(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 353 495**

(51) Int. Cl.:

A61K 8/90 (2006.01)	***A61K 8/81*** (2006.01)
A61Q 1/04 (2006.01)	***A61Q 1/10*** (2006.01)
A61Q 3/02 (2006.01)	***A61K 8/26*** (2006.01)
A61K 8/39 (2006.01)	***A61K 8/88*** (2006.01)
A61K 8/89 (2006.01)	***A61K 8/92*** (2006.01)
A61Q 1/02 (2006.01)	***A61Q 1/06*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **03292382 .3**

(96) Fecha de presentación : **26.09.2003**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1411069**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

(54) Título: **Polímeros secuenciados y composiciones cosméticas que contienen tales polímeros.**

(30) Prioridad: **26.09.2002 FR 02 11949**
21.05.2003 FR 03 06121

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.03.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.03.2011

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

(72) Inventor/es: **Lion, Bertrand;**
Martin, Nathalie y
Toumi, Béatrice

(74) Agente: **Ungría López, Javier**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

[0001] La presente invención se relaciona con nuevos polímeros de estructura específica.

[0002] La presente invención se relaciona igualmente con composiciones cosméticas que contienen tales polímeros.

[0003] Se utilizan convencionalmente diversos tipos de polímeros en las composiciones cosméticas por las diversas propiedades que pueden aportar a estas composiciones.

[0004] Se utilizan, por ejemplo, en composiciones de maquillaje o de cuidado de la piel, de los labios o de las faneras, tales como esmaltes de uñas o composiciones para el cabello, tales como los descritos en FR-A-2.809.306.

[0005] Sin embargo, utilizando en el seno de una misma composición dos polímeros incompatibles, es decir, no miscibles en un mismo solvente, el formulador se enfrenta, por la incompatibilidad de los polímeros, a problemas de separación de fases, incluso de decantación, y en general a la obtención de una composición no homogénea. Estos problemas no podían ser resueltos hasta ahora más que mediante la presencia en la composición de un compuesto que permita compatibilizar los polímeros entre sí.

[0006] El fin de la presente invención es proponer un polímero que, cuando se incluye en una composición, en particular una composición cosmética, permite que esta composición no presente los inconvenientes, limitaciones, defectos y desventajas de las composiciones de la técnica anterior.

[0007] Se alcanza este fin según la presente invención gracias a un polímero, llamado polímero secuenciado, que comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia incompatibles entre sí y que tienen

temperaturas de transición vítrea (Tg) diferentes, estando unidas dichas primera y segunda secuencias entre sí por un segmento intermedio que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia, teniendo dicho polímero secuenciado un índice de polidispersidad I superior a 2,5, siendo seleccionada dicha primera secuencia entre:

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

b) una secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C y

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

siendo seleccionada dicha segunda secuencia en una categoría a), b) o c) diferente de la primera secuencia, y siendo dicho segmento intermedio un polímero estadístico.

[0008] Por "al menos" una secuencia, se entiende una o más secuencias. Por "secuencias incompatibles entre sí", se entiende que la mezcla formada por el polímero correspondiente a la primera secuencia y por el polímero correspondiente a la segunda secuencia no es miscible en el solvente de polimerización mayoritario en peso del polímero secuenciado, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (10^5 Pa), para un contenido de la mezcla de polímeros superior o igual al 5% en peso con respecto al peso total de la mezcla (polímeros y solvente), entendiéndose que:

i) dichos polímeros están presentes en la mezcla en un contenido tal que la razón ponderal respectiva va de 10/90 a 90/10 y que

ii) cada uno de los polímeros correspondientes a la primera y segunda secuencias tiene una masa molecular media (ponderal o numérica) igual a la del polímero secuenciado ± 15%.

[0009] En el caso de una mezcla de solventes de polimerización, en la hipótesis de dos o más solventes presentes en proporciones másicas idénticas, dicha mezcla de polímeros no es miscible en al menos uno de ellos.

[0010] Por supuesto, en el caso de una polimerización realizada en un único solvente, este último es el solvente mayoritario.

[0011] El segmento intermedio es una secuencia que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia del polímero y permite "compatibilizar" estas secuencias.

[0012] Incorporando estos nuevos polímeros en composiciones cosméticas, la solicitante descubrió que algunos de estos polímeros descritos con más detalle a continuación tenían propiedades cosméticas muy interesantes. En general, estos polímeros pueden ser incorporados en composiciones en un elevado contenido en materia seca, típicamente superior al 10% en peso con respecto al peso total de la composición, y presentan una facilidad de formulación. Utilizados en productos para el cabello, mejoran a la vez su poder fijador y su flexibilidad. Aumentan la resistencia a los choques de los esmaltes de uñas y mejoran el mantenimiento de una gran variedad de composiciones de maquillaje sin provocar en el usuario una sensación de incomodidad.

[0013] La invención tiene igualmente por objeto una composición cosmética que contiene tal polímero.

[0014] Otro objeto de la invención es también un procedimiento cosmético de maquillaje o de cuidado de las materias queratínicas, consistente en la aplicación sobre las materias queratínicas de una composición cosmética según la invención.

[0015] La invención se relaciona también con la utilización del polímero según la invención en una composi-

ción cosmética como agente para mejorar el mantenimiento de dicha composición.

[0016] La invención se relaciona finalmente con la utilización del polímero según la invención en una composición que presenta propiedades mejoradas de mantenimiento.

[0017] El polímero secuenciado de la composición según la invención es ventajosamente un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno.

[0018] Por polímero "etilénico", se entiende un polímero obtenido por polimerización de monómeros que tienen una insaturación etilénica.

[0019] Por polímero "secuenciado", se entiende un polímero que comprende al menos dos secuencias distintas, preferentemente al menos tres secuencias distintas.

[0020] El polímero es un polímero con estructura lineal. En contraposición, un polímero con estructura no lineal es, por ejemplo, un polímero con estructura ramificada, en estrella, injertada u otra.

[0021] Por polímero "filmógeno", se entiende un polímero apto para formar por sí solo o en presencia de un agente auxiliar de formación de película una película continua y adherente sobre un soporte, especialmente sobre las materias queratínicas.

[0022] Preferiblemente, el polímero según la invención no contiene átomos de silicio en su esqueleto. Por "esqueleto", se entiende la cadena principal del polímero, en contraposición a las cadenas laterales pendientes.

[0023] Preferentemente, el polímero según la invención no es hidrosoluble, es decir, que el polímero no es soluble en agua o en una mezcla de agua y de monoalcoholes inferiores lineales o ramificados de 2 a 5 átomos de carbono, como el etanol, el isopropanol o el n-propanol, sin modificación del pH, a un contenido en materia activa de al menos el 1% en peso y a temperatura

ambiente (25°C).

[0024] Preferentemente, el polímero según la invención no es un elastómero.

[0025] Por "polímero no elastomérico", se entiende un polímero que, cuando se le somete a una tensión destinada a estirarlo (por ejemplo del 30% en relación a su longitud inicial), no retorna a una longitud sensiblemente idéntica a su longitud inicial cuando cesa la tensión.

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

[0026] Para decirlo con mayor precisión, el carácter no elastomérico del polímero es determinado según el protocolo siguiente:

Se prepara una película de polímero vertiendo una solución del polímero en una matriz teflonada y secando después durante 7 días en un ambiente controlado a 23 ± 5°C y 50 ± 10% de humedad relativa.

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

[0027] Se impone a esta muestra una solicitación de tracción con ayuda de un aparato comercializado bajo la referencia Zwick, en las mismas condiciones de temperatura y de humedad que para el secado.

Se estiran las piezas a una velocidad de 50 mm/min. y la distancia entre las mordazas es de 50 mm, lo que corresponde a la longitud inicial (I_0) de la pieza.

[0028] Se determina la recuperación instantánea R_i de la manera siguiente:

- se estira la pieza en un 30% ($\varepsilon_{máx}$), es decir, en aproximadamente 0,3 veces su lon-

gitud inicial (l_0);

- se relaja la tensión imponiendo una velocidad de retorno igual a la velocidad de tracción, o sea, 50 mm/min., y se mide el alargamiento residual de la pieza en porcentaje, después de volver a la tensión de carga nula (ε_i).

[0029] La recuperación instantánea en % (R_i) viene dada por la fórmula siguiente:

$$\mathbf{R_i = ((\varepsilon_{máx} - \varepsilon_i)/\varepsilon_{máx}) \times 100}$$

[0030] Para determinar la recuperación retardada, se mide la razón de alargamiento residual de la pieza en porcentaje (ε_{2h}) 2 horas después de volver a la tensión de carga nula.

[0031] La recuperación retardada en % (R_{2h}) viene dada por la fórmula siguiente:

$$\mathbf{R_{2h} = ((\varepsilon_{máx} - \varepsilon_{2h})/\varepsilon_{máx}) \times 100}$$

[0032] 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%.

[0033] El polímero según la invención comprende al menos una primera secuencia (o bloque) y al menos una segunda secuencia (o bloque) incompatibles entre sí y que tienen temperaturas de transición vítrea (Tg) diferentes, estando unidas dichas primera y segunda secuencias entre sí por un segmento intermedio que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia, teniendo dicho polímero un índice de polidispersidad I superior a 2,5.

[0034] Se precisa que, en lo que antecede y en lo que viene a continuación, los términos “primera” y “segunda” secuencias no condicionan en modo alguno el orden de dichas secuencias (o bloques) en la estructura del

polímero.

[0035] El índice de polidispersidad I del polímero es igual a la razón de la masa media ponderal Mw con respecto a la masa media numérica Mn.

[0036] Se determinan las masas molares medias ponderales (Mw) y numéricas (Mn) por cromatografía líquida por permeación de gel (solvente THF, curva de calibración establecida con patrones de poliestireno lineal, detector refractométrico).

[0037] La masa media ponderal (Mw) del polímero según la invención es preferentemente inferior o igual a 300.000; va, por ejemplo, de 35.000 a 200.000 y mejor de 45.000 a 150.000.

