducto de la producción del papel.

- 15 Los derivados de colofonia pueden proceder en particular de la polimerización, de la hidrogenación y/o de la esterificación (por ejemplo con unos alcoholes polihídricos tales como el etilenglicol, el glicerol, el pentaeritritol) de los ácidos de colofonias. Se pueden citar por ejemplo los ésteres de colofonias comercializados bajo la referencia FORAL 85, PENTALYN H y STAYBELITE ESTER 10 por la compañía HERCULES; SYLVATAC 95 y ZONESTER 85 por la compañía ARIZONA CHEMICAL o también UNIREZ 3013 por la compañía UNION CAMP.

- 20 Las resinas hidrocarbonadas se seleccionan entre los polímeros de bajo peso molecular que se pueden clasificar, según el tipo de monómero que comprenden, en:

- 25 - resinas hidrocarbonadas indénicas, en particular tales como las resinas procedentes de la polimerización en proporción mayoritaria de monómero indeno y en proporción minoritaria de monómero seleccionado entre el estireno, el metilindeno, el metilestireno y sus mezclas. Estas resinas pueden eventualmente ser hidrogenadas. Estas resinas pueden presentar un peso molecular que va de 290 a 1150 g/mol.

- 30 Como ejemplos de resinas indénicas, se pueden citar las comercializadas bajo la referencia SCOREZ 7105 por la compañía Exxon Chem., NEVCHEM 100 y NEVEX 100 por la compañía Neville Chem., NORSOLENE S105 por la compañía Sartomer, PICCO 6100 por la compañía Hercules y RESINALL por la compañía Resinall Corp., o los copolímeros indeno/metilestireno/estireno hidrogenado comercializados bajo la denominación "REGALITE" por la compañía Eastman Chemical, en particular REGALITE R 1100, REGALITE R 1090, REGALITE R-7100, REGALITE R1010 HYDROCARBON RESIN, REGALITE R1125 HYDROCARBON RESIN.

- 35 - las resinas alifáticas de pentanodieno tales como las procedentes de la polimerización mayoritariamente del monómero 1,3-pentanodieno (trans o cis piperileno) y de monómero minoritario seleccionado entre el isopreno, el buteno, el 2-metil-2-buteno, el penteno, el 1,4-pentanodieno y sus mezclas. Estas resinas pueden presentar un peso molecular que va de 1000 a 2500 g/mol.

- 40 Tales resinas de 1,3-pentanodieno son comercializadas por ejemplo bajo las referencias PICCOTAC 95 por la compañía Eastman Chemical, SCOREZ 1304 por la compañía Exxon Chemicals, NEVTAC 100 por la compañía Neville Chem. o WINGTACK 95 por la compañía Goodyear;

- 45 - las resinas mixtas de pentanodieno y de indeno, que proceden de la polimerización de una mezcla de monómeros de pentanodieno y de indeno tales como los descritos anteriormente, como por ejemplo las resinas comercializadas bajo la referencia SCOREZ 2101 por la compañía Exxon Chemicals., NEVPENE 9500 por la compañía Neville Chem., HERCOTAC 1148 por la compañía Hercules., NORSOLENE A 100 por la compañía Sartomer, WINGTACK 86, WINGTACK EXTRA y WINGTACK PLUS por la compañía Goodyear,

- 50 - las resinas dienos de los dímeros del ciclopentanodieno tales como las procedentes de la polimerización del primer monómero seleccionado entre el indeno y el estireno, y del segundo monómero seleccionado entre los dímeros del ciclopentanodieno tales como el dicitriclopentanodieno, el metildicitriclopentanodieno, los otros dímeros del pentanodieno, y sus mezclas. Estas resinas presentan generalmente un peso molecular que va de 500 a 800 g/mol, tales como, por ejemplo, las comercializadas bajo la referencia BETAPRENE BR 100 por la compañía Arizona Chemical Co., NEVILLE LX-685-125 et NEVILLE LX-1000 por la compañía Neville Chem., PICCODIENE 2215 por la compañía Hercules, PETRO-REZ 200 por la compañía Lawter o RESINALL 760 por la compañía Resinall Corp.;

- 55 - las resinas dienos de los dímeros del isopreno tales como las resinas terpénicas procedentes de la polimerización de al menos un monómero seleccionado entre  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, limoneno, y sus mezclas. Estas resinas pueden presentar un peso molecular que va de 300 a 2000 g/mol. Tales resinas son comercializadas por ejemplo bajo la denominación PICCOLYTE A115 y S 125 por la compañía Hercules, ZONAREZ 7100 o ZONATAC 105 LITE por la compañía ARIZONA Chem.;

- 65 - las poliolefinas C6-C20 hidrogenadas, tales como las comercializadas bajo las denominaciones EASTOTAC H-142W, EASTOTAC H-142R, y EASTOTAC H-100W por la compañía Eastman Chemical Co.

