



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 374**

51 Int. Cl.:

A61K 8/90 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

A61Q 1/02 (2006.01)

A61Q 1/04 (2006.01)

A61Q 1/06 (2006.01)

A61Q 1/10 (2006.01)

A61Q 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03798231 .1**

96 Fecha de presentación : **26.09.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1545442**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

54

Título: **Composición que comprende un polímero secuenciado y un agente filmógeno.**

30

Prioridad: **26.09.2002 FR 02 11949**
20.12.2002 FR 02 16437
21.05.2003 FR 03 06121

73

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

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.03.2011

72

Inventor/es: **Blin, Xavier;**
Ferrari, Veronique y
De la Poterie, Valérie

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.03.2011

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 355 374 T3

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

ES 2 355 374 T3

DESCRIPCIÓN

Composición que comprende un polímero secuenciado y un agente filmógeno.

5 La presente invención se relaciona con una composición cosmética de maquillaje o de cuidado de la piel, incluyendo el cuero cabelludo, tanto de la cara como del cuerpo humano, de los labios o de las faneras de los seres humanos, como el cabello, las pestañas, las cejas o las uñas, la cual incluye un medio cosméticamente aceptable que contiene un polímero secuenciado filmógeno asociado a otro agente filmógeno.

10 La composición puede ser un polvo libre o compactado, una base de maquillaje, un colorete o una sombra de ojos, un producto corrector de ojeras, una barra de labios, un bálsamo de labios, un brillo de labios, un lápiz de labios o de ojos, un rímel, un perfilador de ojos, un esmalte de uñas o también un producto de maquillaje del cuerpo o de coloración de la piel.

15 Las composiciones conocidas presentan una mala persistencia en el tiempo, y en particular una mala persistencia del color. Esta mala persistencia se caracteriza por una modificación del color (viraje, empaldecimiento) generalmente a consecuencia de una interacción con el sebo y/o el sudor segregados por la piel en el caso de una base de maquillaje y de un maquillaje, o de una interacción con la saliva en el caso de las barras de labios. Ello obliga al usuario a volverse a maquillar muy frecuentemente, lo que puede constituir una pérdida de tiempo.

20 Se puede obtener un mejoramiento de la persistencia, en particular de la persistencia de las barras de labios, asociando un aceite volátil a un polímero filmógeno, como las resinas de silicona. Sin embargo, las propiedades de persistencia obtenidas siguen siendo inferiores a las esperadas por los consumidores.

25 Sigue necesitándose un producto cosmético que conduzca a un depósito sobre las materias queratínicas, en particular un maquillaje, de buena persistencia.

30 La composición de la invención puede en particular constituir un producto de maquillaje del cuerpo, de los labios o de las faneras de los seres humanos en particular con propiedades de cuidado y/o de tratamiento no terapéutico. Constituye especialmente una barra de labios o un brillo de labios, un colorete o una sombra de ojos, un producto para tatuaje, un rímel, un perfilador de ojos, un esmalte de uñas, un producto de bronceado artificial de la piel o un producto de coloración o de cuidado del cabello.

35 Sorprendentemente, los inventores descubrieron que, asociando un polímero secuenciado particular a un agente filmógeno conocido, se obtienen composiciones cosméticas que dan lugar a depósitos sobre las materias queratínicas de persistencia superior a las composiciones clásicas que contienen filmógenos.

40 Más concretamente, la invención tiene por objeto una composición cosmética que contiene un medio líquido orgánico, al menos un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno y al menos otro agente filmógeno,

conteniendo dicho polímero secuenciado primera y segunda secuencias unidas entre sí por un segmento intermedio estadístico que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia,

45 siendo seleccionada la primera secuencia del polímero 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 la segunda secuencia en una categoría a), b) o c) diferente de la primera secuencia,

55 y teniendo dicho polímero secuenciado un índice de polidispersidad I superior a 2,8.

60 En particular, la invención tiene por objeto una composición cosmética que contiene un medio líquido orgánico, al menos un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno tal como se ha descrito anteriormente y al menos otro agente filmógeno soluble en el medio líquido orgánico.

La invención tiene como otro objeto una composición cosmética que contiene un medio líquido orgánico, al menos un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno tal como se ha descrito anteriormente y al menos otro agente filmógeno hidrosoluble.

65 La invención tiene aún como otro objeto una composición cosmética que contiene un medio líquido orgánico, al menos un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno tal como se ha descrito anteriormente y al menos una dispersión acuosa de partículas de polímero filmógeno.

ES 2 355 374 T3

La invención tiene aún como otro objeto una composición cosmética que contiene un medio líquido orgánico, al menos un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno tal como se ha descrito anteriormente y al menos una dispersión no acuosa de partículas de polímero filmógeno.

5 La patente EE.UU. 6.153.206 describe una composición cosmética que incluye un polímero que contiene unidades repetitivas que tienen una Tg de -10 a 75°C y unidades repetitivas que tienen una Tg de 76 a 120°C. Describe igualmente polímeros de bloques que comprenden bloques de metacrilato de polimetilo y bloques de metacrilato de poliisobutilo, e igualmente polímeros tribloque que comprenden bloques de metacrilato de polimetilo, bloques de metacrilato de poliisobutilo y bloques de metacrilato de etilo.

10 El polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno es ventajosamente no elastomérico. El polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno está ventajosamente exento de unidad de estireno.

15 La invención se relaciona también con un procedimiento de maquillaje de la piel y/o de los labios y/o de las faneras, consistente en aplicar sobre la piel y/o los labios y/o las faneras la composición tal como se ha definido anteriormente.

La composición según la invención puede ser aplicada sobre la piel tanto de la cara como del cuero cabelludo y del cuerpo, las mucosas, como los labios, el interior de los párpados inferiores y las faneras, como las uñas, las pestañas, el cabello, las cejas e incluso los pelos.

20 Preferentemente, la composición según la invención es una composición sin aclarado.

La invención se relaciona igualmente con la utilización cosmética de la composición antes definida para mejorar la persistencia del maquillaje sobre la piel y/o los labios y/o las faneras.

25 En particular, en el caso de una composición de revestimiento de las pestañas o rímel, tal composición permite la obtención, tras aplicación sobre las pestañas, de una película de maquillaje que presenta una buena resistencia, en particular al agua, durante los baños o las duchas por ejemplo, a las fricciones, especialmente de los dedos, y/o también a las lágrimas, al sudor o al sebo.

30 La invención tiene finalmente por objeto la utilización de un agente filmógeno en una composición que contiene un polímero secuenciado tal como se ha descrito anteriormente para obtener una composición de buena textura, fácil de aplicar y que da lugar sobre los labios y/o las faneras a un depósito de buena persistencia.

35 *Polímero secuenciado*

La composición según la presente invención contiene al menos un polímero secuenciado. Por polímero “secuenciado”, se entiende un polímero que comprende al menos 2 secuencias distintas, preferentemente al menos 3 secuencias distintas.

40 Según un modo de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención es un polímero etilénico. Por polímero “etilénico”, se entiende un polímero obtenido por polimerización de monómeros que tienen una insaturación etilénica.

45 Según un modo de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención es un polímero lineal. En contraposición, un polímero de estructura no lineal es, por ejemplo, un polímero de estructura ramificada, en estrella, injertada u otra.

50 Según un modo de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención es un polímero filmógeno. 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.

55 Según un modo de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención es un polímero no elastomérico.

60 Por “polímero no elastomérico”, se entiende un polímero que, cuando se le somete a una tensión destinada a estirarlo (por ejemplo en un 30% en relación a su longitud inicial), no recobra una longitud sensiblemente idéntica a su longitud inicial cuando cesa la tensión.

De manera aún más específica, por “polímero no elastomérico” se designa un polímero que tiene una recuperación instantánea R_i < al 50% y una recuperación retardada R_{2h} < al 70% tras haber sufrido un alargamiento del 30%. Preferentemente, R_i es < al 30% y R_{2h} < al 50%.

65 Más concretamente, el carácter no elastomérico del polímero es determinado según el protocolo siguiente:

ES 2 355 374 T3

Se prepara una película de polímero derramando una solución del polímero en una matriz teflonada y secando luego durante 7 días en un ambiente controlado a $23 \pm 5^\circ\text{C}$ y $50 \pm 10\%$ de humedad relativa.

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

Se impone a esta muestra una sollicitación de tracción con 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 muestras a una velocidad de 50 mm/min y la distancia entre las mordazas es de 50 mm, lo que corresponde a la longitud inicial (l_0) de la muestra.

Se determina la recuperación instantánea R_i de la manera siguiente:

- se estira la muestra en un 30% ($\epsilon_{\text{máx}}$), es decir, en aproximadamente 0,3 veces su longitud 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 muestra en porcentaje, después de volver a tensión nula (ϵ_i).

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

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

Para determinar la recuperación retardada, se mide el alargamiento residual de la muestra en porcentaje (ϵ_{2h}) 2 horas después de retornar a la tensión nula.

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

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

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

Según otro modo de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención no tiene unidad de estireno. Por polímero exento de unidad de estireno, se entiende un polímero que tiene menos de un 10%, preferentemente menos de un 5%, preferentemente menos de un 2%, preferentemente aún menos de un 1%, en peso i) de unidad de estireno de fórmula $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$ o ii) de unidad de estireno substituido, como por ejemplo el metilestireno, el cloroestireno o el clorometilestireno.

Según un modo de realización, el polímero secuenciado de la composición según la invención procede de monómeros etilénicos alifáticos. Por monómero alifático, se entiende un monómero que no tiene ningún grupo aromático.

Según un modo de realización, el polímero secuenciado es un polímero etilénico procedente de monómeros etilénicos alifáticos que tienen un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo éster $-\text{COO}-$ o amida $-\text{CON}-$. El grupo éster puede estar unido a uno de los dos carbonos insaturados por el átomo de carbono o el átomo de oxígeno. El grupo amida puede estar unido a uno de los dos carbonos insaturados por el átomo de carbono o el átomo de nitrógeno.

Según un modo de realización, el polímero secuenciado comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia tales como las descritas anteriormente.

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

Se precisa que, en lo que antecede y 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.

Según un modo de realización, el polímero secuenciado comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia que tienen temperaturas de transición vítrea (T_g) diferentes.

En este modo de realización, la primera y segunda secuencias pueden unirse entre sí por un segmento intermedio que tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y segunda secuencias.

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

ES 2 355 374 T3

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%.

5 Según un modo de realización, el polímero secuenciado comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia incompatibles en el medio líquido orgánico de la composición de la invención.

10 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 líquido orgánico mayoritario en peso contenido en el medio líquido orgánico de la composición, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (10⁵ 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 líquido orgánico mayoritario), entendiéndose que:

15 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%.

20 En caso de que el medio líquido orgánico consista en una mezcla de líquidos orgánicos, en la hipótesis de dos o más líquidos presentes en proporciones másicas idénticas, dicha mezcla de polímeros no es miscible en al menos uno de ellos.

25 En caso de que el medio líquido orgánico consista en un solo líquido orgánico, este último constituye muy evidentemente el líquido mayoritario en peso.

30 Por “medio líquido orgánico”, se entiende un medio que contiene al menos un líquido orgánico, es decir, al menos un compuesto orgánico líquido a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica (10⁵ Pa). Según un modo de realización, el líquido mayoritario del medio líquido orgánico es un aceite (cuerpo graso) volátil o no volátil. Preferentemente, el líquido orgánico es cosméticamente aceptable (tolerancia, toxicología y tacto aceptables). El medio líquido orgánico es cosméticamente aceptable, en el sentido de que es compatible con las materias queratínicas, como los aceites o los solventes orgánicos habitualmente empleados en las composiciones cosméticas.

35 Según un modo de realización, el líquido mayoritario del medio líquido orgánico es el solvente o uno de los solventes de polimerización del polímero secuenciado, tales como los descritos a continuación.

40 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.

45 En general, el polímero secuenciado puede ser incorporado a la composición en un contenido elevado en materia seca, típicamente superior al 10%, superior al 20% y preferentemente aún superior al 30%, y preferentemente aún superior al 45%, en peso con respecto al peso total de la composición, siendo fácil de formular.

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

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

55 Según un modo de realización, el polímero secuenciado tiene un índice de polidispersidad I superior a 2,8.

Ventajosamente, el polímero secuenciado utilizado en las composiciones según la invención tiene un índice de polidispersidad I de 2,8 a 6.

60 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.

65 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).

La masa media ponderal (Mw) del polímero secuenciado 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.

ES 2 355 374 T3

La masa media numérica (Mn) del polímero secuenciado 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.

5 Cada secuencia o bloque del polímero secuenciado 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; este copolímero que constituye la secuencia puede ser a su vez estadístico o alternado.

10 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:

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

20 siendo ω_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.

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

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.

30 Se pretende designar en la presente invención mediante la expresión:

“comprendido entre... y...” un intervalo de valores donde los límites mencionados quedan excluidos, y

35 “de... a...” y “que va de... a...” un intervalo de valores donde los límites quedan incluidos.

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

40 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 y mejor superior o igual a 60°C, por ejemplo de 60°C a 120°C.

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

45 La secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C puede proceder en todo o en parte de uno o más monómeros, que son tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

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

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

60 - 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

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

ES 2 355 374 T3

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:

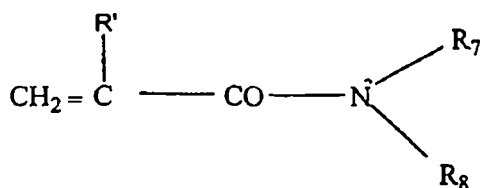
- los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$,

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

- los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$,

donde R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , tales como el acrilato de isobornilo, o un grupo terciobutilo;

- 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, isoctilo o isononilo; o R_7 representa H y R_8 representa un grupo 1,1-di-metil-3-oxobutilo,

y R' designa H o metilo. Como ejemplo de monómeros, se pueden citar la N-butilacrilamida, la N-t-butilacrilamida, la N-isopropil-acrilamida, la N,N-dimetilacrilamida y la N,N-dibutilacrilamida,

- y sus mezclas.

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

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

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

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

La secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C puede proceder 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.

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

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

Puede por ejemplo incluir:

- 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.

ES 2 355 374 T3

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

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

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

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

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

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

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

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

20 - los éteres de vinilo y de alquilo C_4 a C_{12} ;

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

25 - y sus mezclas.

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.

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

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

35 La secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C puede proceder en todo o en parte de uno o de más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 20 y 40°C.

40 La secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C puede proceder 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 corres-pondiente homopolímero tiene una Tg inferior o igual a 20°C.

45 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).

50 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.

55 En caso de que la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C sea un copolímero, ésta 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:

60 - de monómeros principales cuyo correspondiente homopolímero 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 con anterioridad, y/o

65 - de monómeros principales cuyo correspondiente homopolímero 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 con anterioridad,

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

ES 2 355 374 T3

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.

5 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%.

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

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

15 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.

20 Cada una de la primera y/o segunda secuencia puede incluir, aparte de los monómeros antes indicados, uno o más de otros monómeros, llamados monómeros adicionales, diferentes de los monómeros principales citados anteriormente.

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

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

a) los monómeros hidrofílicos, tales como:

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

35 el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, 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;

40 - 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 dietil-aminoetilo, la dimetilaminopropilmetacril-amida y las sales de éstos;

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

45 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-hidroxi-propilo y el metacrilato de 2-hidroxi-etilo) y los átomos de halógenos (Cl, Br, I y F), tales como el metacrilato de trifluoroetilo;

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

50 representando R_9 un grupo alquilo C_6 a C_{12} lineal o ramificado, en el cual se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S, 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);

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

60 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-hidroxi-propilo y el acrilato de 2-hidroxi-etilo, o R_{10} representa un alquil($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-O-POE (polioxietileno) con repetición de la unidad de oxietileno de 5 a 30 veces, por ejemplo metoxi-POE, o R_{10} representa un grupo polioxietileno que tiene de 5 a 30 unidades de óxido de etileno;

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

65 - y sus mezclas.