[0038] La masa media numérica (Mn) del polímero según la invención es preferentemente inferior o igual a 70.000; va, por ejemplo, de 10.000 a 60.000 y mejor de 12.000 a 50.000.

[0039] Preferentemente, el índice de polidispersidad del polímero según la invención es superior a 2,5, por ejemplo de 2,5 a 8, y mejor superior o igual a 2,8 y especialmente de 2,8 a 6.

[0040] Cada secuencia o bloque del polímero según la invención procede de un tipo de monómero o de varios tipos de monómeros diferentes.

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

El segmento intermedio que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia del polímero es un polímero estadístico.

Preferentemente, la secuencia intermedia procede esencialmente de monómeros constitutivos de la primera secuencia y de la segunda secuencia.

Por "esencialmente", se entiende al menos en un 85%, preferentemente al menos en un 90%, mejor en un 95% y aún mejor en un 100%.

[0041] Ventajosamente, la secuencia intermedia tiene una temperatura de transición vítrea Tg comprendida entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y segunda secuencias.

[0042] Según la invención, la primera y segunda secuencias tienen temperaturas de transición vítrea diferentes.

[0043] Las temperaturas de transición vítrea indicadas de la primera y segunda secuencias pueden ser Tg teóricas determinadas a partir de las Tg teóricas de los monómeros constitutivos de cada una de las secuencias, que se pueden encontrar en un manual de referencia, tal como el Polymer Handbook, 3ª ed., 1989, John Wiley, según la relación siguiente, llamada Ley de Fox:

$$1/Tg = \sum_i (\varpi_i / Tg_i),$$

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

[0044] Salvo indicación en contrario, las Tg indicadas para la primera y segunda secuencias en la presente solicitud son Tg teóricas.

[0045] La diferencia entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y segunda secuencias es generalmente superior a 10°C, preferentemente superior a 20°C y mejor superior a 30°C.

[0046] En particular, la primera secuencia puede ser seleccionada entre:

- a) una secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C,
- b) una secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C y

- c) una secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C, y la segunda secuencia seleccionada en una categoría a), b) o c) diferente de la primera secuencia.

[0047] Se pretende designar en la presente invención mediante la expresión:

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

«de... a...» y «que va de... a...» un intervalo de valores cuyos límites quedan incluidos.

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

[0048] La secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C tiene, por ejemplo, una Tg de 40 a 150°C, preferentemente superior o igual a 50°C, por ejemplo de 50°C a 120°C, especialmente de 50°C a 100°C y mejor superior o igual a 60°C, por ejemplo de 60°C a 120°C.

[0049] La secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

[0050] En caso de que esta secuencia sea un homopolímero, procede de monómeros tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen temperaturas de transición vítrea superiores o iguales a 40°C. Esta primera secuencia puede ser un homopolímero, constituido por un solo tipo de monómero (donde la Tg del correspondiente homopolímero es superior o igual a 40°C).

[0051] En caso de que la primera secuencia sea un copolímero, puede proceder en todo o en parte de uno o más monómeros, cuya naturaleza y concentración son seleccionadas de forma que la Tg del copolímero resultante sea superior o igual a 40°C. El copolímero puede, por ejemplo, incluir:

- monómeros tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen Tg superiores

o iguales a 40°C, por ejemplo una Tg de 40 a 150°C, preferentemente superior o igual a 50°C, por ejemplo de 50°C a 120°C, y mejor superior o igual a 60°C, por ejemplo de 60°C a 120°C, y

- monómeros tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen Tg inferiores a 40°C, seleccionados entre los monómeros que tienen una Tg comprendida entre 20 y 40°C y los monómeros que tienen una Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo una Tg de -100 a 20°C, preferentemente inferior a 15°C, especialmente de -80°C a 15°C y mejor inferior a 10°C, por ejemplo de -50°C a 0°C, tales como los descritos más adelante.

[0052] Los monómeros cuyos homopolímeros tienen una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C son preferentemente seleccionados entre los monómeros siguientes, también llamados monómeros principales:

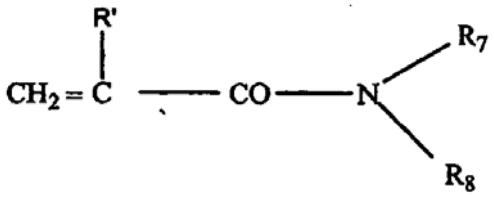
- los metacrilatos de fórmula $CH_2=C(CH_3)-COOR_1$,

donde R_1 representa un grupo alquilo no substituido lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, o R_1 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12};

- los acrilatos de fórmula $CH_2=CH-COOR_2$

donde R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12}, tal como un grupo isobornilo o un grupo terc-butilo;

- las (met)acrilamidas de fórmula:



donde R_7 y R_8, idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo

C_1 a C_{12} lineal o ramificado, tal como un grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, isooctilo o isononilo; o R_7 representa H y R_8 representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo, y R' designa H o metilo. Como ejemplo de monómeros, se pueden citar la N-butilacrilamida, la N-t-butilacrilamida, la N-isopropilacrilamida, la N,N-dimetilacrilamida y la N,N-dibutilacrilamida;

- y sus mezclas.

[0053] Son monómeros principales particularmente preferidos el metacrilato de metilo, el (met)acrilato de isobutilo, el (met)acrilato de isobornilo y sus mezclas.

b) Secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C

[0054] La secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C tiene, por ejemplo, una Tg de -100 a 20°C, preferentemente inferior o igual a 15°C, especialmente de -80°C a 15°C y mejor inferior o igual a 10°C, por ejemplo de -100°C a 0°C, especialmente de -50°C a 0°C.

[0055] La secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

[0056] En caso de que esta secuencia sea un homopolímero, procede de monómeros tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen temperaturas de transición vítrea inferiores o iguales a 20°C. Esta segunda secuencia puede ser un homopolímero, constituido por un solo tipo de monómero (donde la Tg del correspondiente homopolímero es inferior o igual a 20°C).

[0057] En caso de que la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C sea un copolímero, puede proceder en todo o en parte de uno o más monómeros, cuya naturaleza y concentración son seleccionadas de forma que la Tg del copolímero resultante sea inferior o igual a 20°C.

Puede incluir, por ejemplo:

- uno o más monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo una Tg de -100°C a 20°C, preferentemente inferior

a 15°C, especialmente de -80°C a 15°C y mejor inferior a 10°C, por ejemplo de -50°C a 0°C, y

- uno o más monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una Tg superior a 20°C, tales como los monómeros que tienen una Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo una Tg de 40 a 150°C, preferentemente superior o igual a 50°C, por ejemplo de 50°C a 120°C, y mejor superior o igual a 60°C, por ejemplo de 60°C a 120°C, y/o los monómeros que tienen una Tg comprendida entre 20 y 40°C, tales como los descritos anteriormente.

[0058] Preferentemente, la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C es un homopolímero.

[0059] Los monómeros cuyo homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C son preferentemente seleccionados entre los monómeros siguientes, o monómeros principales:

- los acrilatos de fórmula $CH_2=CHCOOR_3$,

representando R_3 un grupo alquilo no sustituido C_1 a C_{12} lineal o ramificado, a excepción del grupo terc-butilo, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

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

representando R_4 un grupo alquilo no sustituido C_6 a C_{12} lineal o ramificado, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre 0, N y S;

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

donde R_5 representa un grupo alquilo C_4 a C_{12} lineal o ramificado;

- los éteres de alcohol vinílico y de alcohol C_4 a C_{12};

- las N-alquil(C_4 a C_{12})acrilamidas, tales como la N-octilacrilamida,

- y sus mezclas.

[0060] Los monómeros principales particularmente preferidos para la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C son los acrilatos de alquilo cuya cadena de alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono, a excepción del grupo terc-butilo, tales como el acrilato de metilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas.

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

[0061] La secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C puede ser un homopolímero o un copolímero.

[0062] En caso de que esta secuencia sea un homopolímero, procede de monómeros (o monómeros principales) tales que los homopolímeros preparados a partir de estos monómeros tienen temperaturas de transición vítrea comprendidas entre 20 y 40°C. Esta primera secuencia puede ser un homopolímero, constituido por un solo tipo de monómero (donde la Tg del correspondiente homopolímero va de 20°C a 40°C).

[0063] Los monómeros cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 20 y 40°C son preferentemente seleccionados entre el metacrilato de n-butilo, el acrilato de ciclodecilo, el acrilato de neopentilo, la isodecilacrilamida y sus mezclas.

[0064] En caso de que la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C sea un copolímero, procede en todo o en parte de uno o de más monómeros (o monómeros principales), cuya naturaleza y concentración son seleccionadas de tal forma que la Tg del copolímero resultante esté comprendida entre 20 y 40°C.

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

- de monómeros principales cuyo homopolímero correspondiente tiene una Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo una Tg de 40°C a 150°C, preferentemente superior

o igual a 50°C, por ejemplo de 50 a 120°C, y mejor superior o igual a 60°C, por ejemplo de 60°C a 120°C, tales como los descritos anteriormente, y

- de monómeros principales cuyo homopolímero correspondiente tiene una Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo una Tg de -100 a 20°C, preferentemente inferior o igual a 15°C, especialmente de -80°C a 15°C y mejor inferior o igual a 10°C, por ejemplo de -50°C a 0°C, tales como los descritos anteriormente,

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

[0065] Tales monómeros principales son, por ejemplo, seleccionados entre el metacrilato de metilo, el acrilato y el metacrilato de isobornilo, el acrilato de butilo, el acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas.

[0066] Preferentemente, la proporción de la segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C va del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 20 al 70% y aún mejor del 20 al 50%.

[0067] Cada una de las secuencias puede, no obstante, contener en proporción minoritaria al menos un monómero constitutivo de la otra secuencia.

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

[0068] Cada una de la primera y/o segunda secuencias puede incluir, aparte de los monómeros antes indicados, uno o más de otros monómeros, llamados monómeros adicionales, diferentes de los monómeros principales antes citados.

