

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 603**

51 Int. Cl.:

C08F 293/00	(2006.01)	A61Q 5/00	(2006.01)
A61K 8/90	(2006.01)		
A61Q 1/02	(2006.01)		
A61Q 1/04	(2006.01)		
A61Q 1/10	(2006.01)		
A61Q 17/04	(2006.01)		
A61Q 19/00	(2006.01)		
A61Q 19/04	(2006.01)		
A61Q 3/02	(2006.01)		
C08F 20/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2012 E 12728665 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2707404**

54 Título: **Polímero secuenciado que comprende acrilato de isobutilo y ácido acrílico, composición cosmética y procedimiento de tratamiento**

30 Prioridad:

13.05.2011 FR 1154161
19.05.2011 US 201161487751 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FARCET, CÉLINE y
LION, BERTRAND

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 555 603 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

- Polímero secuenciado que comprende acrilato de isobutilo y ácido acrílico, composición cosmética y procedimiento de tratamiento
- 5 La presente invención se refiere a nuevos polímeros secuenciados, así como a las composiciones cosméticas que los comprenden, y a un procedimiento de tratamiento cosmético que los utiliza.
- 10 Los polímeros secuenciados, también denominados de bloques, transportables en un medio no acuoso, en particular solubles o dispersos en dicho medio, presentan unas propiedades filmógenas interesantes, pero pueden ser penalizados en aplicaciones en el campo del maquillaje, en particular por sus sensibilidades a los cuerpos grasos, tales como los aceites alimenticios o el sebo.
- 15 La presente invención tiene por objetivo proponer unos polímeros secuenciados poco sensibles a los cuerpos grasos, en particular a los aceites alimenticios y al sebo.
- En efecto, se ha observado que la presencia de ciertos monómeros dentro de una misma secuencia, relacionada con una configuración particular del polímero (serie de secuencias) podría permitir alcanzar este objetivo.
- 20 La presente invención tiene por lo tanto por objeto un polímero di o tri-secuenciado de estructura AB, ABA o BAB, que comprende al menos una secuencia A que comprende acrilato de isobutilo y ácido acrílico.
- La invención se refiere también a una composición cosmética que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos tal polímero.
- 25 Los polímeros según la invención son preferentemente filmógenos y poco o nada sensibles a los aceites alimenticios, por lo tanto susceptibles de ser empleados ventajosamente en composiciones de maquillaje.
- 30 Por filmógeno, se entiende un polímero capaz de formar, por sí mismo o en presencia de un agente auxiliar de filmificación, un depósito continuo sobre un soporte, en particular sobre las materias queratínicas.
- Los polímeros según la invención presentan por otro lado una buena resistencia al aceite de oliva ("food proof"), mejorada con respecto a los polímeros secuenciados conocidos.
- 35 El polímero secuenciado según la invención es de estructura seleccionada entre las estructuras siguientes: AB, BA y BAB.
- Puede comprender por lo tanto dos secuencias distintas y por lo tanto ser un polímero di-bloque que se puede simbolizar por AB, que comprende una secuencia A y una secuencia B. Puede también comprender tres secuencias distintas y por lo tanto ser un polímero tri-bloque que se puede simbolizar o bien por ABA (o ABA') cuando comprende una secuencia central B y dos secuencias externas A (o A y A'), idénticas o no, pero generalmente idénticas; o bien por BAB (o BAB') cuando comprende una secuencia central A y dos secuencias externas B (o B y B'), idénticas o no, pero generalmente idénticas.
- 40
- 45 Preferentemente, se trata de un polímero etilénico, es decir un polímero obtenido por polimerización de monómeros que comprenden una insaturación etilénica, preferentemente una sola insaturación etilénica por monómero.
- Preferentemente, el polímero secuenciado es lineal (en particular sin adición voluntaria de reticulante y/o de monómero difuncional).
- 50 El polímero secuenciado según la invención se caracteriza en particular por que comprende una secuencia (denominada a continuación secuencia A) que comprende al mismo tiempo unas unidades acrilato de isobutilo y ácido acrílico.
- 55 Preferentemente, el acrilato de isobutilo representa del 75 al 99,5% en peso, en particular del 78 al 95% en peso del peso total de la mezcla acrilato de isobutilo + ácido acrílico. Preferentemente, el ácido acrílico representa del 0,5 al 25% en peso, en particular del 5 al 22% en peso del peso total de la mezcla acrilato de isobutilo + ácido acrílico.
- 60 Preferentemente, la mezcla acrilato de isobutilo + ácido acrílico representa del 50 al 100% en peso, en particular del 60 al 90% en peso, incluso del 70 al 80% en peso, del peso total de dicha secuencia.
- Esta secuencia A puede por lo tanto comprender unos monómeros adicionales, que pueden estar presentes a razón del 0 al 50% en peso, en particular del 10 al 40% en peso, incluso del 20 al 30% en peso, en dicha secuencia.
- 65 Estos monómeros adicionales se seleccionan preferiblemente entre, solos o en mezcla, los monómeros siguientes así como sus sales:

(i) los (met)acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ o $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ en las que R representa:

- un grupo alquilo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono en el que se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N, S y P y/o pudiendo dicho grupo alquilo estar eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados entre -OH, los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F), los grupos -NR₄R₅, en los que R₄ y R₅, idénticos o diferentes, representan el hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado, de C1-C6 o un grupo fenilo; y/o los grupos polioxialquilenos, en particular polioxietileno y/o polioxipropileno, estando dicho grupo polioxialquileno constituido por la repetición de 5 a 30 unidades oxialquileno;

- un grupo cicloalquilo de C3-C12, pudiendo dicho grupo cicloalquilo comprender en su cadena uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N, S y/o P, y pudiendo estar eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados entre -OH y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F);

- un grupo arilo de C4-C20 o aralquilo de C5-C30 (grupo alquilo de C1-C8);

con la exclusión del acrilato de isobutilo;

(ii) las (met)acrilamidas de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHCONR}_1\text{R}_2$ o $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONR}_1\text{R}_2$ en las que R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan H o:

- un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono en el que se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N, S y P; pudiendo dicho grupo alquilo estar sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados entre OH y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F), y/o pudiendo estar interrumpido por un grupo SiR₄R₅, en el que R₄ y R₅, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de C1-C6 o un grupo fenilo;

y en particular R₁ y/o R₂ pueden ser un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, tertibutilo, hexilo, isohexilo, ciclohexilo, etilhexilo, octilo, isooctilo, decilo, isodecilo, ciclodecilo, dodecilo, ciclododecilo, isononilo, laurilo, t-butilciclohexilo, estearilo; etil-2-perfluorohexilo; o un grupo hidroxialquilo de C1-4, tal como 2-hidroxietilo, 2-hidroxibutilo y 2-hidroxipropilo; o un grupo alcoxi (C1-4)-alquilo (C1-4) tal como metoxietilo, etoxietilo y metoxipropilo,

- un grupo cicloalquilo de C3-C12, tal como isobornilo, o un grupo heterocicloalquilo (alquilo de C1-C4), tal como furfurilmetilo o tetrahidrofurfurilmetilo,

- un grupo arilo de C4-C20, tal como el grupo fenilo,

- un grupo aralquilo de C5-C30 (grupo alquilo de C1-C8) tal como 2-feniletilo, t-butilbencilo o bencilo,

(iii) los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que comprenden al menos una función ácido carboxílico, fosfórico o sulfónico, o anhídrido, como por ejemplo el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilbenzoico, el ácido vinilfosfórico, el ácido acrilamidopropanosulfónico; y las sales de estos; con la exclusión del ácido acrílico;

(iv) los éteres de vinilo de fórmula $\text{R}_6\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ o los ésteres de vinilo de fórmula: $\text{R}_6-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ en la que R₆ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 22 átomos, o un grupo alquilo cíclico que comprende de 3 a 6 átomos de carbono y/o un grupo aromático, por ejemplo de tipo bencénico, antracénico y naftalénico;