- 5 Según un modo preferido de realización, la resina se selecciona entre las resinas hidrocarbonadas indénicas en particular los copolímeros indeno/metilestireno/estireno hidrogenado comercializados bajo la denominación "REGALITE" por la compañía Eastman Chemical, tales como REGALITE R 1100, REGALITE R 1090, REGALITE R-7100, REGALITE R1010 HYDROCARBON RESIN, REGALITE R1125 HYDROCARBON RESIN.
- 10 La resina adhesiva puede estar presente en la composición según la invención en una cantidad que va del 0,1 al 45% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente que va del 0,5 al 30% en peso, más preferiblemente que va del 1 al 15% en peso.
- 15 De manera preferida, la relación másica resina de peso molecular medio en número inferior o igual a 10000 g/mol/copolímero etilénico secuenciado está comprendido entre 1/20 y 20/1, preferentemente entre 1/10 y 10/1, o mejor entre 1/5 y 5/1.
- 20 Según este modo de realización según el cual la composición comprende al menos una resina tal como se ha descrito anteriormente, la composición está preferentemente en forma sólida y comprende al menos un cuerpo graso sólido, tal como una cera o un cuerpo graso pastoso.
- De manera ventajosa, según este modo de realización, el o los compuestos pastosos representan, si están presentes en la composición, preferentemente del 0,1 al 80%, mejor del 0,5 al 60%, mejor del 1 a 30% y mejor aún del 1 al 20% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 25 Según un modo de realización preferido, la composición según la invención comprende al menos una cera.
- Según este modo de realización, la composición según la invención puede comprender un contenido en ceras que va del 0,1 al 30% en peso con respecto al peso total de la composición, en particular puede contener del 0,5 al 20%, más particularmente del 1 al 15%.
- 30 La composición sólida según la invención presenta, a temperatura ambiente (20°C), y a presión atmosférica (760 mm de Hg), una dureza superior a 30 Nm<sup>-1</sup>, preferentemente superior a 40 Nm<sup>-1</sup>.
- Polímero filmógeno adicional
- 35 La composición puede comprender, además del copolímero descrito anteriormente, un polímero adicional tal como un polímero filmógeno.
- Según la presente invención, se entiende por "polímero filmógeno" un polímero capaz de formar por sí solo o en presencia de un agente auxiliar de filmicación, un depósito continuo sobre un soporte, en particular sobre las materias queratínicas.
- 40 Entre los polímeros filmógenos utilizables en la composición de la presente invención, se pueden citar los polímeros sintéticos, de tipo radicalario o de tipo policondensado, los polímeros de origen natural y sus mezclas. Como polímero filmógeno, se pueden citar en particular los polímeros acrílicos, los poliuretanos, los poliésteres, las poliamidas, las poliureas, los polímeros celulósicos como la nitrocelulosa.
- 45 El polímero se puede asociar a uno o más agentes auxiliares de filmicación. Tal agente de filmicación se puede seleccionar entre todos los compuestos conocidos por el experto en la materia como siendo susceptible de cumplir la función buscada, y en particular seleccionarse entre los agentes plastificantes y los agentes de coalescencia.
- 50 Gelificante
- La composición según la invención puede comprender además un gelificante lipófilo.
- Puede tratarse en particular de gelificantes lipófilos, orgánicos o minerales, poliméricos o moleculares.
- 55 Como gelificantes lipófilos, se pueden citar las arcillas, eventualmente modificadas como las hectoritas modificadas, la sílice tratada hidrófoba, y sus mezclas.
- Materia colorante
- 60 La composición según la invención puede comprender además una materia colorante seleccionada entre los colorantes hidrosolubles y las materias colorantes pulverulentas como los pigmentos, los nácares, y las lentejuelas bien conocidas por el experto en la materia. Las materias colorantes pueden estar presentes en la composición, en un contenido que va del 0,01% al 50% en peso, con respecto al peso de la composición, preferiblemente del 0,01 al 30% en peso.
- 65

Por pigmentos, se debe de comprender unas partículas de cualquier forma, blancas o coloreadas, minerales u orgánicas, insolubles en el medio fisiológico, destinadas a colorear la composición.