[0069] La naturaleza y la cantidad de este o estos monómeros adicionales son seleccionadas de manera que la secuencia en la que se encuentran tenga la temperatura de transición vítrea deseada.

[0070] Este monómero adicional es, por ejemplo, seleccionado entre:

a) los monómeros hidrofílicos, tales como:

- los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que tienen al menos una función ácido carboxílico o sulfónico, como por ejemplo:

  el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el anhídrido maleico, el ácido itacónico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido acrilamidopropanosulfónico, el ácido vinilbenzoico, el ácido vinilfosfórico y las sales de éstos;

- los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que tienen al menos una función amina terciaria, como la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, el metacrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dietilaminoetilo, la dimetilaminopropilmetacrilamida y las sales de éstos;

- los metacrilatos de fórmula $CH_2=C(CH_3)-COOR_6$,

  donde R_6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, estando dicho grupo alquilo substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo (como el metacrilato de 2-hidroxipropilo o el metacrilato de 2-hidroxietilo) y los átomos de halógenos (Cl, Br, I y F), tales como el metacrilato de trifluoroetilo;

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

$COOR_9$,
representando R_9 un grupo alquilo C_6 a C_{12} lineal o ramificado donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre 0, N y S, estando dicho grupo alquilo substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo y los átomos de halógenos (Cl, Br, I y F);

- los acrilatos de fórmula $CH_2=CHCOOR_{10}$, representando R_{10} un grupo alquilo C_1 a C_{12} lineal o ramificado substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F), tales como el acrilato de 2-hidroxipropilo y el acrilato de 2-hidroxietilo, o R_{10} representa un alquil(C_1-C_{12})-O-POE (polioxietileno) con repetición de la unidad de oxietileno de 5 a 30 veces, por ejemplo metoxi-POE, o R_8 representa un grupo polioxietilenado que tiene de 5 a 30 unidades de óxido de etileno;

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

- y sus mezclas.

[0071] Son monómeros adicionales particularmente preferidos el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el metacrilato de trifluoroetilo y sus mezclas.

[0072] Según un modo preferido de realización, el polímero según la invención es un polímero no siliconado, es decir, un polímero exento de átomos de silicio.

[0073] Este o estos monómeros adicionales representan generalmente una cantidad inferior o igual al 30% en

peso, por ejemplo del 1 al 30% en peso, preferentemente del 5 al 20% en peso y preferentemente aún del 7 al 15% en peso del peso total de la primera y/o segunda secuencias.

[0074] Preferentemente, cada una de la primera y segunda secuencias incluye al menos un monómero seleccionado entre los ésteres de ácido (met)acrílico y eventualmente al menos un monómero seleccionado entre el ácido (met)acrílico, y sus mezclas.

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

[0075] Preferentemente, el polímero según la invención está exento de estireno. Por "polímero exento de estireno", se entiende un polímero que contiene menos de un 10% en peso con respecto al peso total del polímero, preferentemente menos de un 5% en peso, mejor menos de un 2% en peso, mejor menos de un 1% en peso, incluso que no contiene nada, de monómero estirénico, como el estireno o los derivados de estireno, tales como el metilestireno, el cloroestireno o el clorometilestireno.

[0076] El polímero según la invención puede ser obtenido por polimerización de radicales en solución según el procedimiento de preparación siguiente:

- se introduce una parte del solvente de polimerización en un reactor adaptado y se calienta hasta alcanzar la temperatura adecuada para la polimerización (típicamente entre 60 y 120°C);
- una vez alcanzada esta temperatura, se introducen los monómeros constitutivos de la primera secuencia en presencia de una parte del iniciador de la polimerización;

- al cabo de un tiempo T correspondiente a una razón de conversión máxima del 90%, se introducen los monómeros constitutivos de la segunda secuencia y la otra parte del iniciador;

- se deja que la mezcla reaccione durante un tiempo T' (de 3 a 6 h), al cabo del cual se lleva la mezcla a la temperatura ambiente;

- se obtiene el polímero en solución en el solvente de polimerización.

[0077] Por solvente de polimerización, se entiende un solvente o una mezcla de solventes. El solvente de polimerización puede ser seleccionado especialmente entre el acetato de etilo, el acetato de butilo, los alcoholes tales como el isopropanol o el etanol, los alcanos alifáticos tales como el isododecano y sus mezclas. Preferentemente, el solvente de polimerización es una mezcla de acetato de butilo e isopropanol o el isododecano.

Primer modo de realización

[0078] Según un primer modo de realización, el polímero según la invención comprende al menos una (especialmente una) primera secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C, tal como se ha descrito anteriormente en a), y al menos una (especialmente una) segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C, tal como se ha descrito anteriormente en b).

[0079] Preferentemente, la primera secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C es un copolímero procedente de monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C, tales como los monómeros descritos anteriormente.

Ventajosamente, la segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C es un homopolímero procedente de monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de

transición vítrea inferior o igual a 20°C, tales como los monómeros descritos anteriormente.

[0080] Preferentemente, la proporción de la secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C va del 20 al 90% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y aún mejor del 50 al 70%. Preferentemente, la proporción de la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C va del 5 al 75% en peso del polímero, preferentemente del 15 al 50% y mejor del 25 al 45%.

[0081] Así, según una primera variante, el polímero según la invención puede comprender:

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

[0082] Según una segunda variante, el polímero según la invención puede comprender:

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

[0083] Según una tercera variante, el polímero según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg superior o

igual a 40°C, por ejemplo de 85 a 115°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo;

- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -85 a -55°C, que es un homopolímero de acrilato de 2-etilhexilo, y

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

[0084] Según una cuarta variante, el polímero según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 85 a 115°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de metilo;

- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -85 a -55°C, que es un homopolímero de acrilato de 2-etilhexilo, y

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

[0085] Según una quinta variante, el polímero según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 95 a 125°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo;

- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -85 a -55°C, que es un homopolímero de acrilato de 2-etilhexilo, y

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

[0086] Según una sexta variante, el polímero según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg superior o

igual a 40°C, por ejemplo de 85 a 115°C, que es un copolímero metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo;

- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -35 a -5°C, que es un homopolímero de acrilato de isobutilo, y

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

[0087] Según una séptima variante, el polímero según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 95 a 125°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo;

- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -35 a -5°C, que es un homopolímero de acrilato de isobutilo, y

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

[0088] Según una octava variante, el polímero según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 60 a 90°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo;

- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -35 a -5°C, que es un homopolímero de acrilato de isobutilo, y

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

[0089] Los ejemplos siguientes ilustran de manera no limitativa polímeros correspondientes a este primer modo de realización.

Las cantidades están expresadas en gramos.

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

[0090] Se introducen 100 g de acetato de butilo en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora. Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 180 g de metacrilato de metilo, 30 g de ácido acrílico, 40 g de acetato de butilo, 70 g de isopropanol y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 hora a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 1 hora, 90 g de acrilato de metilo, 70 g de acetato de butilo, 20 g de isopropanol y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0091] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(metacrilato de metilo/ácido acrílico) que tiene una Tg de 100°C, una segunda secuencia o bloque de poliacrilato de metilo que tiene una Tg de 10°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de metacrilato de metilo/ácido acrílico/poliacrilato de metilo.

[0092] Este polímero presenta una masa media ponderal de 52.000 y una masa media numérica de 18.000, o sea, un índice de polidispersidad I de 2,89.

Ejemplo 2: Preparación de un polímero de poli(metacrilato de metilo/ácido acrílico/metacrilato de metilo)

[0093] Se introducen 100 g de acetato de butilo en

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

[0094] Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 150 g de metacrilato de metilo, 30 g de ácido acrílico, 30 g de acrilato de metilo, 40 g de acetato de butilo, 70 g de isopropanol y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 hora a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 1 hora, 90 g de acrilato de metilo, 70 g de acetato de butilo, 20 g de isopropanol y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0095] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(ácido acrílico/acrilato de metilo) que tiene una Tg de 80°C, una segunda secuencia de poliacrilato de metilo que tiene una Tg de 10°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de ácido acrílico/acrilato de metilo/poliacrilato de metilo.

[0096] Este polímero presenta una masa media ponderal de 50.000 y una masa media numérica de 17.000, o sea, un índice de polidispersidad I de 2,95.

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

[0097] Se introducen 100 g de acetato de butilo en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1

hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 120 g de metacrilato de metilo, 30 g de ácido acrílico, 60 g de metacrilato de trifluoroetilo, 40 g de acetato de butilo, 70 g de isopropanol y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 hora a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 1 hora, 90 g de acrilato de metilo, 70 g de acetato de butilo, 20 g de isopropanol y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0098] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(ácido acrílico/metacrilato de metilo/metacrilato de trifluoroetilo) que tiene una Tg de 85°C, una segunda secuencia de poliacrilato de metilo que tiene una Tg de 10°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de ácido acrílico/acrilato de metilo/poliacrilato de metilo/metacrilato de trifluoroetilo.

[0099] Este polímero presenta una masa media ponderal de 53.000 y una masa media numérica de 17.500, o sea, un índice de polidispersidad I de 3,03.

Ejemplo 4: Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo)

[0100] Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 120 g

de acrilato de isobornilo, 90 g de metacrilato de isobutilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 30 minutos, 90 g de acrilato de 2-etilhexilo, 90 g de isododecano y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0101] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo) que tiene una Tg de 80°C, una segunda secuencia de poliacrilato de 2-etilhexilo que tiene una Tg de -70°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo.

[0102] Este polímero presenta una masa media ponderal de 77.000 y una masa media numérica de 19.000, o sea, un índice de polidispersidad I de 4,05.

Ejemplo 5: Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo

[0103] Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 150 g de acrilato de isobornilo, 60 g de metacrilato de metilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 30 minutos, 90 g de acrilato de 2-

etilhexilo, 90 g de isododecano y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0104] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de metilo) que tiene una Tg de 100°C, una segunda secuencia de poliacrilato de 2-etilhexilo que tiene una Tg de -70°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo.