(v) los compuestos vinílicos de fórmulas $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_9$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}_9$ o $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{R}_9$ en las que R₉ es:

- un grupo hidroxilo, halógeno (Cl o F), NH₂, acetamida (NHCOCH₃);

- un grupo OCOR₁₁ en el que R₁₁ representa un grupo alquilo de C2-C12, lineal o ramificado;

- un grupo OR₁₀ en el que R₁₀ representa un grupo fenilo o un grupo alquilo de C1-C12;

- un grupo alquilo lineal o ramificado, de C1-C18, en el que se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N, S y P; pudiendo dicho grupo alquilo estar sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados entre OH y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F) y/o pudiendo estar interrumpido por un grupo SiR₄R₅, en el que R₄ y R₅, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de C1-C6 o un grupo fenilo;

- un grupo cicloalquilo de C3-C12 tal como isobornilo, ciclohexano,

- un grupo arilo de C3-C20 tal como fenilo,

- un grupo aralquilo de C4-C30 (grupo alquilo de C1-C8) tal como 2-feniletilo; bencilo,

- un grupo heterocíclico de 4 a 12 miembros que contiene uno o varios heteroátomos seleccionados de entre O, N y S, siendo el anillo aromático o no,

- un grupo heterocicloalquilo (alquilo de C1-C4), tal como furfurilmetilo o tetrahidrofurfurilmetilo,

(vi) el estireno y sus derivados, en particular tales como el metilestireno, el cloroestireno o el clorometilestireno;

(vii) los monómeros con insaturación etilénica que comprenden uno o varios átomos de silicio tales como el metacriloxipeopil-trimetoxi-silano, el metacriloxipropil-tris(trimetilsiloxi)silano.

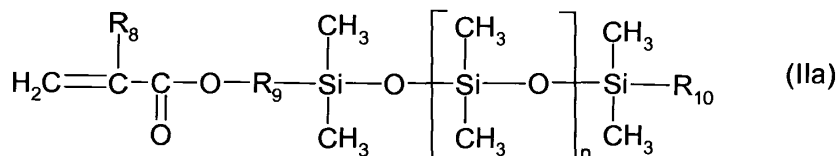
(viii) los macromonómeros carbonados o siliconados que tienen al menos un grupo terminal polimerizable.

Se trata de cualquier polímero, en particular oligómero, que comprende sobre uno solo de sus extremos un grupo terminal, en particular polimerizable, capaz de reaccionar durante la reacción de polimerización con los monómeros considerados, para formar las cadenas laterales del polímero; dicho grupo terminal puede ser ventajosamente un grupo con insaturación etilénica susceptible de polimerizarse por vía radicalar con los monómeros que constituyen el esqueleto. Dicho macromonómero permite formar las cadenas laterales del copolímero. El grupo polimerizable del macromonómero puede ser ventajosamente un grupo con insaturación etilénica susceptible de polimerizarse por vía radicalar. Dicho grupo terminal polimerizable puede ser en particular un grupo vinilo o (met)acrilato. Entre los macromonómeros adicionales susceptibles de ser empleados, se pueden citar en particular, solos o en mezcla, así como sus sales:

(a) los homopolímeros y los copolímeros (met)acrilato de alquilo lineal o ramificado de C8-C22, que presentan un grupo terminal polimerizable seleccionado entre los grupos vinilo o (met)acrilato entre los cuales se pueden citar: los macromonómeros de poli(acrilato de etil-2-hexilo) con extremo mono(met)acrilato; los macromonómeros de poli(acrilato de dodecilo) o de poli(metacrilato de dodecilo) con extremo mono(met)acrilato; los macromonómeros de poli(acrilato de estearilo) o de poli(metacrilato de estearilo) con extremo mono(met)acrilato. Tales macromonómeros están descritos en particular en las patentes EP895467 y EP96459.

(b) las poliolefinas que tienen un grupo terminal con insaturación etilénica, en particular las que tienen un grupo terminal (met)acrilato. Como ejemplo de tales poliolefinas, se pueden citar en particular los macromonómeros siguientes, entendiéndose que tienen un grupo terminal (met)acrilato: los macromonómeros de polietileno, los macromonómeros de polipropileno, los macromonómeros de copolímero polietileno/polipropileno, los macromonómeros de copolímero polietileno/polibutileno, los macromonómeros de poliisobutileno; los macromonómeros de polibutadieno; los macromonómeros de poliisopreno; los macromonómeros de polibutadieno; los macromonómeros de poli(etileno/butileno)poliisopreno. Tales macromonómeros están descritos en particular en el documento US 5,625,005 que menciona unos macromonómeros etileno/butileno y etileno/propileno con grupo terminal reactivo (met)acrilato. Se puede citar en particular el metacrilato de poli(etileno/butileno), tal como el comercializado bajo la denominación Kraton Liquid L-1253 por Kraton Polymers.

(c) los polidimetilsiloxanos con grupo terminal mono(met)acrilato, y en particular los de la fórmula (IIa) siguiente:



en la que:

- R₈ designa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo; preferentemente metilo;

- R₉ designa un grupo hidrocarbonado divalente, lineal o ramificado, preferentemente lineal, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y que contiene eventualmente uno o dos enlaces éter -O-; preferentemente etileno, propileno o butileno;

- R₁₀ designa un grupo alquilo lineal o ramificado, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en particular de 2 a 8 átomos de carbono; preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo;

- n designa un número entero que va de 1 a 300, preferentemente que va de 3 a 200, y preferiblemente que va de 5 a 100.

Como macromonómeros siliconados, se pueden citar en particular los monometacrililoiloxipropil polidimetilsiloxanos tales como los comercializados bajo la denominación PS560-K6 por UCT (United Chemical Technologies Inc.) o bajo la denominación MCR-M17 por Gelest Inc.

5 Entre estos monómeros adicionales, se pueden citar muy particularmente:

- los (met)acrilatos de C1-C8, que comprenden eventualmente un heteroátomo, y en particular de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo (únicamente metacrilato), tertibutilo, hexilo, etilhexilo, octilo, laurilo, isooctilo, isodecilo, dodecilo, ciclohexilo, t-butilciclohexilo, estearilo, etil-2-perfluorohexilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxibutilo, 2-hidroxipropilo, metoxietilo, etoxietilo, metoxipropilo, isobornilo, fenilo, 2-fenil-etilo, t-butilbencilo, bencilo, furfurilmetilo o tetrahidrofurfurilmetilo, metoxi-polioxi-etileno (o POE-metilo); POE-behenilo, trifluoroetilo; dimetilaminoetilo, dietilaminoetilo, dimetilaminopropilo.

Y muy particularmente los (met)acrilatos de metilo, de etilo, de n-propilo, de isopropilo, de n-butilo, de t-butilo, de ciclohexilo, de metoxietilo, d'etoxietilo, de trifluoroetilo, de dimetilaminoetilo, de dietilaminoetilo, de 2-hidroxipropilo, de 2-hidroxietilo;

- el ácido metacrílico, la (met)acrilamida, el metacriloxipropiltrimetoxisilano, el metacriloxipropil-tris(trimetilsiloxi)silano;

- así como sus sales; y sus mezclas.

El polímero secuenciado según la invención comprende además una segunda secuencia, denominada a continuación secuencia B.

En un modo de realización preferido de la invención, el polímero secuenciado es un polímero dibloque AB que comprende, además de la secuencia A descrita anteriormente, una sola secuencia suplementaria, la secuencia B.