5 Por nácares, se debe de comprender unas partículas de cualquier forma irisadas, en particular producidas por ciertos moluscos en su concha o bien sintetizadas.

10 Los pigmentos pueden ser blancos o coloreados, minerales y/u orgánicos. Se pueden citar, entre los pigmentos minerales, el dióxido de titanio, eventualmente tratado en superficie, los óxidos de circonio 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, los polvos metálicos como el polvo de aluminio, el polvo de cobre.

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

15 Se pueden citar también los pigmentos con efecto, tales como las partículas que comprenden un sustrato orgánico o mineral natural o sintético, por ejemplo el vidrio, las resinas acrílicas, el poliéster, el poliuretano, el polietileno tereftalato, las cerámicas o las alúminas, siendo dicho sustrato recubierto o no de sustancias metálicas como el aluminio, el oro, la plata, el platino, el cobre, el bronce, o de óxidos metálicos como el dióxido de titanio, el óxido de hierro, el óxido de cromo y sus mezclas.

20 Los pigmentos nacarados se pueden seleccionar entre los pigmentos nacarados blancos tales como la mica recubierta de titanio, o de oxiclورو de bismuto, los pigmentos nacarados coloreados tales como la mica titanio recubierta con óxidos de hierro, la mica titanio recubierta con, en particular, azul férrico u óxido de cromo, la mica titanio recubierta con un pigmento orgánico del tipo antes citado, así como los pigmentos nacarados a base de oxiclورو de bismuto. Se pueden utilizar también los pigmentos interferenciales, en particular de cristales líquidos o multicapas.

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

30 Cargas

La composición según la invención puede además comprender una o varias cargas, en particular en una cantidad que va del 0,01% al 50% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente que va del 0,01% al 30% en peso. Por cargas, se debe de comprender unas 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 la composición se fabrica. Estas cargas sirven en particular para modificar la reología o la textura de la composición.

40 Las cargas pueden ser minerales u orgánicas de cualquier forma, plaquetarias, esféricas u oblongas, sea cual la forma cristalográfica (por ejemplo en hoja, cúbica, hexagonal, ortorrómbica, etc.). Se puede citar el talco, la mica, la sílice, el caolín, los polvos de poliamida (Nylon®)(Orgasol® de Atochem), de poli-β-alanina, y de polietileno, los polvos de polímeros de tetrafluoroetileno (Téflon®), la lauroil-lisina, el almidón, el nitrato de boro, las microesferas huecas poliméricas tales como las de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo como Expancel® (Nobel Industrie), de copolímeros de ácido acrílico (Polytrap® de la compañía Dow Corning), el carbonato de calcio precipitado, el carbonato y el hidro-carbonato de magnesio, la hidroxiapatita, las microesferas de sílice huecas (Silica Beads® de Maprecos), las microcápsulas de vidrio o de cerámica, los jabones metálicos derivados de ácidos orgánicos carboxílicos que tienen 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, el miristato de magnesio.

50 La composición según la invención puede presentarse en particular en forma de suspensión, de dispersión, de solución, de gel, de emulsión, en particular de emulsión aceite en agua (H/E) o agua en aceite (E/H), o múltiple (E/H/E o poliH/H/E) o H/E/H), en forma de crema, de pasta, de espuma, de dispersión de vesículas, en particular de lípidos iónicos o no, de loción bifásica o multifásica, de spray, de polvo, de pasta, en particular de pasta blanda.

55 De manera preferida, la composición según la invención comprende menos del 3%, o mejor, menos del 1% de agua en peso con respecto al peso total de la composición. De manera también preferida, la composición es totalmente anhidra. Por anhidra, se entiende en particular que el agua no se añade preferentemente de manera deliberada a la composición, sino que puede estar presente en estado de trazas en los diferentes compuestos utilizados en la composición.

60 El experto en la materia podrá seleccionar la forma galénica apropiada, así como su método de preparación, en base a sus conocimientos generales, teniendo en cuenta, por un lado, la naturaleza de los constituyentes utilizados, en particular de su solubilidad en el soporte y, por otro lado, de la aplicación considerada para la composición.