[0105] Este polímero presenta una masa media ponderal de 76.500 y una masa media numérica de 22.000, o sea, un índice de polidispersidad I de 3,48.

Ejemplo 6: Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo

[0106] Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 90 g de acrilato de isobornilo, 60 g de metacrilato de metilo, 50 g de isododecano y 1,5 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 1 hora, 150 g de acrilato de 2-etilhexilo, 150 g de isododecano y 1,5 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0107] Se obtiene un polímero que comprende una pri-

mera secuencia o bloque de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de metilo) que tiene una Tg de 100°C, una segunda secuencia de poliacrilato de 2-etilhexilo que tiene una Tg de -70°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo.

[0108] Este polímero presenta una masa media ponderal de 76.500 y una masa media numérica de 22.000, o sea, un índice de polidispersidad I de 3,48.

Ejemplo 7: Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de 2-etilhexilo)

[0109] Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 105 g de acrilato de isobornilo, 105 g de metacrilato de isobornilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 30 minutos, 90 g de acrilato de 2-etilhexilo, 90 g de isododecano y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0110] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo) que tiene una Tg de 110°C, una segunda secuencia de poliacrilato de 2-etilhexilo que tiene una Tg de -70°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/meta-

crilato de isobornilo/acrilato de 2-etilhexilo.

[0111] Este polímero presenta una masa media ponderal de 103.900 y una masa media numérica de 21.300, o sea, un índice de polidispersidad I de 4,89.

Ejemplo 8: Preparación de un polímero de poli(metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo)

[0112] Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 120 g de metacrilato de isobornilo, 90 g de metacrilato de isobutilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox®141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 30 minutes, 90 g de acrilato de isobutilo, 90 g de isododecano y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0113] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo) que tiene una Tg de 95°C, una segunda secuencia de poliacrilato de isobutilo que tiene una Tg de -20°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo.

[0114] Este polímero presenta una masa media ponderal de 100.700 y una masa media numérica de 20.800, o sea, un índice de polidispersidad I de 4,85.

Ejemplo 9: Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de isobutilo)

[0115] Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 105 g de acrilato de isobornilo, 105 g de metacrilato de isobornilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 30 minutos, 90 g de acrilato de isobutilo, 90 g de isododecano y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0116] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo) que tiene una Tg de 110°C, una segunda secuencia de poliacrilato de isobutilo que tiene una Tg de -20°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobornilo/acrilato de isobutilo.

[0117] Este polímero presenta una masa media ponderal de 151.000 y una masa media numérica de 41.200, o sea, un índice de polidispersidad I de 3,66.

Ejemplo 10: Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo)

[0118] Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para

pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 120 g de acrilato de isobornilo, 90 g de metacrilato de isobutilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 30 minutos, 90 g de acrilato de isobutilo, 90 g de isododecano y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0119] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo) que tiene una Tg de 75°C, una segunda secuencia de poliacrilato de isobutilo que tiene una Tg de -20°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo.

[0120] Este polímero presenta una masa media ponderal de 144.200 y una masa media numérica de 49.300, o sea, un índice de polidispersidad I de 2,93.

Segundo modo de realización

[0121] Según un segundo modo de realización, el polímero según la invención comprende al menos una (especialmente una) primera secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre 20 y 40°C, conforme a las secuencias descritas en c), y al menos una (especialmente una) segunda secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C, tal como se ha descrito anteriormente en b), o una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C, tal

como se ha descrito anteriormente en a).

[0122] Preferentemente, la proporción de la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C va del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y aún mejor del 50 al 70%.

[0123] Cuando la segunda secuencia es una secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C, está preferentemente presente en una proporción del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 20 al 70% y aún mejor del 30 al 70%.

[0124] Cuando la segunda secuencia es una secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C, está preferentemente presente en una proporción del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 20 al 70% y aún mejor del 20 al 50%.

[0125] Preferentemente, la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C es un copolímero procedente de monómeros tales que el correspondiente homopolímero tiene una Tg superior o igual a 40°C y de monómeros tales que el correspondiente homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C.

· Ventajosamente, la segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C o que tiene una Tg superior o igual a 40°C es un homopolímero.

[0126] Así, según una primera variante de este segundo modo de realización, el polímero según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg comprendida entre 20 y 40°C, por ejemplo con una Tg de 25 a 39°C, que es un copolímero que incluye al menos un monómero de acrilato de metilo, al menos un monómero de metacrilato de metilo y al menos un monómero de ácido acrílico;

- una segunda secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 85 a 125°C, que es un homopolímero compuesto por monómeros de metacrilato de meti-

lo, y

- una secuencia intermedia que incluye al menos un monómero de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, y

- una secuencia intermedia que incluye metacrilato de metilo, al menos un monómero de ácido acrílico y al menos un monómero de acrilato de metilo.

[0127] Según una segunda variante de este segundo modo de realización, el polímero según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg comprendida entre 20 y 40°C, por ejemplo con una Tg de 21 a 39°C, que es un copolímero consistente en acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo;

- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -65 a -35°C, que es un homopolímero de metacrilato de metilo, y

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

[0128] Según una tercera variante de este segundo modo de realización, el polímero según la invención puede comprender:

- una primera secuencia de Tg comprendida entre 20 y 40°C, por ejemplo con una Tg de 21 a 39°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/acrilato de metilo/ácido acrílico;

- una segunda secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 85 a 115°C, que es un homopolímero de acrilato de isobornilo, y

- una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de acrilato de isobornilo/acrilato de metilo/ácido acrílico.

[0129] A título ilustrativo, pero no limitativo, los polímeros correspondientes a este segundo modo de reali-

zación pueden ser preparados como sigue.

Ejemplo 11: Preparación de un polímero de poli(metacrilato de butilo/acrilato de butilo)

[0130] Se introducen 100 g de acetato de butilo en un reactor de 1 litro y se aumenta después la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 210 g de metacrilato de butilo, 110 g de acetato de butilo y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 1 hora, 90 g de acrilato de butilo y 90 g de isopropanol y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0131] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de polimetacrilato de butilo que tiene una Tg de 25°C, una segunda secuencia o bloque de poliacrilato de butilo que tiene una Tg de -50°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de metacrilato de butilo/acrilato de butilo.

[0132] Este polímero presenta una masa media ponderal de 57.560 y una masa media numérica de 19.025, o sea, un índice de polidispersidad I de 3,03.

Ejemplo 12: Preparación de un polímero de poli(metacrilato de metilo/acrilato de metilo/ácido acrílico)

[0133] Se introducen 100 g de acetato de butilo en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura

para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 50,4 g de metacrilato de metilo, 21 g de ácido acrílico, 138,6 g de acrilato de metilo, 40 g de acetato de butilo, 70 g de isopropanol y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 hora a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 1 hora, 90 g de metacrilato de metilo, 70 g de acetato de butilo, 20 g de isopropanol y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

[0134] Se obtiene una solución al 40% en materia activa de polímero en la mezcla de acetato de butilo/isopropanol.

[0135] El polímero obtenido comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de metilo/metacrilato de metilo/ácido acrílico) que tiene una Tg de 35°C, una segunda secuencia o bloque de poli(metacrilato de metilo) que tiene una Tg de 100°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de metacrilato de metilo/ácido acrílico/poliacrilato de metilo.

Ejemplo 13: Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo)

[0136] Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 105 g de acrilato de isobornilo, 50,4 g de metacrilato de isobutilo, 54,6 g de acrilato de 2-etilhexilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-di-

metilhexano (Trigonox 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 1 hora, 90 g de acrilato de 2-etilhexilo, 90 g de isododecano y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0137] El polímero obtenido comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo) que tiene una Tg de 35°C, una segunda secuencia de poliacrilato de 2-etilhexilo que tiene una Tg de -50°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo.

Ejemplo 14: Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo)

[0138] Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 54 g de acrilato de isobornilo, 75,6 g de metacrilato de isobutilo, 50,4 g de acrilato de 2-etilhexilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 1 hora, 120 g de acrilato de 2-etilhexilo, 90 g de isododecano y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

Se mantiene la mezcla 3 horas a 90°C, se di-

luye luego y se enfría después el conjunto.

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

[0139] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo) que tiene una Tg de 25°C, una segunda secuencia de poliacrilato de 2-etilhexilo que tiene una Tg de -50°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo.

Ejemplo 15: Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/ácido acrílico/acrilato de metilo

[0140] Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y se aumenta luego la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 90°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 90°C y en 1 hora, 210 g de acrilato de isobornilo, 110 g de isododecano y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 90°C y en 1 hora, 18 g de acrilato de isobornilo, 71,1 g de acrilato de metilo, 0,9 g de ácido acrílico, 90 g de isododecano y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0141] Se obtiene un polímero que comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de isobornilo/acrilato de metilo/ácido acrílico) que tiene una Tg de 25°C, una segunda secuencia de poliacrilato de isobornilo que tiene una Tg de 100°C y una secuencia intermedia, que

es un polímero estadístico de (acrilato de isobornilo/acrilato de metilo/ácido acrílico).

[0142] Se preparó el polímero siguiente:

Ejemplo 16: Preparación de un polímero de poli(metacrilato de metilo/acrilato de metilo/ácido acrílico)

[0143] Se introducen 210 g de acetato de etilo en un reactor de 1 litro y se aumenta después la temperatura para pasar de la temperatura ambiente (25°C) a 78°C en 1 hora.

Se añaden entonces, a 78°C y en 1 hora, 54 g de metacrilato de metilo, 21 g de ácido acrílico, 135 g de acrilato de metilo y 1,8 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano (Trigonox® 141 de Akzo Nobel).

Se mantiene la mezcla 1 hora a 90°C.

Se introducen entonces en la mezcla anterior, siempre a 78°C y en 1 hora, 90 g de metacrilato de metilo, 90 g de acetato de etilo y 1,2 g de 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano.