ES 2 355 374 T3

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

5 Según un modo de realización, cada una de la primera y segunda secuencias del polímero secuenciado incluye al menos un monómero seleccionado entre los ésteres de ácido (met)acrílico y eventualmente al menos un monómero adicional, tal como el ácido (met)acrílico, y sus mezclas.

10 Según otro modo de realización, cada una de la primera y segunda secuencias del polímero secuenciado procede en su totalidad de al menos un monómero seleccionado entre los ésteres de ácido (met)acrílico y eventualmente de al menos un monómero adicional, tal como el ácido (met)acrílico, y de sus mezclas.

Según un modo preferido de realización, el polímero secuenciado es un polímero no siliconado, es decir, un polímero exento de átomos de silicio.

15 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.

20 El polímero secuenciado puede ser obtenido por polimerización por 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),

25 - 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,

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

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

Primer modo de realización

40 Según un primer modo de realización, el polímero secuenciado comprende una primera secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C, tal como se ha descrito anteriormente en a) y una segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C, tal como se ha descrito anteriormente en b).

45 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 antes descritos.

50 Ventajosamente, la segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C es un homopolímero procedente de monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C, tales como los monómeros antes descritos.

Preferentemente, la proporción de la secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C va del 20 al 90% en peso del polímero, mejor del 30 al 80% y aún mejor del 50 al 70%.

55 Preferentemente, la proporción de la secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C va del 5 al 75% en peso del polímero, preferentemente del 15 al 50% y mejor del 25 al 45%.

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

60 - 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

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

ES 2 355 374 T3

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/metacrilato de trifluoroetilo;

5

- 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

10

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

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

15

- 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;

20

- 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.

25

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;

30

- 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.

35

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

40

- 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

45

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

50

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 de metacrilato de isobornilo/metacrilato de isobutilo;

55

- 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.

60

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;

65

- 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

ES 2 355 374 T3

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

5 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;

10 - 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.

15

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

20 Las cantidades son expresadas en gramos.

Ejemplo 1

25 *Preparación de un polímero de poli(acrilato de isobornilo/metacrilato de metilo/acrilato de 2-etilhexilo)*

Se introducen 100 g de isododecano 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, 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).

30

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.

35

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.

40

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 poli(acrilato 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.

45

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.

50 Ejemplo 2

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

Se introducen 100 g de isododecano 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, 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).

55

Se mantiene la mezcla 1 h 30 a 90°C.

60

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.

65

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

ES 2 355 374 T3

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 poli(acrilato 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 isobornilo/acrilato de 2-etilhexilo.

5

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.

10 Ejemplo 3

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

15 Se introducen 100 g de isododecano en un reactor de 1 litro y después se aumenta 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).

20 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.

25 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.

30 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 poli(acrilato 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.

35 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

40 Según un segundo modo de realización, el polímero secuenciado comprende 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 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).

45

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%.

50 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%.

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%.

55 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.

60 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.

Así, según una primera variante de este segundo modo de realización, el polímero secuenciado puede comprender:

65 - 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;

ES 2 355 374 T3

- 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 metilo, y

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

Según una segunda variante de este segundo modo de realización, el polímero secuenciado 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 que incluye 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.

Según una tercera variante de este segundo modo de realización, el polímero secuenciado 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.

La composición según la invención contiene preferentemente de un 0,1 a un 60% en peso en materia activa (o materia seca) del polímero, preferentemente de un 0,5 a un 50% en peso y preferentemente aún de un 1 a un 40% en peso.

Agente filmógeno

La composición de la invención contiene igualmente al menos un agente filmógeno, que puede ser un polímero orgánico o mineral. El agente filmógeno, cuando es un polímero orgánico, no es un polímero secuenciado lineal filmógeno etilénico tal como se ha descrito anteriormente.

En un modo de realización, el polímero orgánico filmógeno es al menos un polímero seleccionado entre el grupo consistente en:

- los polímeros filmógenos solubles en el medio líquido orgánico, en particular los polímeros liposolubles cuando el medio líquido orgánico incluye al menos un aceite;

- los polímeros filmógenos dispersables en el medio solvente orgánico, en particular los polímeros en forma de dispersiones no acuosas de partículas poliméricas, preferentemente dispersiones en aceites siliconados o hidrocarbonados; en un modo de realización, las dispersiones no acuosas de polímero contienen partículas poliméricas estabilizadas en su superficie por al menos un agente estabilizante; estas dispersiones no acuosas son frecuentemente denominadas "NAD [non-aqueous dispersions]";

- las dispersiones acuosas de partículas de polímeros filmógenos, frecuentemente denominadas "látex"; en este caso, la composición debe incluir, aparte del medio líquido orgánico, una fase acuosa;

- los polímeros filmógenos hidrosolubles; en este caso, la composición debe incluir, aparte del medio líquido orgánico, una fase acuosa.

En un modo de realización, el agente filmógeno es un polímero orgánico filmógeno soluble en el medio líquido orgánico.

ES 2 355 374 T3

II Polímeros solubles en el medio líquido orgánico

Cuando el medio líquido orgánico de la composición incluye al menos un aceite, el agente filmógeno puede ser un polímero soluble en dicho aceite. En este caso, se habla de polímero liposoluble. El polímero liposoluble puede ser de un tipo químico cualquiera y puede ser especialmente seleccionado entre:

a) Los homopolímeros y los copolímeros liposolubles y amorfos de las olefinas, de las cicloolefinas, del butadieno, del isopreno, del estireno, de los éteres, de los ésteres o amidas vinílicos y de los ésteres o amidas del ácido (met)acrílico que contienen un grupo alquilo C₄₋₅₀ lineal, ramificado o cíclico, y preferiblemente amorfos. Los homopolímeros y los copolímeros liposolubles preferidos son obtenidos a partir de monómeros seleccionados entre el grupo constituido por el (met)acrilato de isooctilo, el (met)acrilato de isononilo, el (met)acrilato de 2-etilhexilo, el (met)acrilato de laurilo, el (met)acrilato de isopentilo, el (met)acrilato de n-butilo, el (met)acrilato de isobutilo, el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de terc-butilo, el (met)acrilato de tridecilo, el (met)acrilato de estearilo o mezclas de éstos. Se citarán, por ejemplo, el copolímero de acrilato de alquilo/acrilato de cicloalquilo comercializado por PHOENIX CHEM. bajo la denominación GIOVAREZ AC-5099 ML y los copolímeros de vinilpirrolidona, tales como los copolímeros de un alqueno C₂ a C₃₀, tal como C₃ a C₂₂, y se pueden utilizar asociaciones de éstos. Como ejemplos de copolímeros de VP que pueden ser utilizados en la invención, se pueden citar el copolímero de VP/laurato de vinilo, de VP/estearato de vinilo, la polivinilpirrolidona (PVP) butilada, de VP/hexadeceno, de VP/triaconteno o de VP/ácido acrílico/metacrilato de laurilo.

Como copolímeros liposolubles particulares, se pueden citar:

i) los polímeros de silicona-acrílico injertados que tienen un esqueleto siliconado e injertos acrílicos o que tienen un esqueleto acrílico e injertos de silicona, tales como el producto comercializado bajo la denominación SA 70.5 por 3M y descrito en las patentes EE.UU. 5.725.882, EE.UU. 5.209.924, EE.UU. 4.972.037, EE.UU. 4.981.903, EE.UU. 4.981.902 y EE.UU. 5.468.477 y en las patentes EE.UU. 5.219.560 y EP 0.388.582.

ii) los polímeros liposolubles portadores de grupos fluorados pertenecientes a una de las clases descritas en el texto anterior, en particular los descritos en la patente EE.UU. 5.948.393, y los copolímeros de (met)acrilato de alquilo/(met)acrilato de perfluoroalquilo descritos en las patentes EP 0.815.836 y EE.UU. 5.849.318.

iii) los polímeros o copolímeros resultantes de la polimerización o la copolimerización de un monómero etilénico que tienen uno o más enlaces etilénicos, preferentemente conjugados (o dienos). Como polímeros o copolímeros resultantes de la polimerización o la copolimerización de un monómero etilénico, se pueden utilizar copolímeros vinílicos, acrílicos o metacrílicos.

En un modo de realización, el agente filmógeno es un copolímero de bloques que comprende al menos un bloque constituido por unidades de estireno o derivados del estireno (por ejemplo el metilestireno, el cloroestireno o el clorometilestireno). El copolímero que comprende al menos un bloque de estireno puede ser un copolímero dibloque o tribloque, incluso un copolímero multibloque, en estrella o radial. El copolímero que comprende al menos un bloque de estireno puede incluir además, por ejemplo, un bloque de alquilestireno (AS), un bloque de etileno/butileno (EB) un bloque de etileno/propileno (EP), un bloque de butadieno (B), un bloque de isopreno (I), un bloque de acrilato (A), un bloque de metacrilato (MA) o una asociación de estos bloques. El copolímero que comprende al menos un bloque constituido por unidades de estireno o derivados del estireno puede ser un copolímero tribloque, y en particular del tipo poliestireno/poliisopreno o poliestireno/polibutadieno, tal como los comercializados o fabricados bajo la denominación "Luvitol HSB" por BASF, y del tipo poliestireno/copoli(etileno-propileno), o de manera alternativa del tipo poliestireno/copoli(etileno/butileno), tal como los comercializados o fabricados bajo la marca de fábrica "Kraton" por Shell Chemical Co. o Gelled Permethyl 99A por Penreco. Se pueden utilizar igualmente copolímeros de estireno-metacrilato.

El copolímero que comprende al menos un bloque constituido por unidades de estireno o derivados del estireno puede ser, por ejemplo, el Kraton G1650 (SEBS), el Kraton G1651 (SEBS), el Kraton G1652 (SEBS), el Kraton G1657X (SEBS), el Kraton G1701X (SEP), el Kraton G1702X (SEP), el Kraton G1726X (SEB), el Kraton D-1101 (SBS), el Kraton D-1102 (SBS), el Kraton D-1107 (SIS), el Gelled Permethyl 99A-750, el Gelled Permethyl 99A-753-58 (mezcla de polímero de bloques en estrella y de polímero tribloque), el Gelled Permethyl 99A-753-59 (mezcla de polímero de bloques en estrella y de polímero tribloque), el Versagel 5970 y el Versagel 5960 de la casa Penreco (mezcla de polímero en estrella y de polímero tribloque en isododecano) y OS 129880, OS 129881 y OS 84383 de la casa Lubrizol (copolímero de estireno-metacrilato).

En un modo de realización, el agente filmógeno es seleccionado entre los copolímeros de éster vinílico (estando el grupo vinílico directamente unido al átomo de oxígeno del grupo éster y teniendo el éster vinílico un radical hidrocarbonado saturado, lineal o ramificado, de 1 a 19 átomos de carbono unido al carbonilo del grupo éster) y de al menos otro monómero, que puede ser un éster vinílico (diferente del éster vinílico ya presente), una α -olefina (de 8 a 28 átomos de carbono), un alquil vinil éter (cuyo grupo alquilo lleva de 2 a 18 átomos de carbono) o un éster alílico o metálico (que tiene un radical hidrocarbonado saturado, lineal o ramificado, de 1 a 19 átomos de carbono unido al carbonilo del grupo éster).

ES 2 355 374 T3

Estos copolímeros pueden ser parcialmente entrecruzados mediante entrecruzantes, que pueden ser o bien del tipo vinílico, o bien del tipo alílico o metálico, tales como el tetraaliloxietano, el divinilbenceno, el octanodioato de divinilo, el dodecanodioato de divinilo y el octadecanodioato de divinilo.

5 Como ejemplos de estos copolímeros, se pueden citar los copolímeros: acetato de vinilo/estearato de alilo, acetato de vinilo/laurato de vinilo, acetato de vinilo/estearato de vinilo, acetato de vinilo/octadeceno, acetato de vinilo/octadecil vinil éter, propionato de vinilo/laurato de alilo, propionato de vinilo/laurato de vinilo, estearato de vinilo, estearato de vinilo/octadeceno-1, acetato de vinilo/dodeceno-1, estearato de vinilo/etil vinil éter, propionato de vinilo/cetil vinil éter, estearato de vinilo/acetato de alilo, 2,2-dimetiloctanoato de vinilo/laurato de vinilo, 2,2-dimetilpentanoato de alilo/laurato de vinilo, dimetilpropionato de vinilo/estearato de vinilo, dimetilpropionato de alilo/estearato de vinilo, propionato de vinilo/estearato de vinilo, entrecruzado con un 0,2% de divinilbenceno, dimetilpropionato de vinilo/laurato de vinilo, entrecruzado con un 0,2% de divinilbenceno, acetato de vinilo/octadecil vinil éter, entrecruzado con un 0,2% de tetraaliloxietano, acetato de vinilo/estearato de alilo, entrecruzado con un 0,2% de divinilbenceno, acetato de vinilo/octadeceno-1, entrecruzado con un 0,2% de divinilbenceno, y propionato de alilo/estearato de alilo, entrecruzado con un 0,2% de divinilbenceno.

Como polímeros filmógenos liposolubles, se pueden citar igualmente los copolímeros liposolubles, y en particular los resultantes de la copolimerización de ésteres vinílicos de 9 a 22 átomos de carbono o de acrilatos o de metacrilatos de alquilo, teniendo los radicales alquilo de 10 a 20 átomos de carbono.

Tales copolímeros liposolubles pueden ser seleccionados entre los copolímeros de poliestearato de vinilo o de poliestearato de vinilo entrecruzado con divinilbenceno, con éter dialílico o con ftalato de dialilo, o los copolímeros de poli(met)acrilato de estearilo, de polilaurato de vinilo o de poli(met)acrilato de laurilo, pudiendo estos poli(met)acrilatos estar entrecruzados con dimetacrilato de etilenglicol o de tetraetilenglicol.

Los copolímeros liposolubles antes definidos son conocidos y están especialmente en la solicitud FR-A-2.232.303; pueden tener un peso molecular medio ponderal de 2.000 a 500.000 y preferentemente de 4.000 a 200.000. Como ejemplos de polímeros liposolubles que pueden ser utilizados en la invención, se pueden citar los polialquilenos y los copolímeros de alquenos C₂-C₂₀, en particular el polibuteno.

b) Los policondensados amorfos y liposolubles, preferentemente que no tienen grupos donadores de interacciones de hidrógeno, en particular los poliésteres alifáticos que tienen cadenas laterales de alquilo C₄₋₅₀, o bien los poliésteres resultantes de la condensación de dímeros de ácidos grasos, incluso los poliésteres que incluyen un segmento siliconado en forma de una secuencia, injerto o grupo terminal, sólidos a temperatura ambiente, tal como se define en la solicitud de patente FR 0.113.920, aún sin publicar.

c) Los polisacáridos amorfos y liposolubles que tienen cadenas laterales de alquilo (éter o éster), en particular las alquilcelulosas que tienen un radical alquilo C₁ a C₈ saturado o insaturado, lineal o ramificado, tales como la etilcelulosa y la propilcelulosa.

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

Como polímero filmógeno, se pueden utilizar especialmente la nitrocelulosa RS 1/8 sec., RS 1/4 sec., 1/2 sec., RS 5 sec., RS 15 sec., RS 35 sec., RS 75 sec., RS 150 sec., AS 1/4 sec., AS 1/2 sec., SS 1/4 sec., SS 1/2 sec. y SS 5 sec., especialmente comercializada por la sociedad HERCULES; la resina de toluensulfonamida formaldehído "Ketjentflex MS80" de la sociedad AKZO o "Santolite MHP" y "Santolite MS 80" de la sociedad FACONNIER o "RESIMPOL 80" de la sociedad PAN AMERICANA; la resina alquídica "BECKOSOL ODE 230-70-E" de la sociedad DAINIPPON; la resina acrílica "ACRYLOID B66" de la sociedad ROHM & HAAS; y la resina de poliuretano "TRIXENE PR 4127" de la sociedad BAXENDEN.

d) Las resinas de siliconas solubles o inflables por aceites de silicona. Estas resinas son poliorganosiloxanos parcialmente entrecruzados que, en función de la tasa de entrecruzamiento, serán solubles o inflables por los aceites de silicona de la fase oleosa del medio líquido orgánico. Estas resinas de siliconas pueden ser seleccionadas entre la lista no limitativa siguiente: resinas MQ o trimetilsiloxisilicatos, polisilsesquioxano o polímeros entrecruzados de dimeticona/vinildimeticona.