65 La composición según la invención puede destinarse al cuidado y/o al maquillaje de las materias queratínicas, en particular de los labios y de la piel, en particular de los labios.

La composición según la invención puede estar en forma de un brillo líquido.

La composición según la invención puede estar en forma sólida, en barra o vertido en copela, por ejemplo.

Los ejemplos siguientes ilustran de manera no limitativa la invención.

Las cantidades son expresadas en porcentaje másico.

Ejemplos

Ejemplo 1: preparación de un copolímero de poli (acrilato de isobornilo / metacrilato de isobornilo / acrilato de isobutilo / ácido acrílico)

Se introducen 300 g de isododecano en un reactor de 1 litro, después se sube la temperatura a fin de pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añade después, 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<sup>®</sup> 141 de Akzo Nobel).

y se mantiene la mezcla durante 1h30 a 90°C.

Se introduce después a la mezcla anterior, todavía 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, después se enfría el conjunto.

Se obtiene así una solución que contiene 50% de materia seca de copolímero en 50% de isododecano que comprende una primera secuencia o bloque poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo) que tiene una Tg de 128°C, una segunda secuencia poli (acrilato de isobutilo/ácido acrílico) que tiene una Tg de -9°C y una secuencia intermedia que es un copolímero estadístico acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de isobutilo/ácido acrílico.

La Tg del copolímero es de 74°C.

Se trata de Tg teóricas calculadas por la Ley de Fox.

Ejemplo 2 según la invención: Destilación del disolvente de síntesis (el isododecano) por adición del neopentanoato de octildodecilo

Se calienta la solución obtenida en el ejemplo 1 a 130°C bajo un vacío de 100 mbar para evaporar el isododecano añadiendo simultáneamente el neopentanoato de octildodecilo. La totalidad del isododecano se sustituye por la cantidad de neopentanoato de octildodecilo en peso.

La utilización del neopentanoato de octildodecilo permite evaporar la totalidad del isododecano, éste no subsiste eventualmente sólo en estado de trazas residuales. Se obtiene así una solución al 50% de materia seca en copolímero en un 50% de neopentanoato de octildodecilo.

Ejemplo 3 comparativo: Destilación del disolvente de síntesis (el isododecano) por adición de Parleam

Se calienta la solución obtenida en el ejemplo 1 a 130°C bajo un vacío de 100 mbar para evaporar el isododecano añadiendo simultáneamente el poliisobuteno hidrogenado (Parleam de NOF Corporation).

La utilización del Parleam no permite evaporar la totalidad del isododecano. Se obtiene finalmente el copolímero en solución en un 37,5% en peso de Parleam y un 12,5% en peso de isododecano. Más allá de este límite, la mezcla se vuelve demasiado viscosa y no manipulable y ya no es posible destilar el resto del isododecano.

Se obtiene así una solución del 50% de materia seca en copolímero en un 37,5% en peso de Parleam y un 12,5% de isododecano.

Ejemplo 4 comparativo: Destilación del disolvente de síntesis (el isododecano) por adición de Belsil PDM 1000 de Wacker

Se calienta la solución obtenida en el ejemplo 1 a 130°C bajo un vacío de 100 mbar para evaporar el isododecano añadiendo simultáneamente el aceite siliconado TRIMETILSILOXIFENIL DIMETICONA (Belsil PDM 1000 de Wacker).



## ES 2 645 387 T3

La utilización de este aceite siliconado no permite evaporar la totalidad del isododecano. Se obtiene finalmente una solución al 50% en peso de copolímero en un 10% en peso de Belsil PDM 1000 y un 40% en peso de isododecano. Más allá de este límite, la mezcla se vuelve demasiado viscosa y no manipulable, y ya no es posible destilar el resto del isododecano.