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

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

[0144] El polímero obtenido comprende una primera secuencia o bloque de poli(acrilato de metilo/metacrilato de metilo/ácido acrílico) que tiene una Tg de 35°C, una segunda secuencia o bloque de poli(metacrilato de metilo) que tiene una Tg de 100°C y una secuencia intermedia, que es un polímero estadístico de metacrilato de metilo/ácido acrílico/poliacrilato de metilo.

[0145] Este polímero presenta una masa media ponderal de 141.000 y una masa media numérica de 50.000, o sea, un índice de polidispersidad I de 2,82.

[0146] La invención se relaciona igualmente con composiciones cosméticas que contienen al menos un polímero

de estructura específica, tal como se ha descrito anteriormente.

[0147] En general, estas composiciones contienen de un 0,1 a un 60% en peso en materia activa (o materia seca) del polímero según la invención, preferentemente de un 0,5 a un 50% en peso y preferentemente aún de un 1 a un 40% en peso.

[0148] Estas composiciones cosméticas según la invención contienen, aparte de dichos polímeros, un medio fisiológicamente aceptable, es decir, un medio compatible con las materias queratínicas, como la piel, el cabello, las pestañas, las cejas y las uñas.

[0149] Dicho medio fisiológicamente aceptable incluye generalmente un solvente apropiado fisiológicamente aceptable.

[0150] La composición puede así incluir un medio hidrofílico consistente en agua o en una mezcla de agua y de solvente(s) orgánico(s) hidrofílico(s), como los alcoholes, y especialmente los monoalcoholes inferiores lineales o ramificados de 2 a 5 átomos de carbono, como el etanol, el isopropanol o el n-propanol, y los polioles, como la glicerina, la diglicerina, el propilenglicol, el sorbitol, el pentilenglicol y los polietilenglicoles, o también éteres C_2 y aldehídos C_2-C_4 hidrofílicos.

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

[0151] La composición puede incluir, además del polímero secuenciado antes descrito según la invención, un polímero adicional, tal como un polímero filmógeno. Según la presente invención, se entiende por "polímero filmógeno" un polímero apto para formar, por sí solo o en presencia de un agente auxiliar de formación de película,

una película continua y adherente sobre un soporte, especialmente sobre las materias queratínicas.

Entre los polímeros filmógenos utilizables en la composición de la presente invención, se pueden citar los polímeros sintéticos, de tipo radicales o de tipo policondensado, los polímeros de origen natural y sus mezclas. Como polímero filmógeno, se pueden citar, en particular, los polímeros acrílicos, los poliuretanos, los poliésteres, las poliamidas, las poliureas y los polímeros celulósicos, como la nitrocelulosa.

[0152] La composición puede igualmente incluir una fase grasa, especialmente constituida por cuerpos grasos líquidos a temperatura ambiente (25°C en general) y/o por cuerpos grasos sólidos a temperatura ambiente, tales como las ceras, los cuerpos grasos pastosos, las gomas y sus mezclas. Estos cuerpos grasos pueden ser de origen animal, vegetal, mineral o sintético. Esta fase grasa puede además contener solventes orgánicos lipofílicos.

Como cuerpos grasos líquidos a temperatura ambiente, frecuentemente llamados aceites, utilizables en la invención, se pueden citar: los aceites hidrocarbonados de origen animal, tales como el perhidroescualeno; los aceites hidrocarbonados vegetales, tales como los triglicéridos líquidos de ácidos grasos de 4 a 10 átomos de carbono, como los triglicéridos de los ácidos heptanoico u octanoico, o también los aceites de girasol, de maíz, de soja, de pepitas de uva, de sésamo, de albaricoque, de macadamia, de ricino o de aguacate, los triglicéridos de los ácidos caprílico/cáprico, el aceite de jojoba y la manteca de karité; los hidrocarburos lineales o ramificados de origen mineral o sintético, tales como los aceites de parafina y sus derivados, la vaselina, los polidecenos y el poliisobuteno hidrogenado, tal como el Parleam; los ésteres y los éteres de síntesis, especialmente de ácidos grasos, como por ejemplo el aceite de

Purcellin, el miristato de isopropilo, el palmitato de 2-etilhexilo, el estearato de 2-octildodecilo, el erucato de 2-octildodecilo y el isoestearato de isoestearilo; los ésteres hidroxilados, como el lactato de isoestearilo, el hidroxiestearato de octilo, el hidroxiestearato de octildodecilo, el malato de diisoestearilo, el citrato de triisocetilo y heptanoatos, octanoatos y decanoatos de alcoholes grasos; ésteres de poliol, como el dioctanoato de propilenglicol, el diheptanoato de neopentilglicol y el diisononanoato de dietilenglicol; y los ésteres del pentaeritritol; alcoholes grasos de 12 a 26 átomos de carbono, como el octildodecanol, el 2-butiloctanol, el 2-hexildecanol, el 2-undecilpentadecanol y el alcohol oleico; los aceites fluorados parcialmente hidrocarbonados y/o siliconados; los aceites siliconados, como los polimetilsiloxanos (PDMS) volátiles o no, lineales o cíclicos, líquidos o pastosos a temperatura ambiente, como las ciclometiconas y las dimeticonas que llevan eventualmente un grupo fenilo, como las feniltrimeticonas, los feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, los difenilmetildimetiltrisiloxanos, las difenildimeticonas, las fenildimeticonas y los polimetilfenilsiloxanos; y sus mezclas.

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

[0153] Por cuerpo graso pastoso, se entiende un producto viscoso que contiene una fracción líquida y una fracción sólida. Por «cuerpos grasos pastosos» en el sentido de la invención, se entienden cuerpos grasos que tienen un punto de fusión de 20 a 55°C, preferentemente de 25 a 45°C, y/o una viscosidad a 40°C de 0,1 a 40 Pa.s (de 1 a 400 poises), preferentemente de 0,5 a 25 Pa.s, medida en el Contraves TV o el Rheomat 80, equipado con un móvil que gira a 60 Hz. El experto en la técnica puede seleccionar el móvil que permita medir la viscosidad en-

tre los móviles MS-r3 y MS-r4, en base a sus conocimientos generales, para poder realizar la medición de la viscosidad del compuesto pastoso estudiado.

Los valores de punto de fusión corresponden, según la invención, al pico de fusión medido por el método "Differential Scanning Calorimetry" con una subida de temperatura de 5 ó 10°C/min.

[0154] Se pueden utilizar uno o más cuerpos grasos pastosos. Preferentemente, estos cuerpos grasos son compuestos hidrocarbonados (que contienen principalmente átomos de carbono y de hidrógeno y eventualmente grupos éster), eventualmente de tipo polimérico; pueden también ser seleccionados entre los compuestos siliconados y/o fluorados; pueden también presentarse en forma de una mezcla de compuestos hidrocarbonados y/o siliconados y/o fluorados. En el caso de una mezcla de diferentes cuerpos grasos pastosos, se utilizan preferentemente los compuestos pastosos hidrocarbonados en proporción mayoritaria.

[0155] Entre los compuestos pastosos susceptibles de ser utilizados en la composición según la invención, se pueden citar las lanolinas y los derivados de lanolina, como las lanolinas acetiladas o las lanolinas oxipropilenadas o el lanolato de isopropilo, con una viscosidad de 18 a 21 Pa.s, preferentemente de 19 a 20,5 Pa.s, y/o un punto de fusión de 30 a 55°C, y sus mezclas. También se pueden utilizar ésteres de ácidos o de alcoholes grasos, especialmente los que tienen de 20 a 65 átomos de carbono (punto de fusión del orden de 20 a 35°C y/o viscosidad a 40°C de 0,1 a 40 Pa.s), como el citrato de triisoestearilo o de cetilo; el propionato de araquidilo; el polilaurato de vinilo; los ésteres del colesterol, como los triglicéridos de origen vegetal, tales como los aceites vegetales hidrogenados, los poliésteres viscosos, como el ácido poli(12-hidroxiesteárico), y sus mezclas. Como triglicéridos de origen vegetal, se pueden utilizar los de-

rivados de aceite de ricino hidrogenado, tales como el "THIXINR" de Rheox.

[0156] Se pueden citar también los cuerpos grasos pastosos siliconados, tales como los polidimetilsiloxanos (PDMS) que tienen cadenas pendientes de tipo alquilo o alcoxi de 8 a 24 átomos de carbono y un punto de fusión de 20-55°C, como las estearildimeticonas, especialmente las vendidas por la sociedad Dow Corning bajo las denominaciones comerciales de DC2503 y DC25514, y sus mezclas.

[0157] El o los cuerpos grasos pastosos pueden estar presentes a razón de un 0,5 a un 60% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente a razón de un 2-45% en peso y aún más preferiblemente a razón de un 5-30% en peso en la composición.

[0158] La composición según la invención puede igualmente incluir uno o más solventes orgánicos cosméticamente aceptables (tolerancia, toxicología y tacto aceptables).

[0159] Estos solventes pueden estar generalmente presentes en un contenido del 0 al 90%, preferentemente del 0,1 al 90% y preferentemente aún del 10 al 90% en peso con respecto al peso total de la composición, y mejor del 30 al 90%.

[0160] Como solventes utilizables en la composición de la invención, se pueden citar, aparte de los solventes orgánicos hidrofílicos antes citados, las cetonas líquidas a temperatura ambiente, tales como la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, la isoforona, la ciclohexanona y la acetona; los éteres de propilenglicol líquidos a temperatura ambiente, tales como el éter monometílico de propilenglicol, el acetato de éter monometílico de propilenglicol y el éter mono-n-butílico de dipropilenglicol; los ésteres de cadena corta (de 3 a 8 átomos de carbono en total), tales como el acetato de etilo, el acetato de metilo, el acetato de propi-

lo, el acetato de n-butilo y el acetato de isopentilo; los éteres líquidos a temperatura ambiente, tales como el éter dietílico, el éter dimetílico o el éter dicloro-dietílico; los alcanos líquidos a temperatura ambiente, tales como el decano, el heptano, el dodecano, el isodo-decano y el ciclohexano; los compuestos cíclicos aromáti-cos líquidos a temperatura ambiente, tales como el tolue-no y el xileno; los aldehídos líquidos a temperatura am-biente, tales como el benzaldehído y el acetaldehído, y sus mezclas.