III/ Dispersiones no acuosas de partículas poliméricas

La composición puede contener un agente filmógeno seleccionado entre las dispersiones no acuosas de partículas poliméricas. Las partículas son generalmente esféricas. Antes de su incorporación a la composición de la invención, las partículas son generalmente dispersadas en una fase grasa líquida fisiológicamente aceptable, tal como los aceites hidrocarbonados o los aceites siliconados. Según un modo de realización, estas dispersiones son generalmente conocidas como "NAD" (dispersiones no acuosas) de polímero, en contraposición a las redes, que son dispersiones acuosas

ES 2 355 374 T3

de polímero. Estas dispersiones pueden estar especialmente en forma de nanopartículas de polímeros en dispersión estable en dicha fase grasa. En un modo de realización, las nanopartículas tienen un tamaño comprendido entre 5 nm y 600 nm. Sin embargo, es posible obtener partículas poliméricas de un tamaño de hasta 1 μm .

5 Una de las ventajas de la dispersión de polímero de la composición de la invención es la posibilidad de variar la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero o del sistema de polímero (polímero más aditivo del tipo plastificante), y por lo tanto de pasar de un polímero duro a un polímero más o menos blando, lo que hace posible el ajuste de las propiedades mecánicas de la composición, según la aplicación prevista y en particular según la película depositada.

10 Los polímeros en dispersión que pueden ser utilizados en la composición de la invención tienen preferiblemente un peso molecular que va de aproximadamente 2.000 a 10.000.000 y una T_g que va de -100°C a 300°C y mejor aún de -50°C a 50°C , y preferiblemente de -10°C a 100°C .

15 Es posible utilizar polímeros filmógenos que tengan preferiblemente una baja T_g , inferior o igual a la temperatura de la piel y especialmente inferior o igual a 40°C . Se obtiene así una dispersión que puede formar una película cuando se aplica a un soporte.

20 Se pueden citar entre los polímeros filmógenos los homopolímeros o los copolímeros acrílicos o vinílicos de radicales que tienen preferiblemente una T_g inferior o igual a 40°C y especialmente de -10°C a 30°C , utilizados solos o en mezcla.

25 Por la expresión "polímero de radicales", se entiende un polímero obtenido por polimerización de monómeros que contienen una insaturación, especialmente una insaturación etilénica, siendo cada monómero capaz de una homopolimerización (al contrario de los policondensados). Los polímeros de radicales pueden ser especialmente polímeros o copolímeros vinílicos, especialmente polímeros acrílicos.

Los polímeros vinílicos pueden resultar de la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados que contienen al menos un grupo ácido y/o de ésteres de estos monómeros ácidos y/o de amidas de estos ácidos.

30 Como monómeros portadores de un grupo ácido, es posible utilizar ácidos carboxílicos insaturados α,β -etilénicos, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el ácido maleico o el ácido itacónico. El ácido (met)acrílico y el ácido crotonico son preferentemente utilizados, y más preferiblemente el ácido (met)acrílico.

35 Los ésteres de monómeros ácidos son seleccionados ventajosamente entre los ésteres del ácido (met)acrílico (igualmente conocidos como (met)acrilatos), por ejemplo los (met)acrilatos de alquilo, en particular de un alquilo C_1-C_{20} y preferiblemente C_1-C_6 , los (met)acrilatos de arilo, en particular de un arilo C_6-C_{10} , y los (met)acrilatos de hidroxialquilo, en particular de un hidroxialquilo C_2-C_6 . Los (met)acrilatos de alquilo que pueden citarse incluyen el (met)acrilato de metilo, de etilo, de butilo, de isobutilo, de 2-etilhexilo y de laurilo. Los (met)acrilatos de hidroxialquilo que pueden citarse incluyen el (met)acrilato de hidroxietilo y el (met)acrilato de 2-hidroxipropilo. Los (met)acrilatos de arilo que pueden citarse incluyen el acrilato de bencilo o de fenilo.

Los ésteres del ácido (met)acrílico particularmente preferidos son los (met)acrilatos de alquilo.

45 Los polímeros de radicales preferentemente utilizados son los copolímeros del ácido (met)acrílico y de un (met)acrilato de alquilo, especialmente de un alquilo C_1-C_4 . Más preferiblemente, se pueden utilizar los acrilatos de metilo, eventualmente copolimerizados con el ácido acrílico.

50 Las amidas de los monómeros ácidos que pueden citarse incluyen las (met)acrilamidas, y especialmente las N-alquil(met)acrilamidas, en particular de un alquilo C_2-C_{12} , tales como la N-etilacrilamida, la N-t-butilacrilamida y la N-octilacrilamida, y las N-dialquil(C_1-C_4)-(met)acrilamidas.

Los polímeros filmógenos vinílicos pueden resultar de la polimerización de monómeros con insaturación etilénica que tienen al menos un grupo ácido y/o ésteres de estos monómeros ácidos y/o amidas de estos monómeros ácidos.

55 Como monómero portador de grupo ácido, se pueden utilizar ácidos carboxílicos insaturados α,β -etilénicos, tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el ácido maleico y el ácido itacónico. Se utilizan preferentemente el ácido (met)acrílico y el ácido crotonico, y más preferiblemente el ácido (met)acrílico.

60 Los ésteres de monómeros ácidos son ventajosamente seleccionados entre los ésteres del ácido (met)acrílico (también llamados (met)acrilatos), especialmente (met)acrilatos de alquilo, en particular de alquilo C_1-C_{30} , preferentemente C_1-C_{20} , (met)acrilatos de arilo, en particular de arilo C_6-C_{10} , y (met)acrilatos de hidroxialquilo, en particular de hidroxialquilo C_2-C_6 .

65 Entre los (met)acrilatos de alquilo, se pueden citar el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de butilo, el metacrilato de isobutilo, el metacrilato de 2-etilhexilo, el metacrilato de laurilo y el metacrilato de ciclohexilo. Entre los (met)acrilatos de hidroxialquilo, se pueden citar el acrilato de hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de hidroxietilo y el metacrilato de 2-hidroxipropilo.

ES 2 355 374 T3

Entre los (met)acrilatos de arilo, se pueden citar el acrilato de bencilo y el acrilato de fenilo.

Los ésteres del ácido (met)acrílico particularmente preferidos son los (met)acrilatos de alquilo.

5 Según la presente invención, el grupo alquilo de los ésteres puede estar o bien fluorado o bien perfluorado, es decir, que una parte o la totalidad de los átomos de hidrógeno del grupo alquilo están substituidos por átomos de flúor.

10 Como amidas de los monómeros ácidos, se pueden citar, por ejemplo, las (met)acrilamidas, y especialmente las N-alquil(met)acilamidas, en particular de alquilo C₂-C₁₂. Entre las N-alquil(met)acrilamidas, se pueden citar la N-etilacrilamida, la N-t-butilacrilamida, la N-t-octilacrilamida y la N-undecilacrilamida.

15 Los polímeros filmógenos vinílicos pueden igualmente resultar de la homopolimerización o de la copolimerización de monómeros seleccionados entre los ésteres vinílicos y los monómeros estirénicos. En particular, estos monómeros pueden polimerizarse con monómeros ácidos y/o sus ésteres y/o sus amidas, tales como los mencionados anteriormente.

20 Como ejemplo de ésteres vinílicos, se pueden citar el acetato de vinilo, el neodecanoato de vinilo, el pivalato de vinilo, el benzoato de vinilo y el t-butil-benzoato de vinilo. Como monómeros estirénicos, se pueden citar el estireno y el alfa-metilestireno.

25 De manera no limitativa, los polímeros en dispersión de la invención pueden ser seleccionados entre los polímeros o los copolímeros siguientes: los poliuretanos, los poliuretanos-acrílicos, las poliureas, los poliurea-poliuretanos, los poliéster-poliuretanos, los poliéter-poliuretanos, los poliésteres, las poliéster-amidas, los poliésteres de cadena grasa, los aálquidos, los polímeros o los copolímeros acrílicos y/o vinílicos, los copolímeros de acrílico-silicona, las poli-
30 liacrilamidas, los polímeros siliconados, por ejemplo los poliuretanos siliconados o los acrílicos siliconados, y los polímeros fluorados, y mezclas de éstos.

35 El o los polímeros en dispersión oleosa pueden representar (en materia seca o materia activa) de un 0,1% a un 60% del peso de la composición, preferiblemente de un 2% a un 40% y mejor aún de un 4% a un 25%. Para un estabilizante sólido a temperatura ambiente, la cantidad de materia seca en la dispersión representa la cantidad total de polímero y de estabilizante.

40 Los polímeros liposolubles o dispersables en la composición de la invención pueden igualmente ser utilizados en una cantidad del 0,01% al 20% (en materia activa) con respecto al peso total de la composición, tal como, por ejemplo, del 1% al 10%, según sea el caso.

III) *Dispersiones acuosas de partículas poliméricas*

45 Según otro modo de realización, el polímero filmógeno puede ser seleccionado entre las dispersiones acuosas de partículas poliméricas, en caso de que la composición según la invención incluya una fase acuosa.

50 La dispersión acuosa que contiene uno o más polímeros filmógenos puede ser preparada por el experto en la técnica en base a sus conocimientos generales, en particular por una polimerización en emulsión o por dispersión del polímero antes formado.

55 Entre los polímeros filmógenos que pueden ser utilizados en la composición según la presente invención, se pueden citar los polímeros sintéticos del tipo policondensado o del tipo de radicales, los polímeros de origen natural y mezclas de éstos.

60 Entre los policondensados, se pueden citar igualmente los poliuretanos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfotéricos, los poliuretano-acrílicos, las poliuretano-polivinilpirrolidonas, los poliéster-poliuretanos, los poliéter-poliuretanos, las poliureas, los poliurea/poliuretanos y mezclas de éstos.

65 Los poliuretanos pueden ser, por ejemplo, un copolímero de poliuretano alifático, cicloalifático o aromático, de poliurea/poliuretano o de poliurea que comprende, solo o como mezcla:

- al menos una secuencia de origen poliéster lineal o ramificado, alifático y/o cicloalifático y/o aromático, y/o

60 - al menos una secuencia de origen poliéter alifático y/o cicloalifático y/o aromático, y/o

- al menos una secuencia siliconada, substituida o no substituida, ramificada o no ramificada, por ejemplo de polidimetilsiloxano o de polimetilfenilsiloxano, y/o

65 - al menos una secuencia que tiene grupos fluorados.

ES 2 355 374 T3

Los poliuretanos tales como los definidos en la invención pueden ser también obtenidos a partir de poliésteres ramificados o no ramificados o a partir de álquidos que tienen hidrógenos móviles que están modificados por medio de una poliadición con un diisocianato y un compuesto correactivo bifuncional orgánico (por ejemplo, dihidro, diamino o hidroxiamino), que incluyen además o bien un grupo carboxilato o ácido carboxílico, o bien un grupo sulfonato o ácido sulfónico, incluso un grupo amina terciaria neutralizable o un grupo amonio cuaternario.

Se pueden citar igualmente los poliésteres, las poliéster-amidas, los poliésteres de cadena grasa, las poliamidas y las resinas de epoxiéster.

Los poliésteres pueden ser obtenidos de manera conocida por medio de la policondensación de diácidos alifáticos o aromáticos con dioles alifáticos o aromáticos o con polioles. Se pueden utilizar el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico o el ácido sebácico como diácidos alifáticos. Se pueden utilizar el ácido tereftálico o el ácido isoftálico, incluso un derivado, tal como el anhídrido ftálico, como diácidos aromáticos. Se pueden utilizar el etilenglicol, el propilenglicol, el dietilenglicol, el neopentilglicol, el ciclohexanodimetanol y el 4,4-N-(1-metilpropilideno)bisfenol como dioles alifáticos. Se pueden utilizar el glicerol, el pentaeritritol, el sorbitol y el trimetilolpropano como polioles.

Las poliéster-amidas pueden ser obtenidas de manera análoga a los poliésteres, por medio de la policondensación de diácidos con diaminas o aminoalcoholes. Se pueden utilizar la etilendiamina, la hexametilendiamina y la meta- o para-fenilendiamina como diamina. Se puede utilizar la monoetanolamina como aminoalcohol.

Como monómero portador de un grupo aniónico que puede ser utilizado durante la policondensación, se pueden citar, por ejemplo, el ácido dimetilolpropiónico, el ácido trimelítico o un derivado, tal como el anhídrido trimelítico, la sal de sodio del ácido 3-sulfopentanodiol y la sal de sodio del ácido 5-sulfo-1,3-bencenodicarboxílico. Los poliésteres que tienen una cadena grasa pueden ser obtenidos por medio de la utilización de dioles que tienen una cadena grasa durante la policondensación. Las resinas de epoxiéster pueden ser obtenidas por policondensación de ácidos grasos con un condensado a nivel de los extremos α,ω -diepoxi.

Los polímeros de radicales pueden ser, en particular, los polímeros o los copolímeros acrílicos y/o vinílicos. Se prefieren los polímeros con radical aniónico. Como monómero portador de un grupo aniónico que puede ser utilizado durante la polimerización por radicales, se pueden citar el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el anhídrido maleico y el ácido 2-acril-amido-2-metilpropanosulfónico.

Los polímeros acrílicos pueden resultar de la copolimerización de monómeros seleccionados entre los ésteres y/o las amidas del ácido acrílico o del ácido metacrílico. Como ejemplos de monómeros del tipo éster, se pueden citar el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo, el metacrilato de butilo, el metacrilato de isobutilo, el metacrilato de 2-etilhexilo y el metacrilato de laurilo. Como ejemplos de monómeros del tipo amida, se pueden citar la N-t-butilacrilamida y la N-t-octilacrilamida.

Se utilizan preferentemente los polímeros acrílicos obtenidos por copolimerización de monómeros con insaturación etilénica que contienen grupos hidrofílicos, preferiblemente de naturaleza no iónica, tales como el acrilato de hidroxietilo, el acrilato de 2-hidroxipropilo, el metacrilato de hidroxietilo y el metacrilato de 2-hidroxipropilo.

Los polímeros vinílicos pueden resultar de la homopolimerización o de la copolimerización de monómeros seleccionados entre los ésteres vinílicos, el estireno o el butadieno. Como ejemplos de ésteres vinílicos, se pueden citar el acetato de vinilo, el neodecanoato de vinilo, el pivalato de vinilo, el benzoato de vinilo y el t-butilbenzoato de vinilo.

Se pueden utilizar igualmente copolímeros de acrílico/silicona, incluso copolímeros de nitrocelulosa/acrílico.

Los polímeros de origen natural, eventualmente modificados, pueden ser seleccionados entre la goma laca, la goma sandáraca, los damares, los elemés, los copales, los derivados celulósicos y mezclas de éstos.

Se pueden citar también los polímeros resultantes de la polimerización por radicales de uno o más monómeros de radicales, en el interior y/o parcialmente en la superficie de partículas preexistentes de al menos un polímero seleccionado entre el grupo constituido por los poliuretanos, las poliureas, los poliésteres, las poliéster-amidas y/o los álquidos. Estos polímeros son generalmente denominados "polímeros híbridos".

Cuando se utiliza una dispersión acuosa de partículas poliméricas, el contenido en materia seca de dicha dispersión acuosa puede ser del orden del 5-60% en peso y preferiblemente del 30-50%.

El tamaño de las partículas poliméricas en dispersión acuosa puede estar comprendido entre 10 y 500 nm y está preferiblemente comprendido entre 20 y 150 nm, permitiendo la obtención de una película que tiene un brillo notable. No obstante, se pueden utilizar tamaños de partículas de hasta una micra.