En otro modo de realización preferido de la invención, el polímero secuenciado es un polímero tribloque que comprende, además de la secuencia A descrita anteriormente, una secuencia complementaria, a continuación secuencia B, y

(i) o bien una secuencia que comprende al mismo tiempo unas unidades acrilato de isobutilo y ácido acrílico, es decir una secuencia A', idéntica o diferente de dicha secuencia A, generalmente idéntica; siendo el polímero secuenciado al final un polímero tribloque de estructura ABA', generalmente ABA;

(ii) o bien una secuencia que no comprende al mismo tiempo unas unidades acrilato de isobutilo y ácido acrílico, es decir una secuencia B', idéntica o diferente de dicha secuencia B, generalmente idéntica; siendo el polímero secuenciado al final un polímero tribloque de estructura BAB', generalmente BAB.

Preferentemente, la o las secuencias suplementarias B, y B' llegado el caso, comprenden principalmente unos monómeros que aportan al polímero final la solubilidad en los medios no acuosos.

Así, la secuencia B comprende preferentemente del 70 al 100% en peso, en particular del 75 al 90% en peso, incluso del 80 al 85% en peso, de monómeros, solos o en mezcla, seleccionados entre los monómeros solubles.

Por monómero soluble, se entiende en la presente descripción, cualquier monómero del cual el homopolímero está en forma soluble, es decir completamente disuelto y que forma una solución límpida, a una concentración del 1% en peso, a temperatura ambiente (25°C, 1 atm), en isododecano.

Los monómeros solubles susceptibles de ser utilizados pueden ser preferentemente seleccionados entre los monómeros solubles siguientes, solos o en mezcla:

- los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_1$, en la que R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C4-C22 tal como isobutilo, tertibutilo, etil-2-hexilo, laurilo, behenilo o estearilo; o bien un grupo alquilo cíclico que tiene de 8 a 30 átomos de carbono, tal como isobornilo;

- los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}_2$ en la que R_2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C6-C22 tal como etil-2 hexilo, laurilo, behenilo, o estearilo; o bien un grupo alquilo cíclico que tiene de 8 a 30 átomos de carbono, tal como isobornilo;

- las (met)acrilamidas de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONR}_3\text{R}_4$ o $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONR}_3\text{R}_4$, en las que R_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado de C1-C12, y R_4 representa un grupo un grupo alquilo de C8-C12 lineal o ramificado, tal como un grupo isooctilo, isononilo, undecilo;

- los ésteres de vinilo de fórmula $R_5\text{-CO-O-CH=CH}_2$ en la que R_5 representa un grupo alquilo de C_8 a C_{22} lineal o ramificado;

- los éteres de alcohol vinílico y de alcohol de fórmula $R_6\text{O-CH=CH}_2$ en la que R_6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, que comprende de 8 a 22 átomos de carbono;

- los monómeros etilénicos cuyo grupo éster contiene unos silanos o unos siloxanos, y que contiene sólo un átomo de silicio, tal como el (met)acriloxipropil-trimetoxisilano;

- unos macromonómeros carbonados que tienen un grupo terminal polimerizable.

Se entiende por "macromonómero que tiene un grupo terminal polimerizable" cualquier oligómero que comprende sobre uno solo de sus extremos un grupo terminal polimerizable capaz de reaccionar durante la reacción de polimerización con unos monómeros etilénicos. El grupo polimerizable de macromonómero puede ser ventajosamente un grupo con insaturación etilénica susceptible de polimerizarse por vía radicalar. Dicho grupo terminal polimerizable puede ser en particular un grupo vinilo o (met)acrilato (o (met)acriloxi) y preferentemente un grupo (met)acrilato. Por "macromonómero carbonado" se entiende un macromonómero no siliconado, y en particular un macromonómero oligómero obtenido por polimerización de monómero(s) no siliconado(s) con insaturación etilénica, y principalmente por polimerización de monómeros acrílicos y/o vinílicos no acrílicos.

Como macromonómeros carbonados que tienen un grupo terminal polimerizable, se pueden citar en particular:

(i) los homopolímeros y los copolímeros (met)acrilato de alquilo lineal o ramificado de C_6 - C_{22} , preferentemente de C_8 - C_{18} , que presentan un grupo terminal polimerizable seleccionado entre los grupos vinilo o (met)acrilato entre los cuales se pueden citar en particular: los macromonómeros de poli(acrilato de etil-2-hexilo) con extremo mono(met)acrilato; los macromonómeros de poli(acrilato de dodecilo) o de poli(metacrilato de dodecilo) con extremo mono(met)acrilato; los macromonómeros de poli(acrilato de estearilo) o de poli(metacrilato de estearilo) con extremo mono(met)acrilato.

Tales macromonómeros son descritos en particular en las patentes EP895467 y EP96459 y en el artículo Gillman, Polymer Letters, Vol. 5, páginas 477-481 (1967). Se pueden citar en particular los macromonómeros a base de poli(acrilato de etil-2-hexilo) o de poli(acrilato de dodecilo) con extremo mono(met)acrilato.

(ii) las poliolefinas que tienen un grupo terminal de insaturación etilénica, en particular las que tienen un grupo terminal (met)acrilato. Como ejemplo de tales poliolefinas, se pueden citar en particular los macromonómeros siguientes, entendiéndose que tienen un grupo terminal (met)acrilato: los macromonómeros de polietileno, los macromonómeros de polipropileno, los macromonómeros de copolímero polietileno/polipropileno, los macromonómeros de copolímero polietileno/polibutileno, los macromonómeros de poliisobutileno; los macromonómeros de polibutadieno; los macromonómeros de poliisopreno; los macromonómeros de polibutadieno; los macromonómeros de poli(etileno/butileno)poliisopreno;

Tales macromonómeros son descritos en particular en el documento EP1347013 o también en el documento US 5,625,005 que menciona unos macromonómeros etileno/butileno y etileno/propileno de grupo terminal reactivo (met)acrilato. Se puede citar en particular el metacrilato de poli(etileno/butileno), tal como el comercializado bajo la denominación de Kraton Liquid L-1253 por Kraton Polymers.

Como monómero soluble particularmente preferido, se pueden citar, solo o en mezcla:

- los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ en la que R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C_4 - C_{22} o bien un grupo alquilo cíclico que tiene de 8 a 30 átomos de carbono;

- los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ en la que R_2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C_6 - C_{22} o bien un grupo alquilo cíclico que tiene de 8 a 30 átomos de carbono.

Los monómeros solubles particularmente preferidos son el (met)acrilato de etil-2-hexilo, el (met)acrilato de isobornilo y el metacrilato de isobutilo, y sus mezclas.

La secuencia B puede comprender unos monómeros adicionales, que son por lo tanto solubles, que pueden estar presentes a razón del 0 al 30% en peso, en particular del 10 al 25% en peso, incluso del 15 al 20% en peso, en dicha secuencia.

Estos monómeros adicionales se seleccionan preferentemente entre, solo o en mezcla, los monómeros no solubles siguientes, así como sus sales:

(i) los (met)acrilatos de fórmula: $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$ o $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ o en las que R representa:

- 5 - un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 30 átomos de carbono, en el que se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N, S y P, y/o pudiendo dicho grupo alquilo estar eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados entre -OH, los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F) y los grupos -NR₄R₅, en los que R₄ y R₅, idénticos o diferentes, representan el hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado, de C₁-C₆, o un grupo fenilo; y/o los grupos polioxialquilenos, en particular polioxietileno y/o polioxipropileno, estando dicho grupo polioxialquileno constituido por la repetición de 5 a 30 unidades oxialquilenos;
- 10 - un grupo cicloalquilo de C₃-C₁₂, pudiendo dicho grupo cicloalquilo comprender en su cadena uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N, S y/o P, y/o pudiendo estar eventualmente sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados entre -OH y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F);
- un grupo arilo de C₄-C₂₀ o aralquilo de C₅-C₃₀ (grupo alquilo de C₁-C₈);
- 15 (ii) las (met)acrilamidas de fórmula CH₂=CHCONR₁R₂ o CH₂=C(CH₃)CONR₁R₂ en las que R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan H o:
- 20 - un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 18 átomos de carbono, en el que se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N, S y P; pudiendo dicho grupo alquilo estar sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados entre OH y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F), y/o pudiendo estar interrumpido por un grupo SiR₄R₅, en el que R₄ y R₅, idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo fenilo;
- 25 y en particular un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terciobutilo, hexilo, isohexilo, ciclohexilo, etilhexilo, octilo, isoctilo, decilo, isodecilo, ciclodecilo, dodecilo, ciclododecilo, isononilo, laurilo, t-butil-ciclohexilo, estearilo; etil-2-perfluorohexilo; o un grupo hidroxialquilo de C₁-4 tal como 2-hidroxietilo, 2-hidroxibutilo y 2-hidroxipropilo; o un grupo alcoxi(C₁-4)-alquilo (C₁-4) tal como metoxietilo, etoxietilo y metoxi-propilo,
- 30 - un grupo cicloalquilo de C₃-C₁₂, tal como isobornilo, o un grupo heterocicloalquilo (alquilo de C₁-C₄), tal como furfurilmetilo o tetrahidrofurfurilmetilo,
- un grupo arilo en C₄-C₂₀ tal como el grupo fenilo,
- 35 - un grupo aralquilo de C₅-C₃₀ (grupo alquilo de C₁-C₈) tal como 2-fenil-etilo, t-butilbencilo o bencilo,
- (iii) los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que comprenden al menos una función ácido carboxílico, fosfórico o sulfónico, o anhídrido, como por ejemplo el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido estirenosulfónico, el ácido vinilbenzoico, el ácido vinilfosfórico, el ácido acrilamidopropanosulfónico; y sus sales;
- 40 (iv) los éteres de vinilo de fórmula R₆O-CH=CH₂ o los ésteres de vinilo de fórmula: R₆-COO-CH=CH₂ en la que R₆ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, que comprende de 1 a 22 átomos, o un grupo alquilo cíclico, que comprende de 3 a 6 átomos de carbono y/o un grupo aromático, por ejemplo de tipo bencénico, antracénico y naftalénico;
- 45 (v) los compuestos vinílicos de fórmulas CH₂=CH-R₉, CH₂=CH-CH₂-R₉ o CH₂=C(CH₃)-CH₂-R₉ en las que R₉ es:
- un grupo hidroxilo, halógeno (Cl o F), NH₂, acetamida (NHCOCH₃);
- 50 - un grupo OCOR₁₁ en el que R₁₁ representa un grupo alquilo de C₂-C₁₂, lineal o ramificado;
- un grupo OR₁₀ en el que R₁₀ representa un grupo fenilo o un grupo alquilo de C₁-C₁₂;
- 55 - un grupo alquilo lineal o ramificado, de C₁-C₁₈, en el que se encuentra(n) eventualmente intercalado(s) uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N, S y P; pudiendo dicho grupo alquilo estar sustituido con uno o varios sustituyentes seleccionados entre OH y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F), y/o pudiendo estar interrumpidos con un grupo SiR₄R₅, en el que R₄ y R₅ idénticos o diferentes representan un grupo alquilo de C₁-C₆ o un grupo fenilo;
- 60 - un grupo cicloalquilo de C₃-C₁₂ tal como isobornilo, ciclohexano,
- un grupo arilo de C₃-C₂₀ tal como fenilo,
- un grupo aralquilo de C₄-C₃₀ (grupo alquilo de C₁-C₈) tal como 2-feniletilo; bencilo,
- 65 - un grupo heterocíclico de 4 a 12 miembros que contiene uno o varios heteroátomos seleccionados entre O, N, y S, siendo el anillo aromático o no,

- un grupo heterocicloalquilo (alquilo de C1-C4), tal como furfurilmetilo o tetrahidrofurfurilmetilo,

(vi) el estireno y sus derivados, en particular tales como el metilestireno, el cloroestireno o el clorometilestireno;

(vii) los monómeros con insaturación etilénica que comprenden al menos dos átomos de silicio tales como el metacriloxipropil tris(trimetilsiloxi)silano.

Entre estos monómeros adicionales, se pueden citar muy particularmente el acrilato de isobutilo, el (met)acrilato de metilo, el ácido metacrílico y el metacriloxipropil tris(trimetilsiloxi)silano.

La secuencia, o las secuencias, comprenden al mismo tiempo el acrilato de isobutilo y el ácido acrílico (secuencia A y eventualmente A') que representan en total, preferentemente del 5 al 55% en peso, en particular del 10 al 50% en peso, incluso del 15 al 47% en peso, aún mejor del 20 al 44% en peso, del peso total del polímero secuenciado.

La secuencia suplementaria, o las secuencias suplementarias (secuencia B y eventualmente B') representa(n) en total, preferentemente del 45 al 95% en peso, en particular del 50 al 90% en peso, incluso del 53 al 85% en peso, aún mejor del 56 al 80% en peso, del peso total del polímero secuenciado.

Preferentemente, el polímero según la invención presenta un módulo E' medido por DMTA superior o igual a 550 MPa. El equipamiento empleado es un DMA-2980 de TA Instrument; la frecuencia es de 1 Hz, la velocidad de barrido es de 3°C por minuto, entre -100°C y +200°C.

Preferentemente, el polímero según la invención posee dos temperaturas de transición vítrea.

Preferentemente, la secuencia A que comprende el acrilato de isobutilo y el ácido acrílico, o el conjunto de estas secuencias si existen varias, presenta una masa molecular media en número (Mn) comprendida entre 5000 y 50.000 g/mol, preferentemente entre 7000 y 45.000.

Preferentemente, la secuencia B que no comprende la mezcla acrilato de isobutilo + ácido acrílico, o el conjunto de estas secuencias si existen varias, presenta una masa molecular media en número (Mn) comprendida entre 50.000 y 150.000 g/mol, preferentemente entre 55.000 y 120.000, incluso entre 60.000 y 100.000.

Preferentemente, el polímero secuenciado según la invención presenta un índice de polidispersidad (Ip=Mw/Mn) comprendido entre 1,01 y 2,2.

Se determinan las masas molares medias en peso (Mw) y en número (Mn) por cromatografía líquida por permeación de gel (disolvente THF, curva de calibración establecida con unos patrones de poliestireno lineal, detector refractométrico).

Los polímeros según la invención se pueden preparar según los métodos conocidos por el experto en la materia. Un procedimiento general de preparación se describe antes de los ejemplos.

El polímero secuenciado según la invención es preferiblemente soluble en un medio no acuoso.

Por "soluble" se entiende que el polímero no forma precipitado, sino una solución límpida, en dicho medio no acuoso, a 25°C, 1 atm, a una concentración del 1% en peso, en dicho medio no acuoso; preferentemente a una concentración del 5% en peso, incluso del 10% en peso.

Dicho medio no acuoso comprende, preferentemente de manera exclusiva, uno o varios compuestos no acuosos, líquidos a 25°C, que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de HANSEN inferior o igual a 20 (MPa)^{1/2}, o una mezcla de tales compuestos.

El parámetro de solubilidad global δ según el espacio de solubilidad de HANSEN está definido en el artículo "Solubility parameter values" de Grulke, en el trabajo "Polymer Handbook" 3ª edición, capítulo VII, páginas 519-559 por la relación:

$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}$$

en la que:

- d_D caracteriza las fuerzas de dispersión de LONDON procedentes de la formación de dipolos inducidos durante choques moleculares,

- d_P caracteriza las fuerzas de interacciones de DEBYE entre dipolos permanentes,

- d_H caracteriza las fuerzas de interacciones específica (tipo de uniones hidrógeno, ácido/base, donante/receptor, etc.).