[0161] Por cera en el sentido de la presente inven-ción, se entiende un compuesto lipofílico, sólido a tem-peratura ambiente (25°C), con cambio de estado sóli-do/líquido reversible, que tiene un punto de fusión supe-rior o igual a 30°C, que puede ir hasta 120°C.

Llevando la cera al estado líquido (fusión), es posible hacerla miscible en los aceites eventualmente presentes y formar una mezcla microscópicamente homogé-nea, pero, llevando de nuevo la temperatura de la mezcla a la temperatura ambiente, se obtiene una recristaliza-ción de la cera en los aceites de la mezcla. Se puede me-dir el punto de fusión de la cera con ayuda de un calorí-metro de barrido diferencial (D.S.C.), por ejemplo el ca-lorímetro vendido bajo la denominación DSC 30 por la so-ciedad METLER.

La cera puede igualmente presentar una dureza de 0,05 MPa a 15 MPa, y preferentemente de 6 MPa a 15 MPa. Se determina la dureza por medición de la fuerza de compresión medida a 20°C con el texturómetro vendido bajo la denominación TA-TX2i por la sociedad RHEO, equipado con un cilindro de acero inoxidable de un diámetro de 2 mm que se desplaza a una velocidad de medición de 0,1 mm/s y que penetra en la cera a una profundidad de pene-tración de 0,3 mm.

Las ceras pueden ser hidrocarbonadas, fluora-

das y/o siliconadas y ser de origen vegetal, mineral, animal y/o sintético. En particular, las ceras presentan una temperatura de fusión superior a 25°C y mejor superior a 45°C. Como cera utilizable en la composición de la invención, se pueden citar la cera de abejas, la cera de Carnauba o de Candelilla, la parafina, las ceras microcristalinas, la ceresina o la ozocerita; las ceras sintéticas, como las ceras de polietileno o de Fischer Tropsch, y las ceras de siliconas, como las alquil- o alcoxi-dimeticonas de 16 a 45 átomos de carbono.

[0162] Las gomas son generalmente polidimetilsiloxanos (PDMS) de alto peso molecular o gomas de celulosa o polisacáridos y los cuerpos pastosos son generalmente compuestos hidrocarbonados, como las lanolinas y sus derivados, o también PDMS.

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

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

[0163] La composición según la invención puede además incluir una o más materias colorantes seleccionadas entre los colorantes hidrosolubles y las materias colorantes pulverulentas, como los pigmentos, los nácares y las lentejuelas, bien conocidas por el experto en la técnica. Las materias colorantes pueden estar presentes en la composición en un contenido del 0,01% al 50% en pe-

so con respecto al peso de la composición, preferentemente del 0,01% al 30% en peso.

[0164] Por pigmentos, hay que entender partículas de cualquier forma, blancas o de color, minerales u orgánicas, insolubles en el medio fisiológico, destinadas a dar color a la composición.

Por nácares, hay que entender partículas de cualquier forma irisadas, especialmente producidas por determinados moluscos en su concha o bien sintetizadas.

[0165] Los pigmentos pueden ser blancos o de color, minerales y/u orgánicos. Se pueden citar, entre los pigmentos minerales, el dióxido de titanio eventualmente tratado en superficie, los óxidos de zirconio o de cerio, así como los óxidos de zinc, de hierro (negro, amarillo o rojo) o de cromo, el violeta de manganeso, el azul ultramar, el hidrato de cromo y el azul férrico y los polvos metálicos, como el polvo de aluminio y el polvo de cobre.

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

[0166] Se pueden citar también los pigmentos con efecto, tales como las partículas que llevan un substrato orgánico o mineral, natural o sintético, por ejemplo el vidrio, las resinas acrílicas, el poliéster, el poliuretano, el tereftalato de polietileno, las cerámicas o las alúminas, estando dicho substrato recubierto o no de substancias metálicas, como el aluminio, el oro, la plata, el platino, el cobre o el bronce, o de óxidos metálicos, como el dióxido de titanio, el óxido de hierro, el óxido de cromo y sus mezclas.

[0167] Los pigmentos nacarados pueden ser seleccionados entre los pigmentos nacarados blancos, tales como la mica recubierta de titanio o de oxicloruro de bismuto, los pigmentos nacarados de color, tales como la mica ti-

tanio recubierta con óxidos de hierro, la mica titanio recubierta especialmente con azul férrico u óxido de cromo y la mica titanio recubierta con un pigmento orgánico del tipo antes citado, así como los pigmentos nacarados a base de oxicloruro de bismuto. Se pueden utilizar igualmente los pigmentos interferenciales, especialmente con cristales líquidos o de múltiples capas.

[0168] Los colorantes hidrosolubles son, por ejemplo, el jugo de remolacha o el azul de metileno.

[0169] La composición según la invención puede incluir además una o más cargas, especialmente en un contenido del 0,01% al 50% en peso con respecto al peso total de la composición, preferentemente del 0,01% al 30% en peso. Por cargas, hay que entender partículas de cualquier forma, incoloras o blancas, minerales o de síntesis, insolubles en el medio de la composición sea cual sea la temperatura a la que se fabrica la composición. Estas cargas sirven especialmente para modificar la reología o la textura de la composición.

Las cargas pueden ser minerales u orgánicas y de cualquier forma, plaquetarias, esféricas u oblongas, sea cual sea la forma cristalográfica (por ejemplo laminar, cúbica, hexagonal, ortorrómbica, etc.). Se pueden citar el talco, la mica, la sílice, el caolín, los polvos de poliamida (Nylon®) (Orgasol®, de la casa Atochem), de poli-β-alanina y de polietileno, los polvos de polímeros de tetrafluoroetileno (Teflón®), la lauroillisina, el almidón, el nitruro de boro, las microesferas huecas poliméricas, tales como las de cloruro de polivinilideno/acrilonitrilo, como el Expancel® (Nobel Industrie), o de copolímeros de ácido acrílico (Polytrap®, de la sociedad Dow Corning), y las microperlas de resina de silicona (Tospearls® de Toshiba, por ejemplo), las partículas de poliorganosiloxanos elastoméricos, el carbonato de calcio precipitado, el carbonato y el hidrocarbonato de magne-

sio, el hidroxiapatito, las microesferas de sílice huecas (Silica Beads®, de Maprecos), las microcápsulas de vidrio o de cerámica y los jabones metálicos derivados de ácidos orgánicos carboxílicos de 8 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 18 átomos de carbono, por ejemplo el estearato de zinc, de magnesio o de litio, el laurato de zinc o el miristato de magnesio.

[0170] La composición según la invención puede igualmente contener ingredientes habitualmente utilizados en cosmética, tales como las vitaminas, los espesantes, los oligoelementos, los suavizantes, los secuestrantes, los perfumes, los agentes alcalinizantes o acidificantes, los conservantes, los filtros solares, los tensioactivos, los antioxidantes, los agentes anticaída del cabello, los agentes anticaspa, los agentes propulsores o sus mezclas.

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

[0171] La composición según la invención puede presentarse especialmente en forma de suspensión, de dispersión, de solución, de gel, de emulsión, especialmente de emulsión de aceite-en-agua (Ac/Ag) o de agua-en-aceite (Ag/Ac) o múltiple (Ag/Ac/Ag o poliol/Ac/Ag o Ac/Ag/Ac), de crema, de pasta, de espuma, de dispersión de vesículas, especialmente de lípidos iónicos o no, de loción bifásica o multifásica, de polvo, de pasta, especialmente de pasta flexible (especialmente de pasta con una viscosidad dinámica a 25°C del orden de 0,1 a 40 Pa.s bajo una velocidad de cizallamiento de 200 s^{-1} después de 10 minutos de medición en geometría cónico/plana). La composición puede ser anhidra; por ejemplo, puede tratarse de una pasta anhidra.

[0172] El experto en la técnica podrá seleccionar la forma galénica apropiada, así como su método de preparación, en base a sus conocimientos generales, teniendo en cuenta, por una parte, la naturaleza de los constituyentes utilizados, especialmente su solubilidad en el soporte, y por otra la aplicación contemplada para la composición.

[0173] La composición según la invención puede ser una composición de maquillaje, como los productos para la tez (bases de maquillaje), los coloretes o las sombras de ojos, los productos para los labios, los productos correctores de ojeras, los rímeles, los perfiladores de ojos, los productos de maquillaje de las cejas, los lápices de labios o de ojos, los productos para las uñas, tales como los esmaltes de uñas, los productos de maquillaje del cuerpo y los productos de maquillaje del cabello (mascarilla para cabello).

[0174] Cuando la composición según la invención es una composición de maquillaje para la tez, incluye preferentemente un polímero conforme al polímero del primer modo de realización antes descrito, que comprende especialmente una secuencia que tiene una Tg de 50°C a 100°C y una secuencia que tiene una Tg de -100°C a 0°C, y más particularmente un polímero seleccionado entre el polímero de la tercera variante y el polímero de la octava variante del primer modo de realización descritos anteriormente.

[0175] La composición según la invención puede igualmente ser un producto de cuidado de la piel del cuerpo y de la cara, especialmente un producto solar o de coloración de la piel (tal como un autobronceador).

[0176] La composición según la invención puede ser también un producto capilar, especialmente para el mantenimiento del peinado o el modelado del cabello. Las composiciones capilares son preferentemente champús, geles,

lociones de marcado, lociones para el cepillado y composiciones de fijación y de peinado.

[0177] Los ejemplos siguientes ilustran de manera no limitativa las composiciones que contienen el polímero según la invención.

Las cantidades son expresadas en gramos.

Ejemplo 17: Esmalte de uñas

[0178] Se preparó un esmalte de uñas que tenía la composición siguiente:

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

[0179] Tras su aplicación sobre las uñas, se juzgó que este esmalte presentaba muy buenas propiedades de mantenimiento y de resistencia a los choques.