Como dispersión acuosa de polímero filmógeno, se pueden utilizar las dispersiones acrílicas vendidas bajo las denominaciones "Neocryl XK-90[®]", "Neocryl A-1070[®]", "Neocryl A-1090[®]", "Neocryl BT-62[®]", "Neocryl A-1079[®]" y "Neocryl A-523[®]" por la sociedad AVECIA-NEORESINS, "Dow Latex 432[®]" por la sociedad DOW CHEMICAL, "Daitosol 5000 AD[®]" o "Daitosol 5000 SJ" por la sociedad DAITO KASEY KOGYO y "Syntran 5760" por la so-

ES 2 355 374 T3

ciudad Interpolymer, o también las dispersiones acuosas de poliuretano vendidas bajo las denominaciones “Neorez R-981®” y “Neorez R-974®” por la sociedad AVECIA-NEORESINS, las “Avalure UR-405®”, “Avalure UR-410®”, “Avalure UR-425®”, “Avalure UR-450®”, “Sancure 875®”, “Sancure 861®”, “Sancure 878®” y “Sancure 2060®” por la sociedad GOODRICH, “Impranil 85®” por la sociedad BAYER y “Aquamere H-1511®” por la sociedad HYDROMER, los sulfopoliésteres vendidos bajo el nombre de marca “Eastman AQ®” por la sociedad EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, las dispersiones vinílicas como el “Mexomère PAM” y sus mezclas.

IV) Polímeros hidrosolubles

En caso de que la composición incluya una fase acuosa, el polímero filmógeno puede ser un polímero hidrosoluble. El polímero hidrosoluble está, pues, solubilizado en la fase acuosa de la composición.

Entre los polímeros filmógenos hidrosolubles, se pueden citar los *polímeros catiónicos* siguientes:

(1) Los polímeros o copolímeros acrílicos, tales como los poliacrilatos o los polimetacrilatos; los copolímeros de la familia (1) pueden contener además una o más unidades derivadas de comonómeros que pueden ser seleccionados entre la familia de las acrilamidas, de las metacrilamidas, de las diacetona acrilamidas, de las acrilamidas y metacrilamidas substituidas en el nitrógeno por alquilos inferiores, de los ácidos acrílico o metacrílico o de los ésteres de éstos, de las vinilactamas tales como la vinilpirrolidona o la vinilcaprolactama y de los ésteres vinílicos.

Así, entre estos copolímeros de la familia (1), se pueden citar:

- los copolímeros de acrilamida y de metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizados por el sulfato de dimetilo o por un haluro de dimetilo, tales como el comercializado bajo la denominación HERCOFLOC por la sociedad HERCULES;
- el copolímero de acrilamida y de cloruro de metacrililoioxietiltrimetilamonio descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente EP-A-0.809.76 y comercializado bajo la denominación BINA QUAT P 100 por la sociedad CIBA GEIGY;
- el copolímero de acrilamida y de metosulfato de metacrililoioxietiltrimetilamonio comercializado bajo la denominación RETEN por la sociedad HERCULES;
- los copolímeros de vinilpirrolidona/acrilato o metacrilato de dialquilaminoalquilo, cuaternizados o no cuaternizados, tales como los productos comercializados bajo la denominación “GAFQUAT” por la sociedad ISP, tales como, por ejemplo, “GAFQUAT 734” o “GAFQUAT 755”, o bien los productos designados por “COPOLYMER 845, 958 y 937”. Estos polímeros están descritos con detalle en las patentes francesas 2.077.143 y 2.393.573;
- los terpolímeros de metacrilato de dimetilaminoetilo/vinilcaprolactama/vinilpirrolidona, tales como el producto comercializado bajo la denominación GAFFIX VC 713 por la sociedad ISP, y
- el copolímero de vinilpirrolidona/dimetil-aminopropilmetacrilamida cuaternizado, tal como el producto comercializado bajo la denominación “GAFQUAT HS 100” por la sociedad ISP.

(2) Los polisacáridos cuaternizados descritos más particularmente en las patentes EE.UU. 3.589.578 y EE.UU. 4.031.307, tales como las gomas de guar que contienen grupos trialkilamonio catiónicos. Tales productos están comercializados, en particular, bajo las denominaciones comerciales JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15 y JAGUAR C 17 por la sociedad MEYHALL.

(3) Los copolímeros de vinilpirrolidona y de vinilimidazol cuaternarios.

(4) Los quitosanos o las sales de éstos.

(5) Los derivados de celulosa catiónicos, tales como los copolímeros de celulosa o de derivados de celulosa injertados por un monómero hidrosoluble que tiene un amonio cuaternario y descritos, en particular, en la patente EE.UU. 4.131.576, tales como las hidroalquilcelulosas, como las hidroximetil-, hidroxietil- o hidroxipropil-celulosas injertadas, en particular, por una sal de metacrililoioxietiltrimetilamonio, de metacrilamidopropiltrimetilamonio o de dimetildialilamonio. Los productos comercializados correspondientes a esta definición son más particularmente los productos comercializados bajo la denominación “CELQUAT L 200” y “CELQUAT H 100” por la National Starch Company.

Entre los polímeros hidrosolubles filmógenos, se pueden citar los polímeros anfotéricos siguientes:

(1) Los polímeros resultantes de la copolimerización de un monómero derivado de un compuesto vinílico que lleva un grupo carboxílico, tal como más particularmente el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico o el ácido

ES 2 355 374 T3

alfa-cloroacrílico, y de un monómero básico derivado de un compuesto vinílico sustituido que contiene al menos un átomo de base, tal como más particularmente un metacrilato y acrilato de dialquilaminoalquilo y una dialquilaminoalquilmetacrilamida y -acrilamida. Tales compuestos están descritos en la patente americana nº 3.836.537.

- 5 (2) Los polímeros que contienen unidades derivadas:
- a) de al menos un monómero seleccionado entre las acrilamidas o las metacrilamidas substituidas en el nitrógeno por un radical alquilo,
 - 10 b) de al menos un comonómero ácido que contiene uno o más grupos carboxílicos reactivos y
 - c) de al menos un comonómero básico, tal como los ésteres, que tiene substituyentes amina primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria, de ácidos acrílico y metacrílico, y el producto de cuaternización del metacrilato de dimetilaminoetilo por sulfato de dimetilo o de dietilo.
- 15 (3) Las alquilpoliaminoamidas entrecruzadas total o parcialmente derivadas de de poliaminoamidas.
- (4) Los polímeros que tienen unidades zwitteriónicas.
- 20 (5) El polímero derivado del quitosano.
- (6) Los polímeros derivados de la N-carboxi-alquilación del quitosano, tales como el N-carboximetil-quitosano o el N-carboxibutilquitosano comercializado bajo la denominación "EVALSAN" por la sociedad JAN DEKKER.
- 25 (7) Los copolímeros de alquil(C₁-C₅) vinil éter/anhídrido maleico parcialmente modificado por semi-amidación por una N,N-dialquilaminoalquilamina, tal como la N,N-dimetilaminopropilamina, o por semiesterificación por una N,N-dialcanolamina. Estos copolímeros pueden también llevar otros comonómeros vinílicos tales como la vinilcaprolactama.
- 30 Los polímeros filmógenos hidrosolubles son preferiblemente seleccionados entre el grupo constituido por:
- las proteínas tales como las proteínas de origen vegetal, como las proteínas de trigo o de soja, y las proteínas de origen animal, como la queratina, por ejemplo los hidrolizados de queratina y las queratinas sulfónicas;
 - 35 - los polímeros aniónicos, catiónicos, anfotéricos o no iónicos de la quitina o del quitosano;
 - los polímeros celulósicos, tales como la hidroxietilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la metilcelulosa, la etilhidroxietilcelulosa, la carboximetilcelulosa y los derivados cuaternizados de la celulosa;
 - 40 - los polímeros o copolímeros acrílicos, tales como los poliacrilatos o los polimetacrilatos;
 - los polímeros vinílicos, tales como los polivinilpirrolidanos, los copolímeros de metil vinil éter y de anhídrido maleico, el copolímero de acetato de vinilo y de ácido crotónico y los copolímeros de vinilpirrolidona y de acetato de
 - 45 vinilo;
 - los copolímeros de vinilpirrolidona y de caprolactama; los alcoholes polivinílicos;
 - los polímeros eventualmente modificados de origen natural, tales como:
- 50 • la goma arábiga, la goma de guar, los derivados del xantano y la goma de karaya;
 - los alginatos y los carragenanos;
 - 55 • los glicopaminoglicanos, el ácido hialurónico y sus derivados;
 - la goma laca, la goma sandáraca, los damares, los elemíes y los copales;
 - el ácido desoxirribonucleico;
 - 60 • los mucopolisacáridos, tales como el ácido hialurónico, el sulfato de condroitina y mezclas de éstos.

Estos polímeros serán utilizados, en particular, si se desea una eliminación más o menos apreciable de la película por el agua.

Con el fin de mejorar la naturaleza filmógena de un polímero oleoso o acuoso, es posible añadir al sistema polimérico un agente de coalescencia, que será seleccionado entre los agentes de coalescencia conocidos.

ES 2 355 374 T3

Según un modo de realización de la invención, el polímero filmógeno puede ser seleccionado entre los polímeros que tienen un esqueleto orgánico no siliconado injertado por monómeros que contienen un polisiloxano. Estos polímeros pueden ser liposolubles, lipodispersables, hidrosolubles o dispersables en medio acuoso, según sea el caso.

5 Los polímeros que tienen un esqueleto orgánico no siliconado injertado por monómeros que contienen un polisiloxano están constituidos por una cadena orgánica principal formada por monómeros orgánicos que no incluyen silicona, sobre la cual se injerta, en el seno de dicha cadena, así como eventualmente sobre al menos uno de sus extremos, al menos un macrómero de polisiloxano.

10 En lo que sigue, se ha de entender que la expresión “macrómero de polisiloxano” designa, como se acepta generalmente, todo monómero que contenga una cadena polimérica del tipo polisiloxano en su estructura.

15 Los monómeros orgánicos no siliconados que constituyen la cadena principal del polímero siliconado injertado pueden ser seleccionados entre los monómeros con insaturación etilénica que pueden polimerizarse por el método de radicales, los monómeros polimerizables por policondensación, tales como los que forman las poliamidas, los poliésteres y los poliuretanos, y los monómeros con anillo que se abre, tales como los del tipo oxazolona o caprolactona.

20 Los polímeros que tienen un esqueleto orgánico no siliconado injertado por monómeros que contienen un polisiloxano según la presente invención pueden ser obtenidos según cualquier método conocido por el experto en la técnica, en particular por reacción entre (i) un macrómero de polisiloxano de partida correctamente funcionalizado sobre la cadena de polisiloxano y (ii) uno o más compuestos orgánicos no siliconados, también ellos correctamente funcionalizados por una función capaz de reaccionar con el grupo o los grupos funcionales llevados por dicha silicona formando un enlace covalente; un ejemplo clásico de tal reacción es la reacción de radicales entre un grupo vinilo llevado en uno de los extremos de la silicona y un doble enlace de un monómero con insaturación etilénica de la cadena principal.

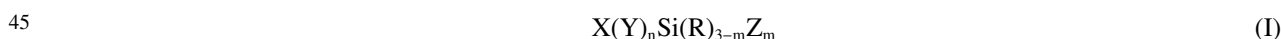
25 Los polímeros que tienen un esqueleto orgánico no siliconado injertado por monómeros que contienen un polisiloxano según la invención son preferentemente seleccionados entre los descritos en las patentes EE.UU. 4.693.935, EE.UU. 4.728.571 y EE.UU. 4.972.037 y en las solicitudes de patente EP-A-0.412.704, EP-A-0.412.707, EP-A-0.640.105 y WO 95/00578. Se trata de copolímeros obtenidos por polimerización por radicales a partir de monómeros con insaturación etilénica y de monómeros que tienen un grupo terminal vinilo, o bien de copolímeros obtenidos por reacción de una poliolefina que contiene grupos funcionales y un macrómero de polisiloxano que tiene una función terminal reactiva con dichos grupos funcionalizados.

30 Una familia particular de polímeros siliconados injertados convenientes para la realización de la presente invención está constituida por los polímeros siliconados injertados que contienen:

a) de un 0 a un 98% en peso de al menos un monómero lipofílico (A) de baja polaridad lipofílica con insaturación etilénica, polimerizable por el método de radicales;

40 b) de un 0 a un 98% en peso de al menos un monómero polar hidrofílico (B) con insaturación etilénica, copolimerizable con el monómero o los monómeros del tipo (A);

c) de un 0,01 a un 50% en peso de al menos un macrómero de polisiloxano (C) de fórmula general:



donde:

50 X designa un grupo vinilo copolimerizable con los monómeros (A) y (B);

Y designa un grupo que tiene un enlace divalente;

55 R designa hidrógeno, alquilo o alcoxi C₁-C₆ o arilo C₆-C₁₂;

Z designa una unidad de polisiloxano monovalente que tiene un peso molecular medio numérico de al menos 500;

60 n vale 0 ó 1 y m es un número entero de 1 a 3, siendo calculados los porcentajes con respecto al peso total de los monómeros (A), (B) y (C).

Estos polímeros tienen un peso molecular medio numérico de 10.000 a 2.000.000, y preferiblemente una temperatura de transición vítrea T_g o una temperatura de fusión cristalina T_m de al menos -20°C.

65 Como ejemplos de monómeros lipofílicos (A), se pueden citar los ésteres de alcohol C₁-C₁₈ y del ácido acrílico o metacrílico; los ésteres de alcohol C₁₂-C₃₀ y del ácido metacrílico y el estireno; los macrómeros de poliestireno; el acetato de vinilo; el propionato de vinilo; el alfa-metilestireno; el terc-butilestireno; el butadieno; el ciclohexadieno;

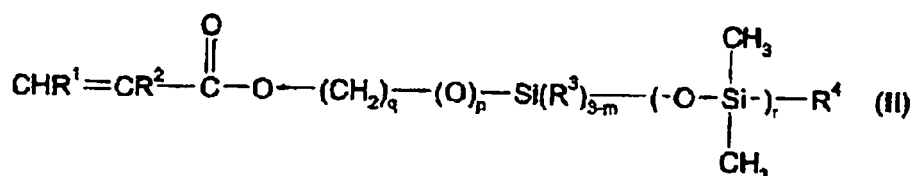
ES 2 355 374 T3

el ciclohexadieno [sic]; el etileno; el propileno; el viniltolueno; los ésteres del ácido acrílico o metacrílico y de 1,1-dihidroperfluoroalcanoles o de homólogos de éstos; los ésteres del ácido acrílico o metacrílico y de omega-hidrofluoroalcanoles; los ésteres del ácido acrílico o metacrílico y de fluoroalquilsulfonamidoalcoholes; los ésteres del ácido acrílico o metacrílico y de fluoroalquilalcoholes; los ésteres del ácido acrílico o metacrílico y de alcohol fluoroéteres; o mezclas de éstos. Los monómeros (A) preferidos son seleccionados en el seno del grupo constituido por el metacrilato de n-butilo, el metacrilato de isobutilo, el acrilato de terc-butilo, el metacrilato de terc-butilo, el metacrilato de 2-etilhexilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de 2-(N-metilperfluorooctanosulfonamido)etilo, el acrilato de 2-(N-butilperfluorooctanosulfonamido)etilo o mezclas de éstos.

Como ejemplos de monómeros (B) polares, se pueden citar el ácido acrílico, el ácido metacrílico, la N,N-dimetilacrilamida, el metacrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado, la (met)acrilamida, la N-t-butilacrilamida, el ácido maleico, el anhídrido maleico y los hemiésteres de éstos, los (met)acrilatos de hidroxialquilo, el cloruro de dialildimetilamonio, la vinilpirrolidona, los éteres vinílicos, las maleimidas, la vinilpiridina, el vinilimidazol, los compuestos polares vinílicos y heterocíclicos, el sulfonato de estireno, el alcohol alílico, el alcohol vinílico, la vinilcaprolactama o mezclas de éstos. Los monómeros (B) son seleccionados preferentemente en el seno del grupo constituido por el ácido acrílico, la N,N-dimetil-acrilamida, el metacrilato de dimetilaminoetilo, el metacrilato de dimetilaminoetilo cuaternizado, la vinilpirrolidona y mezclas de éstos.

