

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 126 875

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

21 09496

⑤1 Int Cl⁸ : A 61 K 8/49 (2020.12), A 61 K 8/40, 8/72, A 61 Q 1/
02, 1/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10.09.21.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.03.23 Bulletin 23/11.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑦2 Inventeur(s) : ILEKTI Philippe, WOLLBRETT-BLITZ
Judith et PLOS Grégory.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦3 Titulaire(s) : L'OREAL SA.

○ Demande(s) d'extension :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 Kit de maquillage comprenant une composition aqueuse de maquillage, et une composition de fixation à phase huileuse continue avec un polymère filmogène hydrophobe .

⑤7 Kit de maquillage comprenant une composition aqueuse colorée, et une composition à phase huileuse continue avec un polymère filmogène hydrophobe
conde couche de composition (B) telle que définie précédemment.

La présente invention concerne un kit de maquillage des matières kératiniques, en particulier des sourcils et de la peau autour des sourcils, comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable : a) une première composition (A) de maquillage aqueuse « base-coat », comprenant au moins un colorant hydrosoluble ; b) une deuxième composition (B) de fixation « top-coat » comprenant une phase huileuse continue contenant : i) au moins un polymère filmogène hydrophobe différent des copolymères acrylates siliconés ; et ii) au moins une huile volatile hydrocarbonée.

L'invention concerne également un procédé cosmétique de maquillage des matières kératiniques, en particulier des sourcils et de la peau autour des sourcils, comprenant :

- au moins une première étape d'application d'une première couche de composition (A) telle que définie précédemment sur lesdites matières kératiniques, et
- au moins une deuxième étape d'application sur la couche formée par la composition (A) d'au moins une se-

FR 3 126 875 - A1



Description

Titre de l'invention : Kit de maquillage comprenant une composition aqueuse de maquillage, et une composition de fixation à phase huileuse continue avec un polymère filmogène hydrophobe

Domaine technique

- [0001] La présente invention vise à proposer pour le domaine du soin et/ou du maquillage des matières kératiniques, notamment des sourcils et de la peau autour des sourcils, un nouveau kit de maquillage à deux compositions tout particulièrement intéressant au regard de ses performances techniques et du résultat esthétique qu'elle procure à l'utilisateur lors de son application sur celles-ci et en particulier sur les sourcils.
- [0002] Pour obtenir une coloration des matières kératiniques, en particulier des sourcils, de nombreux produits de maquillage des sourcils sont connus de l'art antérieur. Ils peuvent être basés sur des produits de maquillage : crayons, poudres, coulés à chaud, pommades, etc... ainsi que sur l'utilisation de colorants directs, mais ces produits ne teignent pas durablement la peau autour des sourcils et les résultats évoluent dans la journée.
- [0003] Il existe aussi des produits basés sur des colorations d'oxydation mais nécessitent un mélange au moment de l'emploi. Ce type de produit ne permet pas de projeter le résultat avant l'étape de rinçage et ne permet pas également de corriger le résultat obtenu.
- [0004] Une solution consiste également à appliquer un produit de maquillage résistant à l'eau basé sur l'association d'une résine de silicone de type MQ avec une résine de silicone de haut poids moléculaire mais le résultat maquillage de cette solution dure au maximum deux jours (gamme de produits WUNDERBROW 2 ® de Wonder 2).
- [0005] Une dernière solution connue de l'art antérieur consiste à appliquer des produits contenant un actif autobronzant comme la dihydroxyacétone DHA, associé ou non à des colorants directs mais cette solution est limitée en terme d'offre colorielle et les colorations sont principalement orangées.
- [0006] Les utilisatrices de produits de coloration des matières kératiniques comme les sourcils recherchent une gestuelle de maquillage en surface avec un résultat semi-permanent c'est-à-dire éliminable au bout de quelques jours, tout en conservant un contrôle sur le résultat final et en particulier permettant de visualiser celui-ci de manière anticipée. En effet, les utilisatrices veulent pouvoir apporter des corrections ou retouches en cas de débordements lors de l'application avant la fixation du résultat sur plusieurs jours.
- [0007] Il subsiste le besoin de trouver un nouveau procédé de maquillage semi-permanent

des matières kératiniques, notamment des sourcils et de la peau autour des sourcils, ainsi que de nouvelles compositions adaptées qui permettent d'obtenir un maquillage durable pendant plusieurs jours, qui offre une large gamme de teintes et qui permettent de contrôler le résultat final avant la fixation de celui-ci.

[0008] La demanderesse au cours de ses recherches a découvert de manière inattendue que cet objectif était atteint à l'aide d'un procédé de maquillage en deux étapes consistant à appliquer successivement sur lesdites matières kératiniques :

a) au moins une première couche avec une première composition (A) aqueuse de maquillage « base-coat » comprenant au moins un colorant hydrosoluble ; et

b) sur la couche formée par la composition (A), appliquer au moins une deuxième couche d'une deuxième composition (B) de fixation « top-coat » comprenant une phase continue huileuse contenant :

i) au moins un polymère filmogène hydrophobe différent des copolymères acrylates siliconés ; et

ii) au moins une huile volatile hydrocarbonée.

[0009] La première étape d'application de la composition (A) de maquillage « base-coat » permet de colorer les sourcils et leur contour et de permettre à la consommatrice de corriger d'éventuelles erreurs d'application, de modifier la teinte et/ou les contours de forme et ainsi pouvoir projeter le résultat final avant fixation.