5 La definición de los disolventes en el espacio de solubilidad tridimensional según HANSEN está descrita en el artículo de HANSEN: "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

10 Entre los compuestos líquidos no acuosos que tienen un parámetro de solubilidad global según el espacio de solubilidad de HANSEN inferior o igual a 20 (MPa)^{1/2}, se pueden citar los cuerpos grasos líquidos, en particular los aceites, que pueden ser seleccionados entre los aceites naturales o sintéticos, carbonados, incluso hidrocarbonados, eventualmente fluorados, eventualmente ramificados, solos o en mezcla.

En particular, se pueden citar, solos o en mezcla:

15 - los aceites vegetales formados por unos ésteres de ácidos grasos y de polioles, en particular los triglicéridos, tales como el aceite de girasol, de sésamo o de colza, de macadamia, de soja, el aceite de almendra dulce, de calofilio, de palma, de pepitas de uva, de maíz, de arara, de algodón, de albaricoque, de aguacate, de jojoba, de oliva o de gérmenes de cereales;

20 - los ésteres lineales, ramificados o cíclicos que tienen 5 a 30 átomos de carbono; y en particular los ésteres de fórmula RCOOR', en la que R representa el resto de un ácido carboxílico que comprende de 2 a 19 átomos de carbono y R' representa una cadena hidrocarbonada que comprende de 3 a 20 átomos de carbono, tales como los acetatos, los palmitatos, los adipatos, los miristatos y los benzoatos, en particular el adipato de diisopropilo y el miristato de isopropilo;

25 - los hidrocarburos y en particular los alcanos lineales, ramificados y/o cíclicos, volátiles o no volátiles, de C5-C60, como las isoparafinas de C5-C60, eventualmente volátiles tales como el isododecano, el Parleam (poliisobuteno hidrogenado), el isohexadecano, el ciclohexano, o los "ISOPAR"; o bien los aceites de parafina, de vaselina, o el poliisobutileno hidrogenado;

30 - los éteres que tienen de 6 a 30 átomos de carbono;

- las cetonas que tienen de 6 a 30 átomos de carbono;

35 - los monoalcoholes alifáticos que tienen de 6 a 30 átomos de carbono, no comprendiendo la cadena hidrocarbonada grupos de sustitución, tales como el alcohol oleico, el decanol, el dodecanol, el octadecanol, el octildodecanol y el alcohol linoleico;

- los polioles que tienen en particular de 6 a 30 átomos de carbono, tales como el hexilenglicol;

40 Preferentemente, el medio no acuoso comprende, solo o en mezcla, isododecano, Parleam, acetato de butilo, isononanoato de isononilo y/o octildodecanol.

45 Los polímeros secuenciados según la invención se pueden utilizar en una composición cosmética que comprende, por otro lado, un medio cosméticamente aceptable. Pueden estar presentes, solos o en mezcla, en las composiciones cosméticas según la invención, en una cantidad del 0,1 al 50% en peso, preferentemente del 0,5 al 40% en peso, en particular del 1 al 30% en peso, de materia seca con respecto al peso total de la composición.

50 La composición puede entonces comprender, según la aplicación considerada, los constituyentes habituales a este tipo de composición.

Preferentemente, dicha composición comprende al menos un medio no acuoso tal como se ha definido anteriormente.

55 Puede comprender además otros constituyentes, seleccionados en particular entre las ceras, los aceites, las gomas y/o los cuerpos grasos pastosos, de origen vegetal, animal, mineral o de síntesis, incluso siliconados, y sus mezclas.

60 Entre las ceras susceptibles de estar presentes en la composición según la invención, se pueden citar, solos o en mezcla, las ceras hidrocarbonadas tales como la cera de abejas; la cera de Carnauba, de Candelilla, de Ouricoury, de Japón, las ceras de fibras de corcho o de caña de azúcar; las ceras de parafina, de lignito; las ceras microcristalinas; la cera de lanolina; la cera de Montan; las ozoqueritas; las ceras de polietileno; las ceras obtenidas por síntesis de Fischer-Tropsch; los aceites hidrogenados, los ésteres grasos y los glicéridos sólidos a 25°C. Se pueden utilizar también unas ceras de silicona, entre las cuales se pueden citar los alquilo, alcoxi y/o ésteres de polimetilsiloxano.

65 La composición según la invención puede también comprender unos aceites de origen mineral, vegetal o sintético, carbonados, hidrocarbonados, fluorados y/o siliconados, solos o en mezcla en la medida en la que forman una

mezcla homogénea y estable y en la que son compatibles con la utilización considerada. Entre los aceites susceptibles de estar presentes en la composición según la invención, se pueden citar, solos o en mezclas, los aceites hidrocarbonados tales como el aceite de parafina o de vaselina; el perhidroescualeno; el aceite de arara; el aceite de almendra dulce, de calófilo, de palma, de ricino, de aguacate, de jojoba, de oliva o de gérmenes de cereales; unos ésteres de ácido lanólico, de ácido oleico, de ácido laurico, de ácido esteárico; unos alcoholes tales como el alcohol oleico, el alcohol linoleico, el alcohol linolénico, el alcohol isoesteárico o el octildodecanol. Se pueden citar también los aceites siliconados tales como los PDMS, eventualmente fenilados tales como las feniltrimeticonas. Se pueden utilizar también unos aceites volátiles, tales como el ciclotetradimetilsiloxano, el ciclopentadimetilsiloxano, el ciclohexadimetilsiloxano, el metilhexilmetilsiloxano, el hexametildisiloxano o las isoparafinas.

La composición según la invención puede también comprender una o varias materias colorantes seleccionadas entre los compuestos pulverulentos y/o los colorantes liposolubles o hidrosolubles.

Los compuestos pulverulentos se pueden seleccionar entre los pigmentos y/o los nácares y/o las cargas habitualmente utilizados en las composiciones cosméticas o farmacéuticas. Ventajosamente, los compuestos pulverulentos representan del 0,1 al 50% del peso total de la composición y mejor del 1 al 40%.

Los pigmentos pueden ser blancos o coloreados, minerales y/o orgánicos, interferenciales o no. 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 hierro o de cromo, el violeta de manganeso, el azul ultramar, el hidrato de cromo y el azul férrico. Entre los pigmentos orgánicos, se pueden citar el negro de carbón, los pigmentos de tipo D&C, y las lacas a base de carmín de cochinilla, de bario, estroncio, calcio, aluminio.

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 con unos óxidos de hierro, la mica titanio con, en particular, azul férrico u óxido de cromo, la mica titanio con un pigmento orgánico del tipo antes citado así como los pigmentos nacarados a base de oxiclورو de bismuto.

Las cargas pueden ser minerales u orgánicas, laminares o esféricas. Se puede citar el talco, la mica, la sílice, el caolín, los polvo de Nylon y de polietileno, de poli-β-alanina y de polietileno, el teflón, la lauroil-lisina, el almidón, el nitrato de boro, los polvos de polímeros de tetrafluoroetileno, las microesferas huecas tales como el Expancel (Nobel Industrie), el politráp (Dow Corning) y las microperlas de resina de silicona (Tospearls de Toshiba, por ejemplo), 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. Los colorantes liposolubles son, por ejemplo, el rojo Sudán, el DC Red 17, el DC Green 6, el β-caroteno, el aceite de soja, el marrón Sudán, el DC Yellow 11, el DC Violet 2, el DC Orange 5, el amarillo quinoleína. Pueden representar del 0,01 al 20% del peso de la composición, mejor del 0,1 al 6% en peso. Los colorantes hidrosolubles son, por ejemplo, el zumo de remolacha, el azul de metileno y pueden representar hasta el 6% del peso total de la composición.