Se citan especialmente el producto KP 561 o el KP 562 comercializados por Shin Etsu, tales como el monómero (A), y seleccionados entre los ésteres de alcohol C₁₈-C₂₂ y del ácido metacrílico.

Los macrómeros de polisiloxano (C) de fórmula (I) son preferentemente seleccionados entre los correspondientes a la fórmula general (II) siguiente:



en la cual:

R¹ es hidrógeno o -COOH (preferiblemente hidrógeno);

R² es hidrógeno, metilo o -CH₂COOH (preferiblemente metilo);

R³ es alquilo, alcoxi o alquilamino C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂ o hidroxilo (preferiblemente metilo);

R⁴ es alquilo, alcoxi o alquilamino C₁-C₆, arilo C₆-C₁₂ o hidroxilo (preferiblemente metilo);

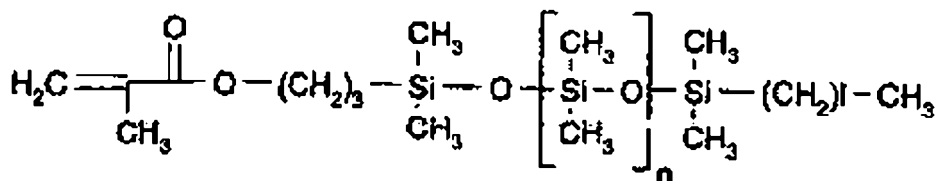
q es un número entero de 2 a 6 (preferiblemente 3);

p vale 0 ó 1;

r es un número entero de 5 a 700, y

m es un número entero de 1 a 3 (preferiblemente 1).

Se utilizan preferentemente los macrómeros de polisiloxano de fórmula:

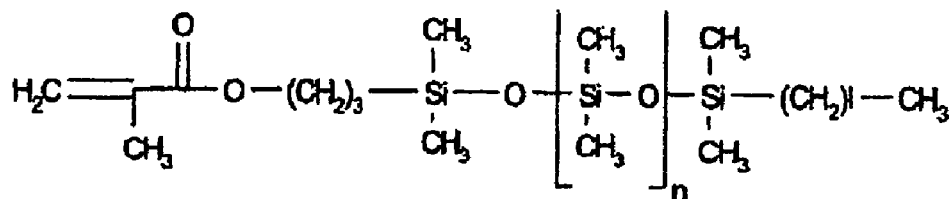


siendo n un número de 5 a 700 y siendo l un número entero comprendido entre 0 y 3.

ES 2 355 374 T3

Un modo de realización de la invención consiste en la utilización de un copolímero capaz de ser obtenido por polimerización por radicales a partir de la mezcla de monómeros constituida por:

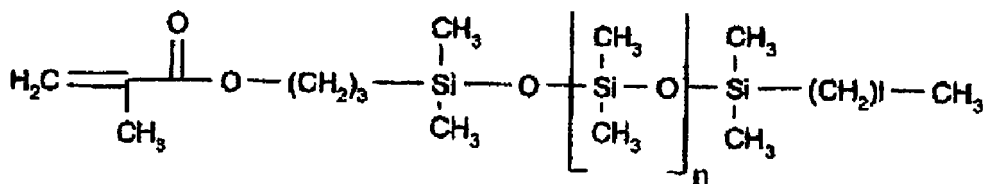
- a) un 60% en peso de acrilato de terc-butilo;
- b) un 20% en peso de ácido acrílico;
- c) un 20% en peso de macrómero siliconado de fórmula:



siendo n un número de 5 a 700 y siendo l un número entero comprendido entre 0 y 3, siendo calculados los porcentajes en peso con respecto al peso total de los monómeros.

Otro modo de realización particular de la invención consiste en la utilización de un copolímero capaz de ser obtenido por polimerización por radicales a partir de la mezcla de monómeros constituida por:

- a) un 80% en peso de acrilato de terc-butilo;
- b) un 20% en peso de macrómero siliconado de fórmula:



siendo n un número de 5 a 700 y siendo l un número entero comprendido entre 0 y 3, siendo calculados los porcentajes en peso con respecto al peso total de los monómeros.

Otra familia particular de polímeros siliconados injertados que tienen un esqueleto orgánico no siliconado conveniente para una realización de la presente invención está constituida por los copolímeros siliconados injertados capaces de ser obtenidos por extrusión reactiva de un macrómero de polisiloxano con función terminal reactiva sobre un polímero del tipo poliolefina que tiene grupos reactivos capaces de reaccionar con la función terminal del macrómero de polisiloxano para formar un enlace covalente que permite la injertación de la silicona sobre la cadena principal de la poliolefina. Estos polímeros, así como su procedimiento de preparación, están descritos en la solicitud de patente WO 95/00578.

Las poliolefinas reactivas son seleccionadas preferentemente entre los polietilenos o los polímeros de monómeros derivados del etileno, tales como el propileno, el estireno, el alquilestireno, el butileno, el butadieno, los (met)acrilatos, los ésteres vinílicos o equivalentes, que tienen funciones reactivas capaces de reaccionar con la función terminal del macrómero de polisiloxano. Se seleccionan más particularmente entre los copolímeros de etileno o de derivados de etileno y los monómeros seleccionados entre los que tienen una función carboxílica, tales como el ácido (met)acrílico, los que tienen una función anhídrido de ácido, tales como el anhídrido del ácido maleico, los que tienen una función cloruro de ácido, tales como el cloruro del ácido (met)acrílico, los que tienen una función éster, tales como los ésteres del ácido (met)acrílico, y los que tienen una función isocianato.

Los macrómeros siliconados son preferentemente seleccionados entre los polisiloxanos que tienen un grupo funcionalizado en el extremo de la cadena de polisiloxano o en la proximidad del extremo de dicha cadena, seleccionado en el seno del grupo constituido por los alcoholes, los tioles, los epoxi y las aminas primarias y secundarias, y muy particularmente entre los correspondientes a la fórmula general:



donde T es seleccionado entre el grupo constituido por NH₂, NHRN, una función epoxi, OH o SH; R⁵, R⁶, R⁷ y RN, designan independientemente alquilo C₁-C₆, fenilo, bencilo o alquilfenilo C₆-C₁₂ o hidrógeno; s es un número de 2 a 00 [sic]; t es un número de 0 a 1.000, e y es un número de 1 a 3. Tienen un peso molecular medio numérico preferiblemente de 5.000 a 300.000, más preferiblemente de 8.000 a 200.000 y más particularmente de 9.000 a 40.000.

ES 2 355 374 T3

Según un modo de realización preferido, el polímero filmógeno puede ser comprado a la Minnesota Mining and Manufacturing Company bajo las denominaciones comerciales de polímeros "Silicone Plus". Por ejemplo, el poli (metacrilato de isobutilo-co-FOSEA de metilo)-g-poli-(dimetilsiloxano) está comercializado bajo la denominación comercial SA 70-5 IBMMF.

5

Según otra forma preferida de la invención, el polímero filmógeno es seleccionado entre los polímeros siliconados injertados por monómeros orgánicos no siliconados. Estos polímeros pueden ser liposolubles, lipodispersables, hidrosolubles o dispersables en medio acuoso, según sea el caso.

10

Dicho polímero o dichos polímeros siliconados injertados que tienen un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados contienen una cadena principal de silicona (o de polisiloxano $(\text{SiO})_n$) sobre la que se encuentra injertado, en el interior de dicha cadena, así como eventualmente en uno al menos de sus extremos, al menos un grupo orgánico que no contiene silicona.

15

Los polímeros que tienen un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados según la invención pueden ser productos comerciales existentes o bien pueden ser obtenidos por cualquier medio conocido por el experto en la técnica, en particular por reacción entre (i) una silicona de partida correctamente funcionalizada sobre uno o más de estos átomos de silicio y (ii) un compuesto orgánico no siliconado por su parte también correctamente funcionalizado por una función capaz de reaccionar con el grupo o los grupos funcionales llevados por dicha silicona, formando un enlace covalente; un ejemplo clásico de tal reacción es la reacción de hidrosililación entre grupos Si-H y grupos vinílicos $\text{CH}_2=\text{CH-}$, incluso la reacción entre grupos tiofuncionales -SH con estos mismos grupos vinilo.

20

Se describen ejemplos de polímeros que tienen un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados convenientes para una realización de la presente invención, así como su método específico de preparación, en particular, en las solicitudes de patente EP-A-0.582.152, WO 93/23009 y WO 95/03776, cuyas enseñanzas quedan totalmente incluidas en la presente descripción a modo de referencias no limitativas.

25

Según un modo de realización particularmente preferido de la presente invención, el polímero siliconado que tiene un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados utilizado está constituido por el resultado de una copolimerización por radicales entre, por una parte, al menos un monómero orgánico aniónico no siliconado con insaturación etilénica y/o un monómero orgánico hidrofóbico no siliconado con insaturación etilénica y, por otra, una silicona que presenta en su cadena al menos un grupo funcional, y preferiblemente varios, capaz de reaccionar con dichas insaturaciones etilénicas de dichos monómeros no siliconados, formando un enlace covalente, en particular grupos tiofuncionales.

35

Según la presente invención, dichos monómeros aniónicos con insaturación etilénica son preferentemente seleccionados, solos o como mezclas, entre los ácidos carboxílicos insaturados, lineales o ramificados, eventualmente neutralizados parcial o totalmente en forma de sal, pudiendo ser este o estos ácidos carboxílicos insaturados más particularmente el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido itacónico, el ácido fumárico y el ácido crotonico. Las sales convenientes son, en particular, las sales alcalinas, alcalinotérricas y de amonio. Se observará que, del mismo modo, en el polímero siliconado injertado final, el grupo orgánico de naturaleza aniónica que está constituido por el resultado de la (homo)polimerización por radicales de al menos un monómero aniónico del tipo ácido carboxílico insaturado puede ser postneutralizado, tras la reacción, por una base (sosa, amoniaco, etc.) para llevarlo a la forma de sal.

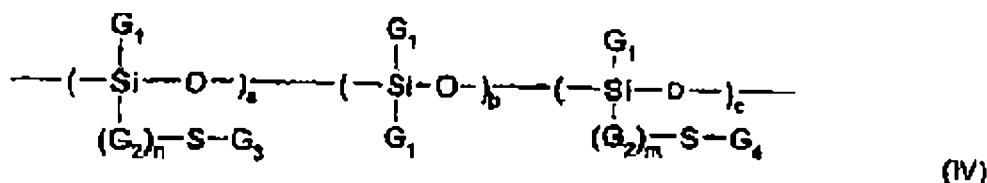
45

Según la presente invención, los monómeros hidrofóbicos con insaturación etilénica son preferentemente seleccionados, solos o como mezcla, entre los ésteres del ácido acrílico de alcanoles y/o los ésteres del ácido metacrílico de alcanoles. Los alcanoles son preferentemente $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ y más particularmente $\text{C}_1\text{-C}_{22}$. Los monómeros preferidos son seleccionados entre el grupo constituido por el (met)acrilato de isoocilo, el (met)acrilato de isononilo, el (met)acrilato de 2-etilhexilo, el (met)acrilato de laurilo, el (met)acrilato de isopentilo, el (met)acrilato de n-butilo, el (met)acrilato de isobutilo, el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de terc-butilo, el (met)acrilato de tridecilo y el (met)acrilato de estearilo, o mezclas de éstos.

50

Una familia de polímeros siliconados que tienen un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados particularmente conveniente para la realización de la presente invención está constituida por los polímeros siliconados que tienen en su estructura la unidad de fórmula IV siguiente:

55



60

65

donde los radicales G_1 , idénticos o diferentes, representan hidrógeno o un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, incluso un radical fenilo; los radicales G_2 , idénticos o diferentes, representan representa [sic] un grupo alquilenos $\text{C}_1\text{-C}_{10}$; G_3 representa un resto polimérico resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero aniónico con insaturación etilénica;

ES 2 355 374 T3

G_4 representa un resto polimérico resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero de al menos un monómero hidrofóbico [sic] con insaturación etilénica; m y n son iguales a 0 ó 1; a es un número entero de 0 a 50; b es un número entero que puede estar comprendido entre 10 y 350, y c es un número entero de 0 a 50, a condición de que uno de los parámetros a y c sea diferente de 0.

5

La unidad de fórmula (IV) del texto anterior posee preferentemente al menos una, y aún más preferiblemente el conjunto, de las características siguientes:

- 10 - los radicales G_1 designan un radical alquilo, preferiblemente un radical metilo;
- n no vale cero y los radicales G_2 representan un radical divalente C_1-C_3 , preferiblemente un radical propileno;
- 15 - G_3 representa un radical polimérico resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero del tipo ácido carboxílico con insaturación etilénica, preferiblemente el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico;
- G_4 representa un radical polimérico resultante de la (homo)polimerización de al menos un monómero del tipo (met)acrilato de alquilo C_1-C_{10} , preferiblemente el (met)acrilato de isobutilo o de metilo.

20

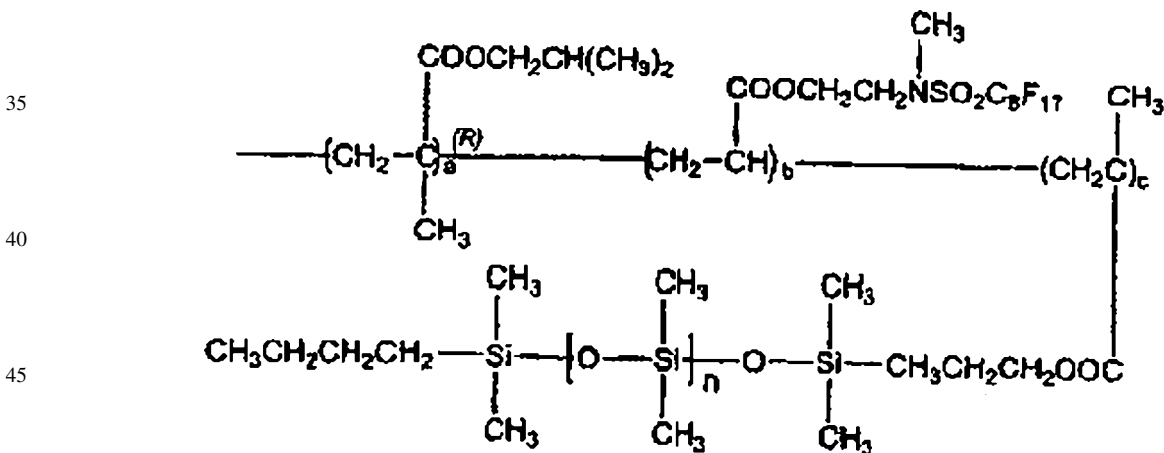
Son ejemplos de polímeros siliconados correspondientes a la fórmula (IV), en particular, polidimetilsiloxanos (PDMS) sobre los que se injertan, por medio de un enlace secundario del tipo tiopropileno, unidades poliméricas mixtas del tipo ácido poli(met)acrílico y del tipo poli(met)acrilato de alquilo.

25

Otros ejemplos de polímeros siliconados correspondientes a la fórmula (IV) son, en particular, polidimetilsiloxanos (PDMS) sobre los cuales se injertan, por medio de un enlace secundario del tipo tiopropileno, unidades poliméricas del tipo poli(met)acrilato de isobutilo.

30

Tales polímeros incluyen los polímeros que tienen al menos un grupo de fórmula:



50

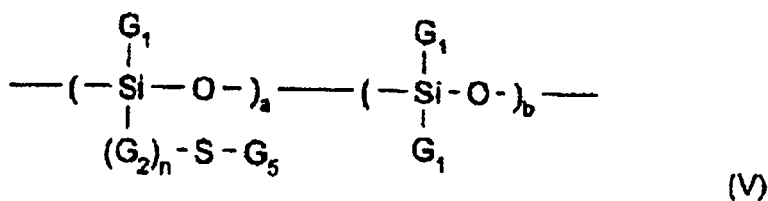
en la cual:

- 55 a, b y c, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno un número de 1 a 100.000 y los grupos terminales, que pueden ser idénticos o diferentes, son cada uno seleccionados entre los grupos alquilo lineales C_1-C_{20} , los grupos alquilo de cadena ramificada C_3-C_{20} , los grupos arilo C_3-C_{20} , los grupos alcoxi lineales C_1-C_{20} y los grupos alcoxi ramificados C_3-C_{20} .