Ejemplo 18: Composición de rímel

[0180] Se preparó un rímel que tenía la composición siguiente:

Cera de abeja		8 g
Cera de parafina		3 g
Cera de carnauba		6 g
Hectorita modificada con cloruro de diestearildimetilbencilamonio (Bentone® 38V de Elementis)		5,3 g
Carbonato de propileno		1,7 g
Carga		1 g
Pigmentos		5 g
Polímero del ejemplo 4		12 g en MA
Isododecano	csp	100

[0181] Se juzgó que el mantenimiento de la película de rímel, tras su aplicación sobre las pestañas, era muy satisfactorio.

Ejemplo 19: Composición de rímel

[0182] Se preparó un rímel que tenía la composición siguiente:

Cera de abeja		8 g
Cera de parafina		3 g
Cera de carnauba		6 g
Hectorita modificada con cloruro de diestearildimetilbencilamonio (Bentone® 38V de Elementis)		5,3 g
Carbonato de propileno		1,7 g
Carga		1 g
Pigmentos		5 g
Polímero del ejemplo 7		12 g en MA
Isododecano	csp	100

[0183] Se juzgó que el mantenimiento de la película de rímel, tras su aplicación sobre las pestañas, era muy satisfactorio.

Ejemplo 20: Barra de labios

[0184] Se prepara la composición de barra de labios siguiente:

Cera de polietileno		15%
Polímero del ejemplo 5		10% en MA
Poliisobuteno hidrogenado (Parleam, de Nippon Oil Fats)		26%
Isododecano	csp	100
Pigmentos		8,6%

[0185] La película de composición obtenida tras su aplicación sobre los labios presenta buenas propiedades de mantenimiento.

Ejemplo 21: Base de maquillaje Ag/Ac

[0186] Se prepara una composición de base de maquilla que incluye los compuestos siguientes:

Fase A:			
Cetildimeticona copoliol (ABIL EM 90, de la sociedad GOLDSCHMIDT)			3 g
Succinato de isoestearildiglicerilo (IMWITOR 780K, de la sociedad CONDEA)			0,6 g
Isododecano			18,5 g
Mezcla de pigmentos (óxidos de hierro y óxidos de titanio hidrofóbicos)			10 g
Polímero del ejemplo 5			8,7 g en MA
Polvo de poliamida (NYLON-12, de Dupont de Nemours)			8 g
Perfume			0,5 g
Fase B:			
Agua	csp	100	
Sulfato de magnesio			0,7 g
Conservante (metilparabén)			0,2 g
Fase C:			
Agua			2 g
Conservante (diazolinilurea)			0,25 g

Ejemplo 22: Esmalte de uñas

[0187]

Polímero del ejemplo 12			23,8 g en MA
Acetato de butilo			24,99 g
Isopropanol			10,71 g
Hexilenglicol			2,5 g
Laca DC RED 7			1 g
Hectorita modificada con cloruro de estearildimetilbencilamonio (Bentone® 27V de Elementis)			1,3 g
Acetato de etilo	csp	100 g	

Ejemplo 23: Composición de rímel

[0188]

Cera de abeja			8 g
Cera de parafina			3 g
Cera de carnauba			6 g

Hectorita modificada con cloruro de diestearildimetilbencilamonio (Bentone® 38V de Elementis)		5,3 g
Carbonato de propileno		1,7 g
Carga		1 g
Pigmentos		5 g
Polímero del ejemplo 14		12 g en MA
Isododecano	csp	100

Ejemplo 24: Barra de labios

[0189]

Cera de polietileno		15%
Polímero del ejemplo 13		10% en MA
Poliisobuteno hidrogenado (Parleam, de Nippon Oil Fats)		26%
Isododecano	csp	100
Pigmentos		8,6%

Ejemplo 25: Base de maquillaje Ag/Ac

[0190]

Fase A:		
Cetildimeticona copoliol (ABIL EM 90, de la sociedad GOLDSCHMIDT)		3 g
Succinato de isoestearildiglicerilo (IMWITOR 780K, de la sociedad CONDEA)		0,6 g
Isododecano		18,5 g
Mezcla de pigmentos (óxidos de hierro y óxidos de titanio hidrofóbicos)		10 g
Polímero del ejemplo 15		8,7 g en MA
Polvo de poliamida (NYLON-12, de Dupont de Nemours)		8 g
Perfume		0,5 g
Fase B:		
Agua	csp	100
Sulfato de magnesio		0,7 g
Conservante (metilparabén)		0,2 g

Fase C:		
Agua		2 g
Conservante (diazolinilurea)		0,25 g

Ejemplo 26: Base de maquillaje Ag/Ac

[0191] Se preparó una composición de base de maquillaje que incluía los compuestos siguientes:

Fase A:		
Mezcla de polidimetilsiloxano oxietilenado y oxipropilenado y de ciclopentasiloxano (85/15) (ABIL EM 97, de la sociedad GOLDSCHMIDT)		1,8 g
Succinato de isoestearildiglicerilo (IMWITOR 780K, de la sociedad CONDEA)		0,6 g
Ciclopentasiloxano		6 g
Isododecano	csp	100 g
Mezcla de pigmentos (óxidos de hierro y óxidos de titanio hidrofóbicos)		10 g
Polímero del ejemplo 4		2,1 g en MA
Polvo de poliamida (NYLON-12, de Dupont de Nemours)		8 g
Fase B:		
Agua		41,4 g
Sulfato de magnesio		0,7 g
Conservante		0,3 g

Ejemplo 27: Base de maquillaje Ag/Ac

[0192] Se preparó una composición de base de maquillaje que incluía los compuestos siguientes:

Fase A:	
Mezcla de polidimetilsiloxano oxietilenado y oxipropilenado y de ciclopentasiloxano (85/15) (ABIL EM 97, de la sociedad GOLDSCHMIDT)	1,8 g
Succinato de isoestearildiglicerilo (IMWITOR 780K, de la sociedad CONDEA)	0,6 g
Ciclopentasiloxano	6 g

Isododecano	csp	100 g
Mezcla de pigmentos (óxidos de hierro y óxidos de titanio hidrofóbicos)		10 g
Polímero del ejemplo 10		2,1 g en MA
Polvo de poliamida (NYLON-12, de Dupont de Nemours)		8 g
Fase B:		
Agua		41,4 g
Sulfato de magnesio		0,7 g
Conservante		0,3 g

55

REIVINDICACIONES

1. Polímero que comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia incompatibles entre sí y que tienen temperaturas de transición vítrea (Tg) diferentes, estando unidas dichas primera y segunda secuencias entre sí por un segmento intermedio que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia, cuyo polímero tiene un índice de polidispersidad I superior a 2,5, siendo seleccionada dicha primera secuencia entre:

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

b) una secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C y

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

siendo seleccionada dicha segunda secuencia en una categoría a), b) o c) diferente de la primera secuencia, y siendo dicho segmento intermedio un polímero estadístico.

2. Polímero según la reivindicación 1, donde la primera secuencia tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) superior o igual a 40°C y la segunda secuencia tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.

3. Polímero según la reivindicación 1, donde la primera secuencia tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre 20 y 40°C y la segunda secuencia tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C o una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

4. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** proceder la secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C en todo o en parte de uno o más monómeros tales que el homopolímero prepara-

do a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

5. Polímero según la reivindicación 4, **caracterizado por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre los monómeros siguientes:

- los metacrilatos de fórmula $CH_2=C(CH_3)-COOR_1$,

donde R_1 representa un grupo alquilo no sustituido lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, o R_1 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12};

- los acrilatos de fórmula $CH_2=CH-COOR_2$,

donde R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12}, tal como el acrilato de isobornilo, o un grupo terc-butilo;

- las (met)acrilamidas de fórmula $CH_2=C(R')-CO-NR_7R_8$,

donde R_7 y R_8, idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 12 átomos de carbono lineal o ramificado, tal como un grupo n-butilo, t-butilo, isopropilo, isohexilo, isooctilo o isononilo, o R_7 representa H y R_8 representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo, y R' designa H o metilo,

- y sus mezclas.

6. Polímero según una de las reivindicaciones 4 a 5, **caracterizado por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre el metacrilato de metilo, el metacrilato de isobutilo, el (met)acrilato de isobornilo y sus mezclas.

7. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** proceder la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C en todo o en parte

de uno o más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.

8. Polímero según la reivindicación 7, **caracterizado por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C entre los monómeros siguientes:

- los acrilatos de fórmula $CH_2=CHCOOR_3$,

representando R_3 un grupo alquilo no sustituido C_1 a C_{12} lineal o ramificado, a excepción del grupo terc-butilo, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

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

representando R_4 un grupo alquilo no sustituido C_6 a C_{12} lineal o ramificado en el que se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

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

donde R_5 representa un grupo alquilo C_4 a C_{12} lineal o ramificado;

- los éteres de alcohol vinílico y de alcohol C_4 a C_{12};

- las N-alquil(C_4 a C_{12})acrilamidas, tales como la N-octilacrilamida,

- y sus mezclas.

9. Polímero según una de las reivindicaciones 7 a 8, **caracterizado por** seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C entre los acrilatos de alquilo cuya cadena de alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono, a excepción del grupo terc-butilo.

10. Polímero según una de las reivindicacio-

nes precedentes, **caracterizado por** proceder la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C en todo o en parte de uno o más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 20 y 40°C.

11. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por** proceder la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C en todo o en parte de monómeros tales que el correspondiente homopolímero tiene una Tg superior o igual a 40°C y de monómeros tales que el correspondiente homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C.

12. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** proceder la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C en todo o en parte de monómeros seleccionados entre el metacrilato de metilo, el acrilato y el metacrilato de isobornilo, el metacrilato de trifluoroetilo, el acrilato de butilo, el acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas.

13. Polímero según la reivindicación 2, **caracterizado por** ir la proporción de la secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C del 20 al 90% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y aún mejor del 50 al 70%.