5

### Ejemplo 5: Composición de barra de labios en barra

	COMPUESTOS	COMPOSICIÓN 1 SEGÚN LA INVENCION (% en peso)
Fase A	DIISOSTEARIL MALATO (SCHERCEMOL DISM de LUBRIZOL)	5,07
	POLIISOBUTENO HIDROGENADO (PARLEAM de NOF CORPORATION)	11,15
	TRIMETIL PENTAFENIL TRISILOXANO (DOW CORNING PH-1555 HRI COSMETIC FLUID de DOW CORNING)	33,68
	FENIL TRIMETICONA (DOW CORNING 556 COSMETIC GRADE FLUID de DOW CORNING)	5,07
Fase B	ACEITE DE CASTOR HIDROGENADO / COPOLIMERO ÁCIDO SEBÁCICO (CRODABOND CSA de -CRODA)	11,15
	Poli(metacrilato de isobornilo-co-acrilato de isobornilo-co-acrilato de isobutilo-co-ácido acrílico) al 50% de materia activa en un 50% de octildodecil neopentanoato tal como se prepara en el ejemplo 2 anterior (Mexomère PAZ de Chimex)	8
Fase C	CERA MICROCRISTALINA (MICROWAX HW de PARAMELT)	4,1
	VP/EICOSENO COPOLIMERO (ANTARON V 220F O GANEX V 220F de ISP)	5
	ALQUIL C20-40-ESTEARATO (KESTER WAX K 82 H de KOSTER KEUNEN)	6,8
Fase D	ÓXIDOS FÉRRICOS (SICOMET BRUN ZP 3569 de BASF)	4,28
	BLUE 1 LAKE CI 42090	1,31
	DIÓXIDO DE TITANIO (TIPAQUE PF-671 de ISHIHARA SANGYO)	1,79
	RED 28 LAKE de SUNCROMA RED 28 AL LAKE C14-6623 de SUN	2,6
	Total:	100

10 La composición de barra de labios se prepara según el protocolo siguiente:

En un primer tiempo, las cargas y/o los pigmentos de la fase D se trituran en la trituradora tricilíndrica en una parte de la fase oleosa A.

15 El resto de los ingredientes de las fases B y C se mezclan después a una temperatura del orden de 100°C.

El triturado pigmentario y/o los activos predispersados se añaden entonces en la mezcla a una temperatura del orden de 100°C.

20 Finalmente, la composición se vierte en un molde que permite la obtención de barras de 12,7 mm de diámetro y el conjunto se deja enfriar en un congelador aproximadamente una hora.

La dureza de la composición se mide según el método descrito anteriormente y es de 111 Nm<sup>-1</sup>.

25 La composición aplicada sobre los labios es agradable a la aplicación, brillante y presenta una buena persistencia del color y del brillo.

Además, no necesita envasarse en un "packaging" estanco.

30 Ejemplo 6: composición de barra de labios de tipo brillo líquido

NOMBRE	Composición 2 (% másico)
Perhidroescualeno vegetal refinado (Nombre INCI = escualeno)	10,86
Octil-2 dodecanol	15,39
Óxido de titanio rutilo tratado aluminado/sílice/trimetilpropano	2,74
RED 7	0,54
Lake Blue 1	0,16
Lake Yellow 6	2,58

NOMBRE	Composición 2 (% másico)
Oxido de hierro negro	0,25
Mica – dióxido de titanio – óxido de hierro marrón	2
Polifeniltrimetilsiloxi dimetilsiloxano (Belsil PDM 1000 de WACKER (viscosidad 1000 cPs, PM: 9000)	20,03
Sílice pirogenado hidrófobo, tratado en superficie por dimetilsilano (AEROSIL R 972 de DEGUSSA)	4,5
Poli(metacrilato de isobornilo-co-acrilato de isobornilo-co-actilato de isobutilo-co-ácido acrílico) al 50% en materia activa en un 50% de octildodecil neopentanoato tal como se prepara en el ejemplo 2 anterior (Mexomère PAZ de Chimex)	30
Polibutileno (INDOPOL H 100 (PM : 920) d'INEOS)	10,65
Perfume	0,3
Total	100

El modo de realización para la formulación siguiente es el siguiente:

- 5 \* los pigmentos se trituran 3 veces en la trituradora tricilíndrica en el octildodecanol llevado previamente a 60°C. El triturado se deja enfriar a temperatura ambiente (25°C) en un cazo de doble pared o un vaso de precipitación.
- \* el copolímero, el escualeno, el polibutileno, los nácares y el perfume se añaden al triturado. El conjunto se agita en turbina (tipo: Rayneri) para homogeneizar.
- 10 \* cuando la mezcla es homogénea, el polifenil trimetilsiloxi dimetilsiloxano se añade bajo una agitación a 800 rpm en Rayneri durante 30 minutos aproximadamente.
- \* finalmente, la sílice pirogenada se añade en lluvia y la agitación en turbina se mantiene a 1000 rpm durante 20 minutos.
- 15 Esta composición de brillo, aplicada sobre los labios de un solo gesto, presenta unas propiedades de comodidad y de brillo satisfactorias.
- 20 La composición presenta además una buena persistencia del color y de brillo. No necesita envasarse en un "packaging" estanco.