Tales polímeros son divulgados en las patentes EE.UU. n° 4.972.037, 5.061.481, 5.209.924, 5.849.275 y 6.033.650 y WO 93/23446 y WO 95/06078.

Otra familia de polímeros siliconados que tienen un esqueleto de polisiloxano injertado por monómeros orgánicos no siliconados particularmente conveniente para la realización de la presente invención está constituida por los polímeros siliconados que incluyen en su estructura la unidad de la fórmula (V) siguiente:

65



5 en la cual los radicales G_1 y G_2 tienen el mismo significado que antes; G_5 representa un resto polimérico resultante
10 de la (homo)polimerización de al menos un monómero de al menos un monómero hidrofóbico [sic] con insaturación
etilénica o de la copolimerización de al menos un monómero aniónico con insaturación etilénica y de al menos un
monómero hidrofóbico con insaturación etilénica; n es igual a 0 ó 1; a es un número entero de 0 a 50, y b es un número
entero que puede estar comprendido entre 10 y 350, a condición de que a sea diferente de 0.

15 La unidad de fórmula (V) del texto anterior posee preferentemente al menos una, y aún más preferiblemente el
conjunto, de las características siguientes:

- 20 - los radicales G_1 designan un radical alquilo, preferiblemente un radical metilo;
- n no vale cero y los radicales G_2 representan un radical divalente C_1 - C_3 , preferiblemente un radical propileno.

25 La masa molecular numérica de los polímeros siliconados que tienen un esqueleto de polisiloxano injertado por
monómeros orgánicos no siliconados de la invención varía preferiblemente de aproximadamente 10.000 a 1.000.000
y aún más preferiblemente de aproximadamente 10.000 a 100.000.

30 La composición puede contener de un 2 a un 60% en peso, mejor de un 5 a un 60%, preferiblemente de un 2 a un
30% en peso en materia seca de polímero filmógeno. Más generalmente, la cantidad total de polímero debe ser una
cantidad suficiente para formar sobre la piel y/o los labios una película cohesiva capaz de seguir los movimientos de
la piel y/o de los labios sin despegarse o romperse.

35 Cuando el polímero tiene una temperatura de transición vítrea demasiado elevada para la utilización deseada,
se le puede asociar un plastificante para reducir esta temperatura de la mezcla utilizada. El plastificante puede ser
seleccionado entre los plastificantes utilizados habitualmente en el campo de aplicación, y especialmente entre los
compuestos que pueden ser solventes para el polímero.

40 La composición según la invención puede incluir un medio hidrofílico consistente en agua o 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.

45 El agua o la mezcla de agua y de solventes orgánicos hidrofílicos pueden estar presentes 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.

50 La composición según la invención puede contener agentes tensioactivos emulsionantes presentes especialmente
en una proporción del 2 al 30% en peso con respecto al peso total de la composición, y mejor del 5% al 15%. Estos
agentes tensioactivos pueden ser seleccionados entre agentes tensioactivos aniónicos o no iónicos. Se puede remitir al
documento "Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTTHMER", volumen 22, pp. 333-432, 3ª edición, 1979,
WILEY, para la definición de las propiedades y de las funciones (emulsionantes) de los tensioactivos, en particular las
pp. 347-377 de esta referencia para los tensioactivos aniónicos y no iónicos.

55 Los tensioactivos preferiblemente utilizados en la composición según la invención son seleccionados:

- 60 - entre los tensioactivos no iónicos: los ácidos grasos, los alcoholes grasos, los alcoholes grasos polietoxilados
o poliglicerolados tales como alcoholes estearílico o cetilestearílico polietoxilados, los ésteres de ácido graso y de
sacarosa, los ésteres de alquilglucosa, en particular los ésteres grasos de alquil(C_1 - C_6)glucosa polioxi-etilenados, y sus
mezclas.

- entre los tensioactivos aniónicos: los ácidos grasos C_{16} - C_{30} neutralizados por las aminas, el amoniaco o las sales
alcalinas, y sus mezclas.

65 Según un modo de realización, se utilizan preferentemente tensioactivos que permiten la obtención de una emulsión
de aceite-en-agua o de cera-en-agua.

ES 2 355 374 T3

La composición según la invención incluye un medio líquido orgánico cosméticamente aceptable (tolerancia, toxicología y tacto aceptables).

5 Según un modo de realización particularmente preferido, el medio líquido orgánico de la composición contiene al menos un solvente orgánico, que es el o uno de los solventes de polimerización del polímero secuenciado tal como se ha descrito anteriormente. Ventajosamente, dicho solvente orgánico es el líquido mayoritario en peso en el medio líquido orgánico de la composición cosmética.

10 Según un modo de realización, el medio solvente orgánico contiene cuerpos grasos líquidos a temperatura ambiente (25°C en general) llamados aceites. Estos cuerpos grasos líquidos pueden ser de origen animal, vegetal, mineral o sintético.

15 Como 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 y el aceite de jojoba o de 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 hidroxistearato de octilo, el hidroxistearato 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, el diisononanoato de dietilenglicol y los ésteres del pentaeritritol; alcoholes grasos de 25 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, como las ciclometiconas y las dimeticonas, que llevan eventualmente un grupo fenilo, como las feniltrimeticonas, los feniltrimetilsiloxidifenilsiloxanos, los difenilmethylmetiltrisiloxanos, las difenildimeticonas, las fenildimeticonas y los polimetilfenilsiloxanos; y sus mezclas.

30 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.

35 El medio líquido orgánico de la composición según la invención puede igualmente incluir uno o más solventes orgánicos cosméticamente aceptables (tolerancia, toxicología y tacto aceptables).

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

40 Como solventes utilizables en la composición de la invención, se pueden citar, aparte de los solventes orgánicos hidrofílicos citados anteriormente, las cetonas líquidas a temperatura ambiente, tales como metiletiletetona, metilisobutiletetona, diisobutiletetona, isoforona, ciclohexanona y 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 propilo, 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 diclorodietílico; los alcanos líquidos a temperatura ambiente, tales como el decano, el heptano, el dodecano, el isododecano y el ciclohexano; los compuestos cíclicos aromáticos líquidos a temperatura ambiente, tales como el tolueno y el xileno; los aldehídos líquidos a temperatura ambiente, tales como el benzaldehído y el acetaldehído; y sus mezclas.

50 La composición según la invención puede incluir al menos una cera. Por cera en el sentido de la presente invención, se entiende un compuesto lipofílico, sólido a temperatura ambiente (25°C), con cambio de estado sólido/líquido reversible, que tiene un punto de fusión superior o igual a 30°C y que puede ir hasta 120°C.

55 El punto de fusión de la cera puede ser medido con ayuda de un calorímetro de barrido diferencial (D.S.C.), por ejemplo el calorímetro vendido bajo la denominación DSC 30 por la sociedad METLER.

60 Las ceras pueden ser hidrocarbonadas, fluoradas 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 cerasina o la ozocerita y las ceras sintéticas, como las ceras de polietileno o de Fischer Tropsch y las ceras de siliconas, como la alquil- o alcoxi-dimeticona de 16 a 45 átomos de carbono.

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

ES 2 355 374 T3

La naturaleza y la cantidad de los cuerpos grasos 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. El polímero puede asociarse 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.

La composición según la invención puede además incluir una o más materias colorantes seleccionadas entre los colorantes hidrosolubles y las materias colorantes pulverulentas, como los pigmentos, los nácares y las lentejuelas, bien conocidas por el experto en la técnica. Las materias colorantes pueden estar presentes en la composición en un contenido del 0,01% al 50% en peso con respecto al peso de la composición, preferentemente del 0,01% al 30% en peso.

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 algunos moluscos en su concha o bien sintetizadas.

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, y 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 o de bario, estroncio, calcio o aluminio.

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 recubierto dicho substrato o no por sustancias metálicas, como el aluminio, el oro, la plata, el platino, el cobre o el bronce, o por óxidos metálicos, como el dióxido de titanio, el óxido de hierro o el óxido de cromo, y sus mezclas.

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

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

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

La composición según la invención puede presentarse especialmente en forma de barra, 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 spray, 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.

ES 2 355 374 T3

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.

5 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, las barras de carmín de 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 o laca para cabellos).

10 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).

15 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 secado a mano y composiciones de fijación y de peinado, tales como las lacas o los sprays.

20 Según un modo de realización, la invención tiene por objeto una composición de revestimiento de las fibras queratínicas (tales como las pestañas, las cejas y el cabello) consistente en un medio líquido orgánico, al menos una fase acuosa y al menos un polímero etilénico secuenciado lineal filmógeno y una dispersión de partículas de polímero filmógeno tales como las descritas anteriormente.

25 Ventajosamente, el polímero filmógeno dispersable en agua es seleccionado entre los poliuretanos, los poliuretano-acrílicos, los poliacrílicos, los poliésteres de (met)acrílicos, la polivinilpirrolidona, las poliuretano-polivinilpirrolidonas, los poliéster-poliuretanos, los poliéter-poliuretanos, las poliureas, los poli-urea/poliuretanos y sus mezclas, tal como se ha definido anteriormente.

30 Ventajosamente, la composición incluye al menos un segundo agente filmógeno seleccionado entre los polímeros hidrosolubles, tales como los derivados de celulosa catiónicos y/o los polímeros eventualmente modificados de origen natural, tales como la goma arábiga.

Preferentemente, dicha composición incluye una cera y preferentemente aún incluye un tensioactivo.

35 Tal composición puede presentarse bajo formas diferentes: por ejemplo, en forma de emulsiones difásicas de cera-en-agua o de agua-en-cera o de dispersiones acuosas o anhidras.

Ventajosamente, la composición es una composición de revestimiento de las pestañas o rímel.

40 La presente invención tiene igualmente por objeto un conjunto cosmético que comprende:

- un recipiente que delimita al menos un compartimento, estando cerrado dicho recipiente por un elemento de cierre, y

45 - una composición tal como se ha descrito anteriormente dispuesta en el interior de dicho compartimento.

El recipiente puede tener cualquier forma adecuada. Puede tener especialmente forma de frasco, de tubo, de bote, de estuche, de caja, de sobre o de maletín.

50 El elemento de cierre puede estar en forma de un tapón amovible, de una tapadera, de un opérculo, de una tira desgarrable o de una cápsula, especialmente del tipo que lleva un cuerpo fijado al recipiente y una gorra articulada sobre el cuerpo. Puede estar también en forma de un elemento que asegure el cierre selectivo del recipiente, especialmente una bomba, una válvula o una tapa abatible.

55 El recipiente puede estar asociado a un aplicador, especialmente en forma de una brocha que lleva una disposición de pelos mantenidos por un hilo trenzado. Tal brocha trenzada está descrita especialmente en la patente EE.UU. 4.887.622. Puede estar también en forma de un peine que lleva una pluralidad de elementos de aplicación, obtenidos especialmente por moldeado. Tales peines están descritos, por ejemplo, en la patente FR 2.796.529. El aplicador puede estar en forma de un pincel, tal como se describe, por ejemplo, en la patente FR 2.722.380. El aplicador puede estar en forma de un bloque de espuma o de elastómero, de un rotulador o de una espátula. El aplicador puede estar libre (borla o esponja) o solidario a un vástago portado por el elemento de cierre, tal como se describe, por ejemplo, en la patente EE.UU. 5.492.426. El aplicador puede ser solidario al recipiente, tal como describe, por ejemplo, la patente FR 2.761.959.

65 El producto puede estar contenido directamente en el recipiente o indirectamente. A modo de ejemplo, el producto puede estar dispuesto sobre un soporte impregnado, especialmente en forma de una toallita o de un tampón, y dispuesto (unitariamente o como una pluralidad) en una caja o en un sobre. Tal soporte que incorpora el producto está descrito, por ejemplo, en la solicitud WO 01/03538.

ES 2 355 374 T3

El elemento de cierre puede estar acoplado al recipiente por atornillamiento. Alternativamente, el acoplamiento entre el elemento de cierre y el recipiente se realiza de otro modo que por atornillamiento, especialmente por un mecanismo de bayoneta, por trinquete, presión, soldadura o encoladura o por atracción magnética. Por “trinquete”, se entiende, en particular, todo sistema que implique el paso de un burlete o de un cordón de materia por deformación elástica de una porción, especialmente del elemento de cierre, y luego por retorno a la posición de no tensión elásticamente de dicha porción tras el paso del burlete o del cordón.

El recipiente puede estar al menos en parte realizado en material termoplástico. A modo de ejemplos de materiales termoplásticos, se pueden citar el polipropileno o el polietileno.

Alternativamente, el recipiente está realizado en material no termoplástico, especialmente en vidrio o en metal (o aleación).

El recipiente puede ser de paredes rígidas o de paredes deformables, especialmente en forma de un tubo o de un frasco tubo.

El recipiente puede incluir medios destinados a provocar o facilitar la distribución de la composición. A modo de ejemplo, el recipiente puede ser de paredes deformables para provocar la salida de la composición en respuesta a una sobrepresión en el interior del recipiente, cuya sobrepresión es provocada por aplastamiento elástico (o no elástico) de las paredes del recipiente. Alternativamente, especialmente cuando el producto está en forma de barra, esta última puede ser arrastrada por un mecanismo de pistón. Siempre en el caso de una barra, especialmente de producto de maquillaje (barra de labios, base de maquillaje, etc.), el recipiente puede llevar un mecanismo, especialmente de cremallera, o con un vástago roscado, o con una rampa helicoidal, apto para desplazar una barra en la dirección de dicha abertura. Tal mecanismo está descrito, por ejemplo, en la patente FR 2.806.273 o en la patente FR 2.775.566. Tal mecanismo para un producto líquido está descrito en la patente FR 2.727.609.

El recipiente puede estar constituido por un maletín con un fondo que delimita al menos un alojamiento que contiene la composición y una tapadera, especialmente articulada sobre el fondo y apta para recubrir al menos en parte dicho fondo. Tal maletín está descrito, por ejemplo, en la solicitud WO 03/018423 o en la patente FR 2.791.042.

El recipiente puede estar equipado con un escurridor dispuesto en proximidad a la abertura del recipiente. Tal escurridor permite secar el aplicador y eventualmente el vástago del que puede ser solidario. Tal escurridor está descrito, por ejemplo, en la patente FR 2.792.618.

La composición puede estar a la presión atmosférica en el interior del recipiente (a temperatura ambiente) o pre-surizada, especialmente por medio de un gas propulsor (aerosol). En este último caso, el recipiente está equipado con una válvula (del tipo de las utilizadas para los aerosoles).

El contenido de las patentes o solicitudes de patentes citadas anteriormente es incorporado a modo de referencia en la presente solicitud.

Los ejemplos siguientes ilustran de forma no limitativa las composiciones según la invención.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 355 374 T3

Ejemplo 4

Carmín de labios líquido

INGREDIENTES	% EN MASA
Polímero del ejemplo 2	50,0
Sílice (Aerosil R 972®, Degussa)	5,0
Isododecano gelificado por un copolímero de etileno/propileno/estireno y un copolímero de butileno/etileno/estireno (Versagel® MD 970, Penreco)	7,0
Poliisobuteno hidrogenado	2,1
Octildodecanol	0,9
Feniltrimeticona (DC 556, 20 cSt, Dow Corning)	2,1
Isododecano	28,3
Copolímero de vinilpirrolidona/1-eicoseno (Antaron V-220®, ISP)	1,2
Pigmentos	3,0
Perfume	c.s.

Por otra parte, se realiza su aplicación sin dificultad con un aplicador de espuma y se obtiene un depósito homogéneo de buena persistencia.