La composición puede comprender además cualquier aditivo habitualmente utilizado en el campo cosmético, tal como unos antioxidantes, unos perfumes, unos aceites esenciales, unos conservantes, unos activos cosméticos, unos hidratantes, unas vitaminas, unos ácidos grasos esenciales, unas ceramidas, unos filtros solares, unos polímeros, unos espesantes, unos gelificantes, unos tensioactivos. Por supuesto, el experto en la materia se perocupará de seleccionar este o estos aditivos y/o su cantidad, de tal manera que las propiedades ventajosas de la composición según la invención no sean, o no los sean sustancialmente, alteradas por la adición considerada.

La composición según la invención puede presentarse en forma de una suspensión, de una dispersión, en particular de aceite en agua gracias a unas vesículas; una solución oleosa eventualmente espesa, incluso gelificada; una emulsión aceite en agua, agua en aceite, o múltiple; un gel o una espuma; un gel oleoso o emulsionado; una dispersión de vesículas en particular lipídicas; una loción bifásica o multifásica; un spray; de una loción, de una crema, de una pomada, de una pasta flexible, de un ungüento, de un sólido fundido o moldeado, y en particular en barra o en copela, o también de sólido compactado.

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 su solubilidad en el soporte y, por otro lado la aplicación considerada para la composición.

La composición cosmética según la invención puede presentarse en forma de un producto de tratamiento y/o de maquillaje de la piel del cuerpo o de la cara, de los labios, de las pestañas, de las uñas; un producto solar u autobronceador, de un producto capilar, en particular para el cuidado, el maquillaje, el mantenimiento, el moldeado, la limpieza, el acondicionamiento, la coloración, el desrizado, del cabello.

La composición según la invención encuentra una aplicación particularmente interesante en el campo del maquillaje, más particularmente del maquillaje de los labios, de las pestañas, de las uñas y/o de la cara. Por lo tanto, puede presentarse ventajosamente en forma de composición de maquillaje, en particular de máscara de pestañas, de perfilador de ojos, de barra de labios, de colorete, de sombra de ojos, de base de maquillaje, de esmalte de uñas, de composición de cuidado facial, de composición solar.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de tratamiento cosmético de las materias queratínicas, en particular de la piel del cuerpo o de la cara, de los labios, de las pestañas, de las uñas y/o del cabello, que comprende la aplicación sobre dichas materias de una composición cosmética tal como la definida anteriormente.

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

La invención se ilustra más en detalle en los ejemplos siguientes.

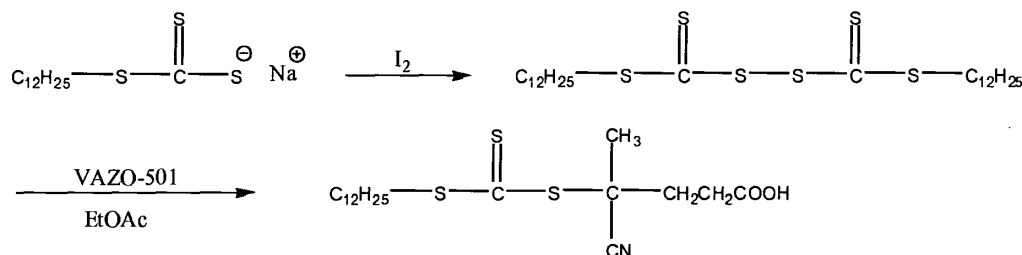
El procedimiento de polimerización se puede describir de la manera general siguiente:

La mezcla de monómeros, de cebador y de agente RAFT se pone en solución en un disolvente, después se transfiere en un tubo de 250 ml. La solución se desgasifica mediante 3 ciclos de congelación/descongelación a vacío (vacío de 0,005 mmHg). El tubo se sella y se sumerge en un baño termostático para la duración indicada. Después de la polimerización, se añade disolvente para disolver el polímero, y la solución de polímero se precipita en un no disolvente para recuperar el polímero.

Síntesis de los agentes RAFT

Bibliografía: Australian journal of chemistry, 2009, vol. 62, n° 11, páginas 391, esquema 11 y página 1453, esquema 14.

a) Agente RAFT ST902-33: ácido 4-ciano-4-(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanilpentanoico (*Polymer* 2005, 46, 8458-8468)



VAZO-501 = 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico)

Se mezcla el n-dodeciltiol (15,4 g, 76 mmoles) con una suspensión de hidruro de sodio (60% en aceite) (3,15 g, 79 mmoles) en 150 ml de dietiléter, a 5-10°C. La mezcla se enfría a 0°C y se añade disulfuro de carbono (6,0 g, 79 mmoles) a fin de obtener un precipitado de S-dodeciltitricarbonato de sodio, que se recupera por filtración y se utiliza en la etapa siguiente, sin más purificación.

Se añade yodo sólido (6,3 g, 0,025 moles) poco a poco, a una suspensión de S-dodeciltitricarbonato de sodio (14,6 g, 0,049 moles) en 100 ml de dietiléter. Se mezcla a 25°C durante 1 hora, y se elimina por filtración el yoduro de sodio amarillo formado.

El filtrado amarillo-marrón se lava con una solución acuosa de tiosulfato de sodio a fin de eliminar el yodo en exceso, después se seca sobre sulfato de sodio, y se evapora a fin de obtener el disulfuro de bis-(dodecilsulfaniltiocarbonilo) (13,6 g),

Punto de fusión: 33-35°C.

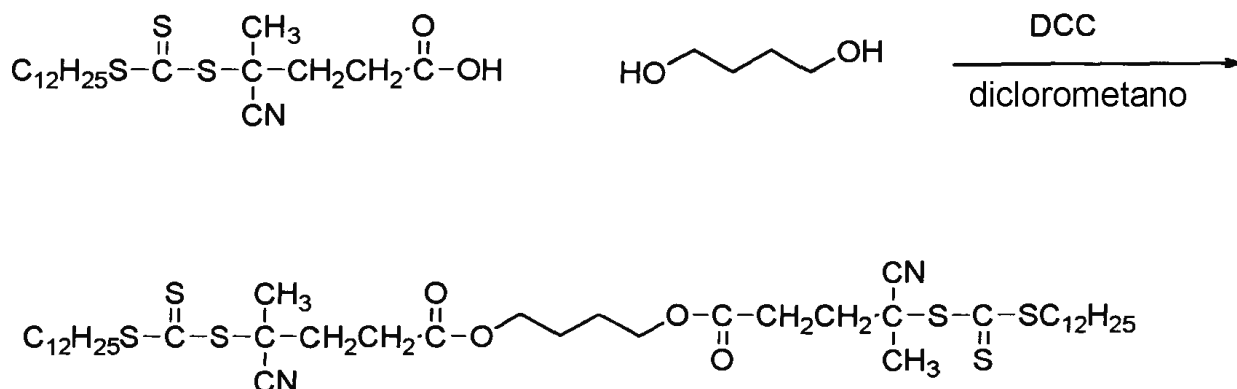
RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,89, t, 6H; 1,30, br s, 36H; 1,71, m, 4H; 3,29, t, 4H.

Se calienta una solución de 4,4'-azobis(ácido 4-cianopentanoico) (2,10 g, 0,0075 moles) y de disulfuro de bis-(dodecilsulfaniltiocarbonilo) (2,77 g, 0,005 moles) en 50 ml de acetato de etilo, a reflujo durante 18 horas. Se eliminan los volátiles a vacío, después se extrae el producto bruto con agua a fin de obtener ácido 4-ciano-4-(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil-pentanoico, en forma de sólido amarillo pálido (3,65 g, rendimiento: 87%).

Punto de fusión: 58-59°C, después de la recristalización con hexano.

RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 0,89 (t, 3H, CH_3); 1,28 (br s, 18H); 1,72 (m, 2H); 1,89 (s, 3H, CH_3); 2,40-2,80 (m, 4H, CH_2CH_2); 3,38 (t, 2H, CH_2S).