Ejemplos 7 y 8: barra de labios en barra

- 25 Se ha preparado una composición 4 de barra de labios según la invención y una composición 3 comparativa que no pertenece a la invención, que comprende los ingredientes siguientes (cantidades en porcentaje másico):

	Materias primas (Nombre INCI US)	Composición 3 comparativa (fuera de la invención)	Composición 4 según la invención
Fase A	NEOPENTANOATO DE OCTILDODECILO	17,31	7,42
	POLIISOBUTENO HIDROGENADO (PARLEAM de NOF Corporation)	6,53	6,53
	VinilPirrolidona/HEXADECENO COPOLÍMERO (Antaron V216 de ISP)	8,21	8,21
Fase B	ISOHEXADECANO	18,30	18,30
	COPOLÍMERO ESTIRENO /METILO ESTIRENO/INDENO HIDROGENADO (REGALITE R1100 de EASTMAN CHEMICAL)	7,91	7,91
	Poli(metacrilato de isobornilo-co-acrilato de isobornilo-co-acrilato de isobutilo-co-ácido acrílico) al 50% en materia activa en un 50% de octildodecil neopentanoatoselon el ejemplo 2 anterior	-	9,89
Fase C	COPOLÍMERO VinilPirrolidona /EICOSENO (Antaron V220F de ISP)	1,98	1,98
	CERA DE POLIETILENO (Performalene 500-L de New Fase Technologies)	10,88	10,88
Fase D	Óxidos de hierro	3,39	3,39
	Colorante azul	1,04	1,04
	Dióxido de titanio	1,41	1,41
	Colorante rojo	2,06	2,06

## ES 2 645 387 T3

Fase E	TRIMETILSILOXIFENIL DIMETICONA (BELSIL 1000 de Wacker)	20,97	20,97
	Total :	100	100

Las composiciones 3 y 4 se obtienen según el protocolo siguiente:

5 En un primer tiempo, las cargas y los pigmentos de la fase D se trituran en trituradora tri-cilíndrica en una parte de la fase oleosa.

El resto de los ingredientes liposolubles son después mezclados a una temperatura del orden de 100°C.

10 El triturado o los activos pre-dispersados son entonces añadidos en la fase oleosa.

Finalmente, la composición se vierte en un molde que permite la obtención de barras de 12,7 mm de diámetro y el conjunto se deja enfriar en un congelador durante aproximadamente una hora.

15 Durante la aplicación sobre los labios de cada una de las dos composiciones 3 y 4, la barra de labios de composición 4 según la invención, por comparación con la composición comparativa 3 que no contiene copolímero secuenciado, es más untuoso en la aplicación y el depósito formado es más denso y más cómodo.

20 Además, 1 hora después de la aplicación, se observa que el depósito sobre los labios realizado con la composición 4 permanece más denso y más cómodo y presenta una mejor persistencia del brillo y del color que el realizado con la composición 3.

## REIVINDICACIONES

1. Composición cosmética para el maquillaje y/o el cuidado de las materias queratínicas que comprende, en un medio fisiológicamente aceptable, al menos:

5 a) un copolímero etilénico secuenciado (también denominado polímero etilénico secuenciado), que contiene al menos una primera secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) superior o igual a  $40^\circ\text{C}$  y que procede en su totalidad o en parte de uno o varios monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a  $40^\circ\text{C}$ , siendo dicha primera secuencia obtenida a partir:

- de al menos un monómero metacrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$  en la que  $\text{R}'_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ , y

15 - de al menos un monómero acrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  en la que  $\text{R}_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ ,

y al menos una segunda secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a  $20^\circ\text{C}$  y que procede en su totalidad o en parte de uno o varios segundos monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a  $20^\circ\text{C}$ , y de un monómero adicional seleccionado entre el ácido acrílico;

estando dicha primera secuencia y dicha segunda secuencia unidas entre sí por un segmento intermedio estadístico que comprende al menos uno de dichos primeros monómeros constitutivos de la primera secuencia y al menos uno de dichos segundos monómeros constitutivos de la segunda secuencia, y teniendo dicho copolímero secuenciado un índice de polidispersabilidad I superior a 2, y al menos

30 b) un aceite éster hidrocarbonado no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/moles;

comprendiendo dicha composición menos del 5% en peso de aceite volátil cuyo punto de inflamación es inferior o igual a  $80^\circ\text{C}$ , con respecto al peso total de la composición.