ES 2 355 374 T3

Ejemplo 5

Composición solar

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Ingredientes	(% en peso)
Glicerina	6
Propilenglicol	6
Copolímero de acrilatos/alquil(C ₁₀ -C ₃₀)acrilato PEMUMEN TR-2 (Noveon)	0,3
Polímero de poliacrililoildimetiltaurato de amonio (HOSTACERIN AMPS - Clariant)	0,3
Ciclohexasiloxano (DOW CORNING 246 FLUID - Dow Corning)	6
Goma de xantano RHODICARE XC (Rhodia)	0,1
Ácido tereftalidendialcanforsulfónico (MEXORYL SX - Chimex)	1,5
Trietanolamina	c.s.
Octocrileno (UVINUL N539 - BASF)	10
Butilmetoxidibenzoilmetano (Parsol 1789 - Roche Vitamines)	2,5
Drometrizol trisiloxano (MEXORYL XL - Chimex)	1,5
Benzoato de alquilo C ₁₂ -C ₁₅ (FINSOLV TN - Witco)	4
Polímero del ejemplo 1	1
Trietanolamina	0,35
Conservante y secuestrante	c.s.
Agua	c.s.p. 100

Ejemplos 6 a 11

Mascarillas en emulsión

55

Se prepararon las composiciones de mascarilla siguientes según la invención y el estado de la técnica: La composición del ejemplo 6 según el estado de la técnica no contiene polímero secuenciado ni dispersión acuosa de partículas de polímero filmógeno.

60

La composición del ejemplo 10 contiene una dispersión acuosa de partículas de polímero filmógeno, pero no polímero secuenciado.

Las composiciones de los ejemplos 7 a 9 y 11 según la invención contienen un polímero secuenciado y una dispersión acuosa de partículas de polímero filmógeno.

65

ES 2 355 374 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

	Ejemplo 6 (Comparativo)	Ejemplo 7 (Según la invención)	Ejemplo 8 (Según la invención)	Ejemplo 9 (Según la invención)	Ejemplo 10 (Comparativo)	Ejemplo 11 (según la invención)
Cera de candelilla	20	5	5	5	5	
Dispersión acuosa de poliuretano al 38% de M.A. («Avalure UR-450» de la sociedad Goodrich)		8,3 (M.A.*)				
Copolímero de acrilato de etilo/metacrilato de metilo (80/20) en dispersión acuosa al 50% de M.A. («Daitosol 5000 AD» de DAITO)			10 (M.A.)			
Copolímero de acrílico y estireno/acrílico en dispersión acuosa al 40% de M.A. («Syntran 5760» de la sociedad Interpolymer)				8,7 (M.A.)	17,42 (M.A.)	6,37 (M.A.)
Polímero secuenciado del ejemplo 3		10 (M.A.)	10 (M.A.)	10 (M.A.)		15 (M.A.)
Ácido esteárico			5,8			
Estearato de trietanolamina			2,9			
Óxido de hierro negro			8			
Hidroxietilcelulosa			0,9			

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Goma arábica	3,4
Agua, conservantes	C.s.p. 100
*M.A.: Materia activa	

ES 2 355 374 T3

Para cada composición, se midió el extracto seco, la carga *in vitro* y la persistencia, según los métodos descritos a continuación.

5 Se mide la carga *in vitro* por gravimetría sobre muestras de cabellos caucásicos curvos (30 cabellos largos de 1 cm repartidos en una distancia de 1 cm). Se maquilla la muestra realizando 3x10 pases de mascarilla espaciados en 2 minutos con recogida de producto entre cada serie de 10.

Se seca la muestra durante 10 min. a temperatura ambiente y se pesa después.

10 Se realiza esta medición sobre 6 muestras.

La carga es de hecho la cantidad de materia depositada sobre la muestra = masa de muestra maquillada - masa de muestra desnuda.

15 La carga media es la media de las mediciones realizadas sobre las 6 muestras.

Se mide el contenido en materia seca, es decir, el contenido en materia no volátil, o extracto seco, de las composiciones en una balanza Mettler Toledo HG 53 (Halogen Moisture Analyzer). Se deposita una muestra de mascarilla (2-3 g) sobre una copela de aluminio y se le somete a una temperatura de 120°C durante 60 minutos. La medida del extracto seco corresponde al seguimiento de la masa de la muestra en función del tiempo. El contenido final en sólidos es, pues, el porcentaje de la masa final (al cabo de 60 min.) con respecto a la masa inicial: $ES = (\text{masa final}/\text{masa inicial}) \times 100$.

25 Se evalúa la persistencia de la película formada por la composición según la invención por medición de la resistencia al agua, en función del tiempo, de una película de composición extendida sobre una placa de vidrio y sometida a una agitación en medio acuoso. El protocolo es el siguiente:

A temperatura ambiente (25°C), se extiende una capa de composición de 300 μm de espesor (antes del secado) y de una superficie de 9 cm X 9 cm sobre una placa de vidrio de una superficie de 10 cm X 10 cm y se deja secar luego durante 24 horas a 30°C y un 50% de humedad relativa. Después de secar, se pone la placa en un cristallizador de un diámetro de 19 cm y de una capacidad de 2 litros llenado con un litro de agua y puesto sobre un agitador magnético calefactor vendido bajo la denominación RCT basic por la sociedad IKA labor technik. Se pone entonces sobre la película una barra imantada cilíndrica lisa de PTFE (longitud 6 cm; diámetro 1 cm). Se regula la velocidad de agitación en posición 5. Se controla la temperatura del agua con un termómetro a una temperatura de 20°C o de 40°C. En el tiempo $t_0 = 0$, se inicia la agitación. Se mide el tiempo t (expresado en minutos) al cabo del cual la película comienza a desprenderse o despegarse de la placa o cuando se observa un agujero del tamaño de la barra magnética de agitación, es decir, cuando el agujero tiene un diámetro de 6 cm. La resistencia al agua de la película corresponde al tiempo t medido.

40 Se obtienen los resultados siguientes:

	Ejemplo 6 (Comparativo)	Ejemplo 7 (Según la invención)	Ejemplo 8 (Según la invención)	Ejemplo 9 (Según la invención)	Ejemplo 10 (Comparativo)	Ejemplo 11 (Según la invención)
45 Extracto seco medido (%)	38,8	43,8	45,2	44,9	41,6	41,8
50 Carga <i>in vitro</i> (mg)		11,90 \pm 1,34	12,5 \pm 1,42	10,18 \pm 1,54	7,43 \pm 0,65	11,17 \pm 0,74
55 Persistencia	55"	1'24"	2'24"	6'26"	38'	19'

60 Se constata que las composiciones según la invención de los ejemplos 7 a 9 y 11 que comprenden la asociación de una dispersión acuosa de partículas de polímero filmógeno y de un polímero secuenciado presentan buena persistencia, mejor que la de la composición del ejemplo 10, que no contiene polímero secuenciado. Además, las composiciones según la invención permiten un maquillaje espeso de las pestañas, ya que presentan un extracto seco y unos valores de carga *in vitro* elevados.

ES 2 355 374 T3

Ejemplo 12

Rímel resistente al agua

5	Cera de Carnauba	4,7
	Cera de abeja	8,2
	Cera de salvado de arroz	2,2
10	Hectorita modificada («Bentone 38V®» de ELEMENTIS	5,5
15	Cera de parafina	2,2
	Talco	1
	Copolímero de acetato de vinilo/estearato de alilo	6,7
20	(Mexomère PQ de la sociedad CHIMEX)	
	Polímero secuenciado del ejemplo 1	10
25	Polilaurato de vinilo (Mexomère PP de la sociedad CHIMEX)	0,7
	Sulfopoliéster (Eastmann AQ 55S de Eastmann)	0,1
30	Conservantes	0,2
	Carbonato de propileno	1,8
	Agua	7
35	Pigmentos	5,2
	Isododecano	C.s.p. 100

40 Se midieron el extracto seco, la carga *in vitro* y la persistencia según los métodos de medición antes descritos en la descripción.

45 Se obtuvieron los resultados siguientes:

Extracto seco medido (%)	45,4
Carga <i>in vitro</i> (mg)	8,9 ± 0,9
Persistencia	Superior a un día (24 h)

55 Este rímel presenta una buena persistencia, teniendo al mismo tiempo un buen efecto espesante (cargante) de las pestañas.

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Composición cosmética que contiene un medio líquido orgánico, al menos un polímero secuenciado etilénico lineal filmógeno no elastomérico y al menos otro agente filmógeno soluble o dispersable en dicho medio líquido orgánico,

10 cuyo polímero secuenciado contiene primera y segunda secuencias unidas entre sí por un segmento intermedio estadístico que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia,

siendo seleccionada la primera secuencia del polímero entre:

- 15 - 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

20 siendo seleccionada la segunda secuencia en una categoría a), b) o c) diferente de la primera secuencia,

y teniendo dicho polímero secuenciado un índice de polidispersidad I superior a 2,8.

25 2. Composición cosmética que contiene un medio líquido orgánico, al menos una fase acuosa, al menos un polímero secuenciado etilénico lineal filmógeno exento de unidad de estireno y al menos otro agente filmógeno soluble o dispersable en dicha fase acuosa,

30 cuyo polímero secuenciado contiene primera y segunda secuencias unidas entre sí por un segmento intermedio estadístico que incluye al menos un monómero constitutivo de la primera secuencia y al menos un monómero constitutivo de la segunda secuencia,

siendo seleccionada la primera secuencia del polímero entre:

- 35 - 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

40 siendo seleccionada la segunda secuencia en una categoría a), b) o c) diferente de la primera secuencia,

y teniendo dicho polímero secuenciado un índice de polidispersidad I superior a 2,8.

45 3. Composición cosmética según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** por ser el polímero secuenciado no elastomérico.

50 4. Composición cosmética según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por estar el polímero secuenciado exento de unidad de estireno.

55 5. Composición cosmética según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por ser el polímero secuenciado un polímero etilénico procedente de monómeros etilénicos alifáticos que tienen un doble enlace carbono-carbono y al menos un grupo éster -COO- o amida -CON-.

60 6. Composición cosmética según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por no ser soluble el polímero en un contenido en materia activa de al menos un 1% en peso en agua o en una mezcla de agua y de monoalcoholes inferiores lineales o ramificados de 2 a 5 átomos de carbono, sin modificación de pH, a temperatura ambiente (25°C).

7. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por estar unidas la primera y segunda secuencias entre sí por un segmento intermedio que tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre las temperaturas de transición vítrea de la primera y segunda secuencias.

65 8. Composición cosmética según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por contener el polímero secuenciado primera y segunda secuencias incompatibles en dicho medio líquido orgánico.

ES 2 355 374 T3

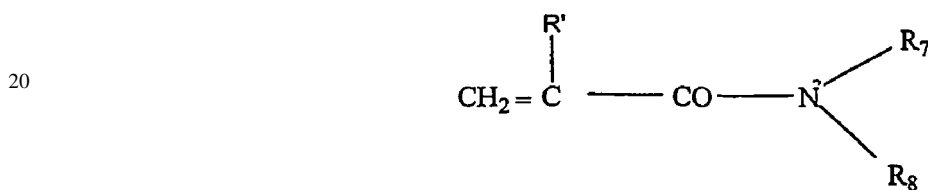
9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por proceder la secuencia que tiene una T_g superior o igual a 40°C en todo o en parte de uno o más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

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

10 - los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, donde R₁ 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 R₁ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂;

15 - los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$, donde R₂ representa un grupo cicloalquilo C₄ a C₁₂, tales como el acrilato de isobornilo, o un grupo terc-butilo;

15 - las (met)acrilamidas de fórmula:



25 donde R₇ y R₈, 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, isoocilo o isononilo, o R₇ representa H y R₈ representa un grupo 1,1-dimetil-3-oxobutilo, y R' designa H o metilo;

30 - y sus mezclas.

35 11. Composición según la reivindicación 9 ó 10, **caracterizada** por seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre el metacrilato de metilo, el (met)acrilato de isobutilo, el (met)acrilato de isobornilo y sus mezclas.

40 12. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por proceder la secuencia que tiene una T_g 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.

13. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C entre los monómeros siguientes:

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

representando R₃ un grupo alquilo no sustituido C₁ a C₁₂ lineal o ramificado, a excepción del grupo terc-butilo, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

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

representando R₄ un grupo alquilo no sustituido C₆ a C₁₂ lineal o ramificado, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;

55 - los ésteres de vinilo de fórmula $\text{R}_5\text{-CO-O-CH}=\text{CH}_2$, donde R₅ representa un grupo alquilo C₄ a C₁₂ lineal o ramificado;

60 - los éteres de vinilo y de alquilo C₄ a C₁₂;

- las N-alquil(C₄ a C₁₂)acrilamidas, tales como la N-octilacrilamida,

- y sus mezclas.

65 14. Composición según la reivindicación 12 ó 13, **caracterizada** por seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C entre los acrilatos de alquilo cuya cadena de alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono, a excepción del grupo terc-butilo.

ES 2 355 374 T3

15. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** por proceder la secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C en todo o en parte de uno o de más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 20 y 40°C.
- 5 16. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** 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.
- 10 17. Composición según la reivindicación 15 ó 16, **caracterizada** 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 acrilato de butilo, el acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas.
- 15 18. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada** por incluir un polímero secuenciado que comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia, teniendo la primera secuencia una temperatura de transición vítrea (Tg) superior o igual a 40°C y teniendo la segunda secuencia una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.
- 20 19. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por proceder la primera secuencia en todo o en parte de uno o más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.
- 25 20. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por ser la primera secuencia un copolímero procedente de monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.
- 30 21. Composición según la reivindicación 19 o 20, **caracterizada** por seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre los monómeros siguientes:
- 35 - los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, donde R_1 representa un grupo alquilo no sustituido lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, o R_1 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} ;
 - 40 - los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$, donde R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , tales como el acrilato de isobornilo, o un grupo terc-butilo;
 - 45 - las (met)acrilamidas de fórmula:
- $$\text{CH}_2 = \overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CO} - \underset{\text{R}_8}{\overset{\text{R}_7}{\text{N}}}$$
- 50 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;
- 55 - y sus mezclas.
- 60 22. Composición según una de las reivindicaciones 19 a 21, **caracterizada** por seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre el metacrilato de metilo, el metacrilato de isobutilo, el (met)acrilato de isobornilo y sus mezclas.
- 65 23. Composición según una de las reivindicaciones 18 a 22, **caracterizada** por ir la proporción de la primera secuencia de un 20 a un 90% en peso del polímero, mejor de un 30 a un 80% y aún mejor de un 50 a un 70%.
24. Composición según una de las reivindicaciones 18 a 23, **caracterizada** por proceder la segunda secuencia en todo o en parte de uno o más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.

ES 2 355 374 T3

25. Composición según una de las reivindicaciones 18 a 24, **caracterizada** por ser la segunda secuencia un homopolímero procedente de monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C.

5 26. Composición según la reivindicación 24 ó 25, **caracterizada** 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 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_3$,

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

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

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

- los ésteres de vinilo de fórmula $\text{R}_5\text{-CO-O-CH}=\text{CH}_2$, donde R_5 representa un grupo alquilo C_4 a C_{12} lineal o ramificado;

20

- los éteres de vinilo y de alquilo C_4 a C_{12} ;

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

25

- y sus mezclas.

27. Composición según una de las reivindicaciones 24 a 26, **caracterizada** por seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C entre los acrilatos de alquilo cuya cadena de alquilo tiene de 1 a 10 átomos de carbono, a excepción del grupo terc-butilo.

28. Composición según una de las reivindicaciones 18 a 27, **caracterizada** por ir la proporción de la segunda secuencia que tiene una Tg inferior o igual a 20°C de un 5 a un 75% en peso del polímero, mejor de un 15 a un 50% y aún mejor de un 25 a un 45%.

29. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizada** por incluir un polímero secuenciado que comprende al menos una primera secuencia y al menos una segunda secuencia, teniendo la primera secuencia una temperatura de transición vítrea (Tg) comprendida entre 20 y 40°C y teniendo la segunda secuencia una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C o una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

40

30. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por proceder la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C en todo o en parte de uno o de más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea comprendida entre 20 y 40°C.