14. Polímero según la reivindicación 2, **caracterizado por** ir la proporción de la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C del 5 al 75% en peso del polímero, mejor del 15 al 50% y mejor aún del 25 al 45%.

15. Polímero según la reivindicación 3, **caracterizado por** ir la proporción de la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y mejor aún del 50 al 70%.

16. Polímero según la reivindicación 3, **ca-**

racterizado por ir la proporción de la secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C del 10 al 85%, preferentemente del 20 al 70% y mejor del 30 al 70% en peso del polímero.

17. Polímero según la reivindicación 3, **caracterizado por** ir la proporción de la secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C del 10 al 85% en peso del polímero, mejor del 20 al 70% y aún mejor del 20 al 50%.

18. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** incluir la primera secuencia y/o la segunda secuencia al menos un monómero adicional.

19. Polímero según la reivindicación 18, **caracterizado por** seleccionar el monómero adicional entre los monómeros hidrofílicos, los monómeros con insaturación etilénica que tienen uno o más átomos de silicio y sus mezclas.

20. Polímero según una de las reivindicaciones 18 a 19, **caracterizado por** seleccionar el monómero adicional entre:

- los monómeros con insaturación(es) etilénica(s) que tienen al menos una función ácido carboxílico o sulfónico;
- los metacrilatos de fórmula $CH_2=C(CH_3)-COOR_6$,

donde R_6 representa un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, estando dicho grupo alquilo substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo (como el metacrilato de 2-hidroxipropilo o el metacrilato de 2-hidroxietilo) y los átomos de halógenos (Cl, Br, I y F), tales como el metacrilato de trifluoroetilo;

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

$COOR_9$,

representando R_9 un grupo alquilo C_6 a C_{12} lineal o ramificado, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre 0, N y S, estando dicho grupo alquilo substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo y los átomos de halógenos (Cl, Br, I y F);

- los acrilatos de fórmula CH_7=$CHCOOR_{10}$,

representando R_{10} un grupo alquilo C_1 a C_{12} lineal o ramificado substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F), tales como el acrilato de 2-hidroxipropilo y el acrilato de 2-hidroxietilo, o R_{10} representa un alquilo C_1 a C_{12}-O-POE (polioxietileno) con repetición de la unidad de oxietileno de 5 a 30 veces, por ejemplo metoxi-POE, o R_8 representa un grupo polioxietilenado que tiene de 5 a 30 unidades de óxido de etileno.

21. Polímero según una de las reivindicaciones 18 a 20, **caracterizado por** seleccionar el o los monómeros adicionales entre el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el metacrilato de trifluoroetilo y sus mezclas.

22. Polímero según una de las reivindicaciones 18 a 21, **caracterizado por** representar el o los monómeros adicionales de un 1 a un 30% en peso del peso total de la primera y/o segunda secuencias.

23. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** incluir cada una de la primera y segunda secuencias al menos un monómero seleccionado entre los ésteres de ácido (met)acrílico y eventualmente al menos un monómero seleccionado entre el ácido (met)acrílico, y sus mezclas.

24. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** proceder cada una de

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

25. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** ser la diferencia entre las temperaturas de transición vítrea (Tg) de la primera y segunda secuencias superior a 10°C, mejor superior a 20°C, preferentemente superior a 30°C y mejor superior a 40°C.

26. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** tener la secuencia intermedia una temperatura de transición vítrea comprendida entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y segunda secuencias.

27. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** tener un índice de polidispersidad superior o igual a 2,8.

28. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** tener un índice de polidispersidad comprendido entre 2,8 y 6.

29. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, cuya masa media ponderal (Mw) es inferior o igual a 300.000.

30. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, cuya masa media ponderal (Mw) va de 35.000 a 200.000 y mejor de 45.000 a 150.000.

31. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, cuya masa media numérica (Mn) es inferior o igual a 70.000.

32. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, cuya masa media numérica (Mn) va de 10.000 a 60.000 y mejor de 12.000 a 50.000.

33. Polímero según una de las reivindicacio-

nes precedentes, **caracterizado por** no ser soluble en agua o en una mezcla de agua y de monoalcoholes inferiores lineales o ramificados de 2 a 5 átomos de carbono, sin modificación del pH, a un contenido en materia activa de al menos el 1% en peso, a temperatura ambiente (25°C).

34. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** no ser un elastómero.

35. Polímero según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por** ser un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno.

36. Procedimiento de preparación de un polímero según una de las reivindicaciones precedentes, que consiste en las etapas siguientes:

- se introduce una parte del solvente de polimerización en un reactor adaptado y se calienta hasta alcanzar la temperatura adecuada para la polimerización;
- una vez alcanzada esta temperatura, se introducen los monómeros constitutivos de la primera secuencia en presencia de cebador de la polimerización;
- al cabo de un tiempo T correspondiente a una razón de conversión máxima del 90%, se introducen los monómeros constitutivos de la segunda secuencia y la otra parte del solvente de polimerización;
- se deja que la mezcla reaccione durante un tiempo T', al cabo del cual se enfría la mezcla;
- se obtiene el polímero en solución en el solvente de polimerización.

37. Procedimiento según la reivindicación 36, **caracterizado por** ser la temperatura de polimerización de 60-120°C.

38. Composición cosmética **caracterizada por** incluir un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 35.

39. Composición cosmética según la reivindicación 38, **caracterizada por** incluir de un 0,1 a un 60%

en peso en materia activa de polímero, preferentemente de un 5% a un 50% en peso y preferentemente aún de un 10 a un 40% en peso.

40. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 39, **caracterizada por** incluir un medio fisiológicamente aceptable.

41. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 40, **caracterizada por** consistir el medio fisiológicamente aceptable en un medio hidrofílico que comprende agua y las mezclas de agua y de solvente(s) orgánico(s) hidrofílico(s), tal(es) como los alcoholes, y especialmente los monoalcoholes inferiores lineales o ramificados de 2 a 5 átomos de carbono, como el etanol, el isopropanol o el n-propanol, y los polioles, como la glicerina, la diglicerina, el propilenglicol, el sorbitol, el pentilenglicol y los polietilenglicoles.

42. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 41, **caracterizada por** incluir además una fase grasa compuesta por cuerpos grasos líquidos o sólidos a temperatura ambiente, de origen animal, vegetal, mineral o sintético.

43. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 42, **caracterizada por** incluir además uno o más solventes orgánicos cosméticamente aceptables.

44. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 43, **caracterizada por** incluir además uno o más agentes auxiliares de formación de película seleccionados entre los agentes plastificantes y los agentes de coalescencia.

45. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 44, **caracterizada por** incluir además una o más materias colorantes seleccionadas entre los colorantes hidrosolubles y las materias colorantes pulverulentas, tales como los pigmentos, los nácares y las lentejuelas.

46. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 45, **caracterizada por** incluir además cargas.

47. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 46, **caracterizada por** incluir además uno o más ingredientes seleccionados entre las vitaminas, los espesantes, los oligoelementos, los suavizantes, los secuestrantes, los perfumes, los agentes alcalinizantes o acidificantes, los conservantes, los filtros solares, los tensioactivos, los antioxidantes, los agentes contra la caída del cabello, los agentes anticaspa, los agentes propulsores y sus mezclas.

48. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 47, **caracterizada por** presentarse en forma de suspensión, de dispersión, de solución, de gel, de emulsión, especialmente de emulsión de aceite-en-agua (Ac/Ag) o de agua-en-aceite (Ag/Ac), o múltiple (Ag/Ac/Ag o poliol/Ac/Ag o Ac/Ag/Ac), en forma de crema, de pasta, de espuma, de dispersión de vesículas, especialmente de lípidos iónicos o no, de loción bifásica o multifásica, de polvo o de pasta, especialmente de pasta flexible o de pasta anhidra.

49. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 48, **caracterizada por** tratarse de una composición de maquillaje o de cuidado de las materias queratínicas.

50. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 49, **caracterizada por** tratarse de un producto capilar.

51. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 49, **caracterizada por** tratarse de un esmalte de uñas.

52. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 49, **caracterizada por** tratarse de un producto de maquillaje de los labios.

53. Composición según una de las reivindica-

ciones 38 a 49, **caracterizada por** tratarse de un producto de maquillaje de los ojos.

54. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 49, **caracterizada por** tratarse de un producto de maquillaje de la tez.

55. Composición según la reivindicación 54, **caracterizada por** comprender el polímero secuenciado una secuencia que tiene una Tg de 50°C a 100°C y una secuencia que tiene una Tg de -100°C a 0°C.

56. Composición según la reivindicación 54, **caracterizada por** seleccionar el polímero secuenciado entre:

(i) un polímero secuenciado que comprende:
- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 85 a 115°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo;
- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -85 a -55°C, que es un homopolímero de acrilato de 2-etilhexilo, y
- una secuencia intermedia, que es un copolímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de 2-etilhexilo;

(ii) un polímero secuenciado que comprende:
- una primera secuencia de Tg superior o igual a 40°C, por ejemplo de 60 a 90°C, que es un copolímero de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo;
- una segunda secuencia de Tg inferior o igual a 20°C, por ejemplo de -35 a -5°C, que es un homopolímero de acrilato de isobutilo, y
- una secuencia intermedia, que es un co-

polímero estadístico de acrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo/acrilato de isobutilo.

57. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 56, **caracterizada por** incluir un polímero filmógeno adicional.

58. Composición según una de las reivindicaciones 38 a 57, **caracterizada por** incluir un cuerpo graso sólido seleccionado entre las ceras, los cuerpos grasos pastosos, las gomas y sus mezclas.

59. Procedimiento cosmético de maquillaje o de cuidado de las materias queratínicas, consistente en la aplicación sobre las materias queratínicas de una composición cosmética según una de las reivindicaciones 38 a 58.

60. Utilización de un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 37 en una composición cosmética como agente para mejorar el mantenimiento de dicha composición.

61. Utilización de un polímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en una composición que presenta propiedades mejoradas de mantenimiento.