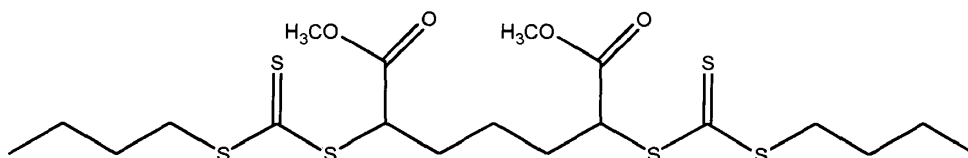
b) Agente RAFT: ST902-57A



Se mezcla ácido 4-ciano-4(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil-pentanoico (8,1 g, 20,1 mmoles), 1,4-butanodiol (0,9 g, 10 mmoles), diciclohexilcarbodiimida (4,95 g, 24,0 mmoles) en 60 ml de diclorometano, en presencia de DMAP (N,N-dimetilaminopiridina, cantidad catalítica), durante 1 hora a 25°C. Se elimina el disolvente y el producto bruto se pasa sobre columna de cromatografía sobre sílice, con una mezcla acetato de etilo/n-hexano 2/5 como eluyente; se obtienen 6,2 g de producto buscado (rendimiento del 72%), en forma de un aceite amarillo que solidifica en frío.

RMN ^1H (CDCl_3): conforme.

c) Agente-RAFT: GXL090612



Compuesto conocido: A.M. Bivigou-Koumba, J. Kristen, A. Laschewsky, P. Müller-Buschbaum, C.M. Papadakis. Macromol. Chem. Phys. 2009, 210, 565-578.

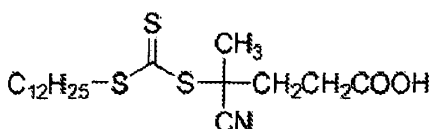
Ejemplo 1

Se prepara un polímero-dibloque con un bloque principal (acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo 35/35) y un bloque secundario (acrilato de isobutilo/Ácido acrílico 25/5).

Bloque principal: M_n teórico: 70 000 g/mol

Bloque secundario: M_n teórico: 30 000 g/mol

El agente RAFT utilizado es el ST902-33 de fórmula:



Agente RAFT (I) - ST902-33; $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{S}_3$; MW 403

El cebador utilizado es el AIBN (azobisisobutironitrilo).

Bloque 1:

	- Metacrilato de isobornilo	35,01 g
	- Acrilato de isobornilo	35,01 g
	- AIBN	101,8 mg
5	- Agente RAFT	208 mg
	- Disolvente	30 ml

Condiciones de reacción: 6 horas a 55°C.

10 El disolvente es el acetato de etilo (30 ml).

El no-disolvente es el cloroformo (200 ml).

Se obtiene un primer bloque (57g), rendimiento del 81,2%, de $M_n = 71200$ g/mol y de $I_p = 1,3$.

15 Polímero dibloque:

	- bloque 1	25,0 g
	- acrilato de isobutilo	16,1 g
	- ácido acrílico	3,2 g
	- AIBN	33,1 mg
20	- Disolvente	75 ml + 250 ml

Condiciones de reacción: 16 horas a 60°C.

25 El disolvente es el benceno (75 ml) diluido después con THF (250 ml).

El no-disolvente es el acetonitrilo (2,5 litros).

Se obtiene el copolímero dibloque buscado (38,2g), rendimiento del 86,5%, de $M_n = 110200$ g/mol y de $I_p = 1,5$.

30 Módulo E' 1 Hz = 816 MPa

$T_g = 62^\circ\text{C}$ y 180°C

Ejemplo 2

35 Se prepara un polímero-tribloque con un bloque central (acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo 35/35) y dos bloques externos idénticos (acrilato de isobutilo/ácido acrílico 12,5/2,5 para cada bloque).

Bloque central: M_n teórico: 70 000 g/mol

40 Bloques externos: M_n teórico: 15 000 g/mol (x 2)

El agente RAFT utilizado es el ST902-57A.

El cebador utilizado es AIBN (azobisisobutironitrilo).

Bloque central:

	- Metacrilato de isobornilo	35,01 g
	- Acrilato de isobornilo	35,03 g
	- AIBN	100 mg
	- Agente RAFT	430 mg
5	- Disolvente	30 ml

Condiciones de reacción: 5 horas y 45 minutos a 55°C.

El disolvente es el acetato de etilo (30 ml).

10

El no-disolvente es el cloroformo (250 ml) y el metanol (3 litros).

Se obtiene un primer bloque (54 g), Rendimiento: 76,6%, de $M_n = 71300$ g/mol y de $I_p = 1,2$.

Polímero tribloque:

15	- bloque central	35 g
	- acrilato de isobutilo	13,2 g
	- ácido acrílico	2,7 g
	- AIBN	30 mg
	- Disolvente	120 ml + 120 ml

20

Condiciones de reacción: 22 horas a 60°C.

El disolvente es el cloroformo (120 ml) + el THF (120 ml)

25

El no-disolvente es el acetonitrilo (2,5 litros).

Se obtiene el copolímero tribloque buscado (44,1g), rendimiento del 86,6%, de $M_n = 96\ 400$ g/mol y de $I_p = 1,2$.

Módulo E' 1 Hz = 720 MPa

30

$T_g = 48^\circ\text{C}$ y 136°C

Ejemplo 3: comparativo

Se prepara un polímero-dibloque con un bloque principal (acrilato de isobornilo /metacrilato de isobornilo 29/29) y un bloque secundario (acrilato de isobutilo 42).

35

La síntesis se realiza en dos etapas: síntesis del bloque poli(acrilato de isobutilo) y después del segundo bloque de poli(acrilato de isobornilo-co-metacrilato de isobornilo).

1ª etapa: síntesis del poli(acrilato de isobutilo) ($M_n = 42\ 000$)

40

Se disponen 150 g de acrilato de isobutilo en un matraz, después 220 μl de cebador (2-bromoisobutirato de etilo) y 313 μl de ligando (PMDETA o pentametildietileno-triamina). Se introduce el catalizador (215 mg de CuBr(I)) y se deja bajo flujo de argón, en un baño de aceite a 90°C , durante 6 horas. La solución se vierte entonces en 4 litros de una mezcla 50/50 agua/etanol, en la que el polímero precipita. Se elimina la solución agua/EtOH y se recupera el polímero y después se redissuelve en THF. La solución se filtra sobre alúmina neutra, y después se evapora el disolvente bajo presión reducida.

2ª etapa: síntesis del poliacrilato de isobutilo-b-poli(acrilato de isobornilo-cometacrilato de isobornilo)

- 5 Se introducen 9,6 g de polímero preparado anteriormente en un matraz bajo argón, y se añaden 32,5 ml de acetato de butilo. Se deja bajo agitación hasta disolución completa. Se añade 20 g de metacrilato de isobornilo, 20 g de acrilato de isobornilo, y después 0,048 ml de ligando. Se introduce el catalizador (33 mg de CuBr(I)) y se deja bajo flujo de argón, en un baño de aceite a 90°C, durante 52 horas. La solución se vierte entonces en 4 litros de una mezcla 50/50 agua/etanol, en la que el polímero precipita. Se elimina la solución agua/EtOH y se recupera el polímero y después se redissuelve en THF. La solución se filtra sobre alúmina neutra, después se filtra sobre papel y se seca el polímero obtenido. Se obtiene el polímero buscado en forma de un polvo amarillo claro. Mw = 100 000, Ip = 1,3.

Ejemplo 4: Evaluación

Se mide la resistencia al aceite de oliva con una gota de aceite de oliva puesta sobre una película de polímero seco.

- 15 Se realiza una película de polímero a partir de 0,5 ml de una solución al 20% en peso en un disolvente, extendido sobre una placa de vidrio de 2,5 x 7,5 cm y secado a temperatura ambiente (25°C) durante 24 horas. Después, se extiende 1 ml de aceite de oliva sobre la película de polímero. Después de 3 horas, se escurre el exceso de aceite de la película y se detiene la pegajosidad al tacto.