45

31. Composición según la reivindicación 29 ó 30, **caracterizada** por ser la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C 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.

50

32. Composición según una de las reivindicaciones 29 a 31, **caracterizada** por proceder la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C de monómeros 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.

33. Composición según una de las reivindicaciones 29 a 32, **caracterizada** por ir la proporción de la primera secuencia que tiene una Tg comprendida entre 20 y 40°C de un 10 a un 85% en peso del polímero, mejor de un 30 a un 80% y aún mejor de un 50 a un 70%.

55

34. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 33, **caracterizada** por tener la segunda secuencia una Tg superior o igual a 40°C y proceder en todo o en parte de uno o más monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

60

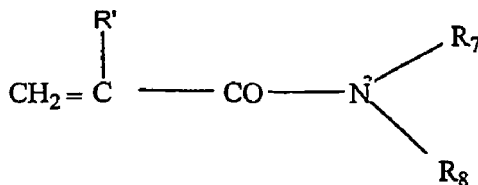
35. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 29 a 33, **caracterizada** por tener la segunda secuencia una Tg superior o igual a 40°C y ser un homopolímero procedente de monómeros tales que el homopolímero preparado a partir de estos monómeros tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C.

65

ES 2 355 374 T3

36. Composición según una de las reivindicaciones 34 ó 35, **caracterizada** por seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre los monómeros siguientes:

- 5 - los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$, donde R_1 representa un grupo alquilo no sustituido lineal o ramificado de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, etilo, propilo o isobutilo, o R_1 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} ;
- 10 - los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}\text{-COOR}_2$, donde R_2 representa un grupo cicloalquilo C_4 a C_{12} , tales como el acrilato de isobornilo, o un grupo terc-butilo;
- las (met)acrilamidas de fórmula:



15 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.

30 37. Composición según una de las reivindicaciones 34 a 36, **caracterizada** por seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea superior o igual a 40°C entre el metacrilato de metilo, el metacrilato de isobutilo, el (met)acrilato de isobornilo y sus mezclas.

35 38. Composición según una de las reivindicaciones 34 a 37, **caracterizada** por ir la proporción de la segunda secuencia que tiene una Tg superior o igual a 40°C de un 10 a un 85%, preferentemente de un 20 a un 70% y mejor de un 30 a un 70% en peso del polímero.

40 39. Composición según una de las reivindicaciones 29 a 33, **caracterizada** por tener la segunda secuencia una Tg inferior o igual a 20°C y proceder 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.

45 40. Composición según una de las reivindicaciones 29 a 33, **caracterizada** por tener la segunda secuencia una Tg inferior o igual a 20°C y ser 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.

41. Composición según la reivindicación 39 ó 40, **caracterizada** por seleccionar los monómeros cuyo correspondiente homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C entre los monómeros siguientes:

- 50 - los acrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}_3$, representando R_3 un grupo alquilo no sustituido C_1 a C_{12} lineal o ramificado, a excepción del grupo terc-butilo, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;
- 55 - los metacrilatos de fórmula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$, representando R_4 un grupo alquilo no sustituido C_6 a C_{12} lineal o ramificado, donde se encuentran eventualmente intercalados uno o más heteroátomos seleccionados entre O, N y S;
- 60 - los ésteres de vinilo de fórmula $\text{R}_5\text{-CO-O-CH}=\text{CH}_2$, donde R_5 representa un grupo alquilo C_4 a C_{12} lineal o ramificado;
- los éteres de vinilo y de alquilo C_4 a C_{12} ;
- 65 - las N-alquil(C_4 a C_{12})acrilamidas, tales como la N-octilacrilamida,
- y sus mezclas.

ES 2 355 374 T3

42. Composición según una de las reivindicaciones 39 a 41, **caracterizada** por seleccionar los monómeros cuyos homopolímeros tienen temperaturas de transición vítrea inferiores o iguales 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.

5 43. Composición según una de las reivindicaciones 39 a 42, **caracterizada** por ir la proporción de la secuencia que tiene una temperatura de transición vítrea inferior o igual a 20°C de un 10 a un 85% en peso del polímero, mejor de un 20 a un 70% y aún mejor de un 20 a un 50%.

10 44. Composición cosmética según una de las reivindicaciones precedentes que dependen de ella, **caracterizada** por incluir la primera secuencia y/o la segunda secuencia al menos un monómero adicional.

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

15 46. Composición según la reivindicación 44 ó 45, **caracterizada** por seleccionar el monómero adicional entre:

a) los monómeros hidrofílicos tales como:

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

25 el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, 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;

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

35 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 y 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 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,

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

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

50 representando R_{10} un grupo alquilo C_1 a C_{12} lineal o ramificado substituido por uno o más substituyentes seleccionados entre los grupos hidroxilo y los átomos de halógeno (Cl, Br, I y F), tales como el acrilato de 2-hidroxipropilo y el acrilato de 2-hidroxietilo, o R_{10} representa un alquil($\text{C}_1\text{-C}_{12}$)-O-POE (polioxi-etileno) con repetición de la unidad de oxi-etileno de 5 a 30 veces, por ejemplo metoxi-POE, o R_{10} representa un grupo polioxi-etileno que tiene de 5 a 30 unidades de óxido de etileno, y

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

55 - y sus mezclas.

60 47. Composición según una de las reivindicaciones 44 ó 45, **caracterizada** por incluir cada una de la primera y segunda secuencias al menos un monómero adicional seleccionado entre el ácido acrílico, el ácido (met)acrílico, el metacrilato de trifluoroetilo y sus mezclas.

48. Composición según una de las reivindicaciones 44 ó 45, **caracterizada** 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 adicional, tal como el ácido (met)acrílico, y sus mezclas.

65 49. Composición según una de las reivindicaciones 44 ó 45, **caracterizada** por proceder cada una de la primera y segunda secuencias en su totalidad de al menos un monómero seleccionado entre los ésteres de ácido (met)acrílico y eventualmente de al menos un monómero adicional, tal como el ácido (met)acrílico, y de sus mezclas.

ES 2 355 374 T3

50. Composición según una de las reivindicaciones 44 a 49, **caracterizada** por representar el o los monómeros adicionales de un 1 a un 30% en peso del peso total de la primera y/o segunda secuencias.

51. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por ser la diferencia entre las temperaturas de transición vítrea (T_g) 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.

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

53. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por tener el polímero secuenciado una masa media ponderal (M_w) inferior o igual a 300.000.

54. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por ir la masa media ponderal (M_w) de 35.000 a 200.000 y mejor de 45.000 a 150.000.

55. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por ser la masa media ponderal (M_n) inferior o igual a 70.000.

56. Composición según una de las reivindicaciones 53 a 55, cuya masa media ponderal (M_n) va de 10.000 a 60.000 y mejor de 12.000 a 50.000.

57. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por incluir de un 0,1 a un 60% en peso en materia activa de polímero secuenciado, preferentemente de un 5% a un 50% en peso y preferentemente aún de un 10 a un 40% en peso.

58. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 57, **caracterizada** por ser el agente filmógeno un polímero filmógeno soluble en dicho medio líquido orgánico.

59. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por ser el agente filmógeno un polímero filmógeno liposoluble.

60. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por seleccionar el polímero filmógeno liposoluble entre los homopolímeros y los copolímeros liposolubles y amorfos de las olefinas, de las cicloolefinas, del butadieno, del isopreno, del estireno, de los éteres, de los ésteres o amidas vinílicos y de los ésteres o amidas del ácido (met)acrílico que contienen un grupo alquilo C_{4-50} lineal, ramificado o cíclico, y preferiblemente amorfos.

61. Composición según la reivindicación 59, **caracterizada** por seleccionar el polímero filmógeno liposoluble entre los homopolímeros y los copolímeros obtenidos a partir de monómeros seleccionados entre el grupo constituido por el (met)acrilato de isooctilo, el (met)acrilato de isononilo, el (met)acrilato de 2-etilhexilo, el (met)acrilato de laurilo, el (met)acrilato de isopentilo, el (met)acrilato de n-butilo, el (met)acrilato de isobutilo, el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de terc-butilo, el (met)acrilato de tridecilo, el (met)acrilato de estearilo o mezclas de éstos, en particular un copolímero de acrilato de alquilo/acrilato de cicloalquilo y los copolímeros de vinilpirrolidona/decadeceno.

62. Composición según la reivindicación 59, **caracterizada** por seleccionar el polímero filmógeno liposoluble entre los policondensados amorfos y liposolubles que preferiblemente no contienen grupos donadores de interacciones de hidrógeno, en particular los poliésteres que tienen cadenas laterales de alquilo C_{4-50} , o bien los poliésteres resultantes de la condensación de dímeros de ácidos grasos, incluso los poliésteres que tienen un segmento siliconado en forma de una secuencia, injerto o grupo terminal, sólido a temperatura ambiente.

63. Composición según la reivindicación 59, **caracterizada** por seleccionar el polímero filmógeno liposoluble entre los polisacáridos amorfos y liposolubles que tienen cadenas laterales de alquilo (éter o éster), en particular la etilcelulosa, los polímeros de silicona-acrílico injertados que tienen un esqueleto siliconado, injertos acrílicos o que tienen un esqueleto acrílico y los injertos de silicona.

64. Composición según la reivindicación 59, **caracterizada** por llevar el polímero filmógeno liposoluble grupos fluorados.

65. Composición según la reivindicación 59, **caracterizada** por seleccionar el polímero filmógeno liposoluble entre los copolímeros de (met)acrilato de alquilo/(met)acrilato de perfluoroalquilo.

66. Composición según la reivindicación 59, **caracterizada** por seleccionar el polímero filmógeno liposoluble entre los polímeros o copolímeros resultantes de la polimerización o la copolimerización de un monómero etilénico que tiene uno o más enlaces etilénicos, preferentemente conjugados.

67. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por seleccionar el polímero o copolímero resultante de la polimerización o la copolimerización de un monómero etilénico entre los poliestireno/copoli(etileno/butileno).

ES 2 355 374 T3

68. Composición según la reivindicación 59, **caracterizada** por seleccionar el polímero filmógeno liposoluble entre los polímeros que tienen un esqueleto orgánico no siliconado injertado por monómeros que contienen un polisiloxano.

5 69. Composición según la reivindicación 59, donde dicho al menos un polímero filmógeno liposoluble es seleccionado entre los polímeros siliconados injertados por monómeros orgánicos no siliconados.

70. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 57, **caracterizada** por ser el agente filmógeno un polímero filmógeno dispersable en dicho medio líquido orgánico.

10 71. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por incluir el medio líquido orgánico al menos un aceite, por ser el agente filmógeno dispersable en dicho aceite y por estar el agente filmógeno en forma de una dispersión no acuosa de partículas de polímero.

15 72. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 57, **caracterizada** por ser el agente filmógeno un polímero filmógeno dispersable en la fase acuosa.

20 73. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por seleccionar el polímero filmógeno dispersable en agua entre los poliuretanos, los poliuretano-acrílicos, las poliuretano-polivinilpirrolidonas, los poliéster-poliuretanos, los poliéster-poliuretanos, las poliureas, los poliurea/poliuretanos y sus mezclas.

74. Composición según la reivindicación 72, **caracterizada** por ser el polímero filmógeno dispersable en agua un copolímero de poliuretano alifático, cicloalifático o aromático, un copolímero de poliurea/poliuretano o poliurea que comprende, solo o como mezcla:

25 - al menos una secuencia con origen de poliéster lineal o ramificado, alifático y/o cicloalifático y/o aromático, y/o

- al menos una secuencia con origen de poli-éter alifático y/o cicloalifático y/o aromático, y/o

30 - al menos una secuencia siliconada, substituida o no substituida, ramificada o no ramificada, por ejemplo de polidimetilsiloxano o de polimetilfenilsiloxano, y/o

- al menos una secuencia que tiene grupos fluorados.

35 75. Composición según la reivindicación 72, **caracterizada** por seleccionar el polímero filmógeno dispersable en la fase acuosa entre los poliésteres, las poliéster-amidas, los poliésteres de cadena grasa, las poliamidas y las resinas de epoxiéster.

40 76. Composición según la reivindicación 72, **caracterizada** por seleccionar el polímero filmógeno dispersable en la fase acuosa entre los polímeros acrílicos, los copolímeros acrílicos y los polímeros vinílicos.

77. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por ir la proporción de agente filmógeno del 2 al 60%, preferiblemente del 5 al 60%, más preferiblemente del 2 al 30%, en peso de compuesto seco con respecto al peso total de la composición.

45 78. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **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.

50 79. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **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), de crema, de pasta, de espuma, de dispersión de vesículas, especialmente de lípidos iónicos o no, de loción bifásica o multifásica, de spray, de polvo, de pasta, especialmente de pasta flexible o de pasta anhidra, de barra o de sólido vaciado.

80. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por presentarse en forma anhidra.

60 81. Composición cosmética según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por tratarse de una composición de maquillaje o de cuidado de las materias queratínicas.

82. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por tratarse de un producto de maquillaje de los labios.

65 83. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por tratarse de un producto de maquillaje de los ojos.

ES 2 355 374 T3

84. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por tratarse de un producto de maquillaje de la tez.

5 85. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** por tratarse de un producto de maquillaje de las uñas.

10 86. Composición de revestimiento de las fibras queratínicas, especialmente de las pestañas y de las cejas, que contiene un medio líquido orgánico, al menos una fase acuosa, al menos un polímero secuenciado etilénico filmógeno conforme a una de las reivindicaciones 1 a 56 y al menos otro agente filmógeno soluble o dispersable en dicha fase acuosa.

87. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por ser el agente filmógeno un polímero filmógeno dispersable en la fase acuosa.

15 88. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por seleccionar el polímero filmógeno dispersable en agua entre los poliuretanos, los poliuretano-acrílicos, las poliuretano-polivinilpirrolidonas, los poliéster-poliuretanos, los poliéster-poliuretanos, las poliureas, los poliurea/poliuretanos y sus mezclas.

20 89. Composición según una de las reivindicaciones 86 a 88, **caracterizada** por incluir una cera.

90. Composición según una de las reivindicaciones 86 a 89, **caracterizada** por incluir un tensioactivo.

25 91. Composición según una de las reivindicaciones 86 a 90, **caracterizada** por incluir al menos un segundo agente filmógeno seleccionado entre los polímeros hidrosolubles.

92. Composición según la reivindicación anterior, **caracterizada** por seleccionar el o los polímeros hidrosolubles entre los derivados de celulosa catiónicos y/o los polímeros eventualmente modificados de origen natural, tales como la goma arábiga.

30 93. Composición según una de las reivindicaciones 86 a 92, **caracterizada** por incluir un agente de coloración.

94. Composición según una de las reivindicaciones 86 a 93, **caracterizada** por ser un rímel.

35 95. Conjunto cosmético consistente en:

a) un recipiente que delimita al menos un compartimento, estando dicho recipiente cerrado por un elemento de cierre, y

40 b) una composición dispuesta en el interior de dicho compartimento, guardando la composición conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones que preceden.

96. Conjunto cosmético según la reivindicación anterior, **caracterizado** por estar formado el recipiente, al menos en parte, en al menos un material termoplástico.

45 97. Conjunto cosmético según la reivindicación 95, **caracterizado** por estar formado el recipiente, al menos en parte, en al menos un material no termoplástico, especialmente en vidrio o en metal.

50 98. Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 95 a 97, **caracterizado** por estar el elemento de cierre, en la posición cerrada del recipiente, atornillado sobre el recipiente.

55 99. Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 95 a 97, **caracterizado** por estar el elemento de cierre, en la posición cerrada del recipiente, acoplado al recipiente de uno modo distinto al atornillamiento, especialmente por trinquete, encoladura o soldadura.

100. Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 95 a 99, **caracterizado** por estar la composición sensiblemente a la presión atmosférica en el interior del compartimento.

60 101. Conjunto según una cualquiera de las reivindicaciones 95 a 99, **caracterizado** por estar la composición presurizada en el interior del recipiente.

102. 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 1 a 94.

65