35 2. Composición cosmética según la reivindicación anterior, caracterizada por que no comprende aceite volátil cuyo punto de inflamación es inferior o igual a  $80^\circ\text{C}$ .

3. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dicho o dichos segundos monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a  $20^\circ\text{C}$ , se seleccionan entre:

40 - los acrilatos de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,

representando  $\text{R}_3$  un grupo alquilo no sustituido de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ , lineal o ramificado, con la excepción del grupo tertio-butilo, en el que se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N, S,

45 - los metacrilatos de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,

representando  $\text{R}_4$  un grupo alquilo no sustituido de  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$  lineal o ramificado, en el que se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios grupos heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

50 - los ésteres de vinilo de fórmula  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

en la que  $\text{R}_5$  representa un grupo alquilo de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$  lineal o ramificado;

55 - los éteres de alcohol vinílico y de alcohol de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$ ,

- los N-alquilo de  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{12}$  acrilamidas, tales como la N-octilacrilamida,

60 - y sus mezclas.

4. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el copolímero etilénico secuenciado es un copolímero que comprende al menos un monómero acrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  en la que  $\text{R}_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{12}$  y al menos un monómero metacrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$  en la que  $\text{R}'_2$  representa un grupo cicloalquilo de  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{12}$ , al menos un segundo

monómero acrilato de fórmula  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ , en la que  $\text{R}_3$  representa un grupo alquilo no sustituido de  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$ , lineal o ramificado, con la excepción del grupo tertibutilo, y al menos un monómero ácido acrílico.

- 5 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que  $\text{R}_2$  y  $\text{R}'_2$  representan, independiente o simultáneamente, un grupo isobornilo.
- 10 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dicho copolímero se obtiene a partir de al menos un monómero metacrilato de isobornilo, al menos un monómero acrilato de isobornilo, al menos un monómero acrilato de isobutilo y al menos un monómero de ácido acrílico.
- 15 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dicho copolímero comprende del 50 al 80% en peso de metacrilato/acrilato de isobornilo, del 10 al 30% en peso de acrilato de isobutilo y del 2 al 10% en peso de ácido acrílico.
- 20 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende del 0,5 al 40% en peso de materia activa de copolímero secuenciado, y ventajosamente del 1 al 40% en peso, en particular del 2 al 30% en peso, incluso del 2 al 20% en peso de materia activa de copolímero con respecto al peso total de la composición.
- 25 9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que dicho aceite hidrocarbonado no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/moles es el octildodecil neopentanoato.
- 30 10. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la relación másica entre dicho copolímero secuenciado y el aceite éster hidrocarbonado no volátil que comprende al menos 16 átomos de carbono y que tiene una masa molar inferior a 650 g/moles, es inferior a 1.
- 35 11. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende menos del 3% de agua, mejor menos del 1% o también es totalmente anhidra.
- 40 12. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende además al menos un aceite volátil cuyo punto de ignición es superior a 80°C.
- 45 13. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende al menos un aceite no volátil adicional, y/o una carga y/o una materia colorante.
- 50 14. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende al menos un cuerpo graso sólido seleccionado entre las ceras y/o los cuerpos grasos pastosos, estando la composición preferentemente en forma sólida.
- 55 15. Composición cosmética según la reivindicación anterior, caracterizada por que está en forma sólida y por que comprende al menos una resina de peso molecular medio en número inferior o igual a 10000 g/mol seleccionada entre las resinas hidrocarbonadas indénicas, preferentemente hidrogenadas, y sus mezclas.
16. Composición cosmética según la reivindicación anterior, caracterizada por que la resina hidrocarbonada indénica está hidrogenada.
17. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la resina es una resina indénica seleccionada entre los copolímeros indeno/metilestireno/estireno hidrogenados.
18. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la resina está presente en una cantidad que va del 0,1 al 30% en peso, con respecto al peso total de la composición, preferentemente que va del 0,3 al 20% en peso, más preferiblemente que va del 0,5 al 15% en peso.
19. Procedimiento cosmético de maquillaje de las materias queratínicas que comprende la aplicación sobre dichas materias queratínicas, y en particular los labios o la piel, de una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.