- 20 Ejemplos 1 y 2: el disolvente es el acetato de butilo

Ejemplo comparativo (ejemplo 3): el disolvente es el isododecano

- 25 Se observa que la película formada con el polímero del ejemplo comparativo (ejemplo 3) es pegajosa después de 3 horas, mientras que las películas formadas con los polímeros de los ejemplos 1 o 2 son no pegajosas después de 3 horas.

- 30 El pegajosidad traduce la sensibilidad del polímero al aceite de oliva. Cuanto más elevada sea esta sensibilidad, más fácilmente alterado será el depósito durante las comidas, generando una menos buena resistencia. La resistencia de los polímeros según la invención es superior a la del polímero comparativo.

Ejemplo 5: composición cosmética

Se han disuelto 25 g del polímero del ejemplo 1 (obtenido en forma seca) en 70 g de una mezcla de acetato de butilo/acetato de etilo (70/30 en peso).

- 35 La solución obtenida se aplica después sobre las uñas. La película presenta una buena resistencia en el tiempo.

Ejemplo 6: composición cosmética

Se han disuelto 25 g del polímero del ejemplo 2 (obtenido en forma seca) en 70 g de una mezcla de acetato de butilo/acetato de etilo (70/30 en peso).

- 40 La solución obtenida se aplica después sobre las uñas. La película presenta una buena resistencia en el tiempo.

Ejemplo 7: composición cosmética

Se prepara un brillo para los labios que tiene la composición siguiente (% en peso):

- | | | |
|----|-----------------------------|--------|
| | - polibuteno | 34% |
| | - isononanoato de isononilo | 4% |
| 45 | - octildodecanol | 10% |
| | - sílice (Aérosil R972) | 5% |
| | - polímero del ejemplo 2 | 14% MS |

ES 2 555 603 T3

- isododecano 20%
- trimelitato de tridecile csp 100%

La mezcla obtenida se aplica después sobre los labios. El depósito presenta buenas propiedades cosméticas.

REIVINDICACIONES

1. Polímero di o tri-secuenciado de estructura AB, ABA o BAB, que comprende al menos una secuencia A que comprende acrilato de isobutilo y ácido acrílico.
2. Polímero según la reivindicación 1, que se presenta en forma de un polímero etilénico, preferentemente lineal.
3. Polímero según una de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la secuencia A, el acrilato de isobutilo representa del 75 al 99,5% en peso, en particular del 78 al 95% en peso del peso total de la mezcla acrilato de isobutilo + ácido acrílico; y el ácido acrílico representa del 0,5 al 25% en peso, en particular del 5 al 22% en peso del peso total de la mezcla acrilato de isobutilo + ácido acrílico.
4. Polímero según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla acrilato de isobutilo + ácido acrílico representa del 50 al 100% en peso, en particular del 60 al 90% en peso, incluso del 70 al 80%, del peso total de dicha secuencia A.
5. Polímero según una de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha secuencia A comprende al menos un monómero adicional seleccionado de entre, solo o en mezcla:
 - los (met)acrilatos de C1-C8, que comprenden eventualmente un heteroátomo,
 - el ácido metacrílico, la (met)acrilamida, el metacriloxipropiltrimetoxisilano, el metacriloxipropil-tris(trimetilsiloxi)silano;
 - así como sus sales.
6. Polímero según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende además una segunda secuencia, o secuencia B, que comprende del 70 al 100% en peso, en particular del 75 al 90% en peso, incluso del 80 al 85% en peso, de monómeros, solos o en mezcla, seleccionados entre los monómeros solubles siguientes, solos o en mezcla:
 - los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, en la que R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C4-C22; o bien un grupo alquilo cíclico que tiene de 8 a 30 átomos de carbono;
 - los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH-COOR}_2$ en la que R_2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C6-C22, o bien un grupo alquilo cíclico que tiene de 8 a 30 átomos de carbono;
 - las (met)acrilamidas de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CONR}_3\text{R}_4$ o $\text{CH}_2=\text{CH-COONR}_3\text{R}_4$, en las que R_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado de C1-C12, y R_4 representa un grupo alquilo de C8-C12 lineal o ramificado;
 - los ésteres de vinilo de fórmula $\text{R}_5\text{-CO-O-CH=CH}_2$ en la que R_5 representa un grupo alquilo de C₈ a C₂₂ lineal o ramificado;
 - los éteres de alcohol vinílico y de alcohol de fórmula $\text{R}_6\text{O-CH=CH}_2$ en la que R_6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, que comprende de 8 a 22 átomos de carbono;
 - los monómeros etilénicos cuyo grupo éster contiene unos silanos o unos siloxanos, y que contiene sólo un átomo de silicio;
 - unos macromonómeros carbonados que tienen un grupo terminal polimerizable.
7. Polímero según la reivindicación 6, en el que los monómeros solubles se seleccionan entre los monómeros siguientes, solos o en mezcla:
 - los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, en la que R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C4-C22 o bien un grupo alquilo cíclico que tiene de 8 a 30 átomos de carbono;
 - los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH-COOR}_2$ en la que R_2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de C6-C22 o bien un grupo alquilo cíclico que tiene 8 a 30 átomos de carbono.
8. Polímero según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la o las secuencias que comprenden al mismo tiempo el acrilato de isobutilo y el ácido acrílico representa(n) en total del 5 al 55% en peso, en particular del 10 al 50% en peso, incluso del 15 al 47% en peso, aún mejor del 20 al 44% en peso, del peso total del polímero secuenciado.

9. Polímero según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la o las secuencias que comprenden el acrilato de isobutilo y el ácido acrílico presenta(n) una masa molecular media en número (Mn) comprendido entre 5000 y 50.000 g/mol, preferentemente entre 7000 y 45.000.
- 5 10. Polímero según una de las reivindicaciones anteriores, que presenta un índice de polidispersabilidad ($I_p = M_w/M_n$) comprendido entre 1,01 y 2,2.
11. Composición cosmética que comprende, en un medio cosméticamente aceptable, al menos un polímero según una de las reivindicaciones anteriores.
- 10 12. Composición según la reivindicación 11, en la que el polímero está presente, solo o en mezcla, en una cantidad del 0,1 al 50% en peso, preferentemente del 0,5 al 40% en peso, en particular del 1 al 30% en peso, de materia seca con respecto al peso total de la composición.
- 15 13. Composición según una de las reivindicaciones 11 a 12, en la que el medio cosméticamente aceptable comprende al menos un ingrediente seleccionado entre las ceras, los aceites, las gomas, los cuerpos grasos pastosos, de origen vegetal, animal, mineral o de síntesis, incluso siliconados; las materias colorantes seleccionadas entre los compuestos pulverulentos y/o los colorantes liposolubles o hidrosolubles; los antioxidantes, los perfumes, los aceites esenciales, los conservantes, los activos cosméticos, los hidratantes, las vitaminas, los ácidos grasos
- 20 esenciales, las ceramidas, los filtros solares, los polímeros, los espesantes, los gelificantes, los tensioactivos.
14. Composición según una de las reivindicaciones 11 a 13, que se presenta en forma de un producto de cuidado y/o de maquillaje de la piel del cuerpo o de la cara, de los labios, de las pestañas, de las uñas; de un producto solar o autobronceador, de un producto capilar, en particular para el cuidado, el maquillaje, el mantenimiento, el moldeado,
- 25 la limpieza, el acondicionamiento, la coloración, el desrizado, del cabello.
15. Procedimiento de tratamiento cosmético de las materias queratínicas, en particular de la piel del cuerpo o de la cara, de los labios, de las uñas y/o de los cabellos que comprende la aplicación sobre dichas materias de una composición cosmética tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 11 a 14.
- 30