[0010] La deuxième étape d'application de la composition (B) de fixation « top-coat » permet de fixer le maquillage obtenu sur les sourcils et la peau autour des sourcils et d'obtenir un maquillage semi-permanent de bonne tenue ayant une bonne résistance aux frottements, au sébum, aux lavages par un gel douche et un démaquillant tel qu'une eau micellaire pendant une durée de plus de 2 jours, notamment de 3 à 5 jours.

[0011] Cette découverte est à la base de l'invention.

Objets de l'invention

[0012] Ainsi, selon l'un de ses aspects, la présente invention concerne un kit de maquillage des matières kératiniques, en particulier des sourcils et de la peau autour des sourcils, comprenant :

a) une première composition (A) de maquillage aqueuse « base-coat », comprenant au moins un colorant hydrosoluble ; et

b) une deuxième composition (B) de fixation « top-coat » comprenant une phase huileuse continue contenant :

i) au moins un polymère filmogène hydrophobe différent des copolymères acrylates siliconés ; et

ii) au moins une huile volatile hydrocarbonée.

[0013] L'invention concerne également un procédé cosmétique de maquillage des matières kératiniques, en particulier des sourcils et de la peau autour des sourcils, comprenant :

- au moins une première étape d'application d'une première couche avec une composition (A) telle que définie précédemment sur lesdites matières kératiniques, et
- au moins une deuxième étape d'application sur la couche formée par la composition (A) d'au moins une seconde couche d'une composition (B) telle que définie précédemment.

Définitions

- [0014] Dans le cadre de la présente invention, on entend notamment par « matières kératiniques » les sourcils et la peau autour des sourcils.
- [0015] Par « physiologiquement acceptable », on entend compatible avec la peau et/ou ses phanères, qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements, rougeurs), susceptibles de détourner la consommatrice d'utiliser cette composition.
- [0016] Au sens de la présente invention, l'expression « composition comprenant une phase huileuse continue » désigne toute composition pouvant être soit une composition anhydre huileuse soit une émulsion eau dans huile encore appelée émulsion inverse. Cette composition peut se présenter sous la forme d'une composition anhydre ou d'émulsion inverse contenant moins de 40 % en poids d'eau, de préférence moins de 30 % en poids d'eau et voire moins de 15 % d'eau par rapport à son poids total. Au sens de la présente invention, l'expression « composition anhydre » désigne toute composition contenant moins de 5 % en poids d'eau, de préférence moins de 2 % en poids d'eau, voire moins de 0,5 % d'eau par rapport à son poids total, et notamment une composition exempte(e) d'eau.
- [0017] Par « copolymère acrylate siliconé » on entend un polymère vinylique greffé sur la chaîne principale par un groupement organosiloxane.

Composition de maquillage (A)

- [0018] Selon la présente invention, la composition (A) de maquillage semi-permanent, comprend au moins une phase aqueuse contenant au moins un colorant hydrosoluble, en particulier un colorant direct acide.

Phase aqueuse

- [0019] La composition (A) de maquillage selon l'invention comprend une phase aqueuse, de préférence, qui peut former une phase continue de la composition.
- [0020] Par « phase aqueuse », on entend une phase comprenant l'eau ainsi que tous les solvants et ingrédients solubles ou miscibles à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25°C).
- [0021] De préférence, la composition (A) selon l'invention comprend une phase aqueuse continue. Par composition à phase aqueuse « continue », on entend que la composition présente une conductivité, mesurée à 25 °C, supérieure à 23 $\mu\text{S}/\text{cm}$

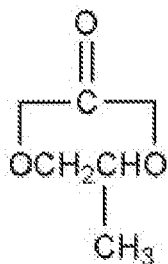
(microSiemens/cm), la conductivité étant mesurée par exemple à l'aide d'un conductimètre MPC227® de Mettler Toledo et d'une cellule de mesure de conductivité Inlab730®. La cellule de mesure est immergée dans la composition, de façon à éliminer les bulles d'air susceptibles de se former entre les deux électrodes de la cellule. La lecture de la conductivité est faite dès que la valeur du conductimètre est stabilisée. Une moyenne est réalisée sur au moins trois mesures successives.

[0022] La phase aqueuse comprend de l'eau. Elle peut également comprendre au moins un solvant pro-pénétrant.

[0023] Par « composé pro-pénétrant », on entend toute substance capable de promouvoir la pénétration d'au moins une autre substance comme un colorant dans les matières kératiniques telles que la peau et les sourcils.

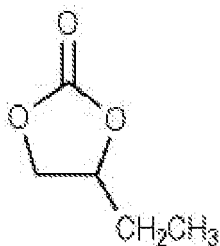
[0024] Les solvants pro-pénétrants utilisables selon la présente invention sont choisis de préférence parmi les glycols comme le propanediol, le propylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol ; les esters cycliques de glycol comme le propylène carbonate de structure :

[0025] [Chem.1]



le butylène carbonate de structure

[0026] [Chem.2]



l'alcool benzylique
et leurs mélanges.

[0027] Le solvant pro-pénétrant est présent dans la composition (A) à une teneur inférieure ou égale à 30 %, de préférence inférieure ou égale à 25 %, plus préférentiellement allant de 4 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition (A).

[0028] L'eau est de préférence présente dans la composition (A) selon la présente demande en une teneur supérieure ou égale à 40 % en poids, plus préférentiellement allant de 45 à 90 % en poids, en particulier allant de 50 à 85 % en poids par rapport au poids total

de la composition (A). Cette teneur en phase aqueuse inclut non seulement l'eau délibérément ajoutée à la composition, mais aussi l'eau éventuellement amenée par d'autres ingrédients.

[0029] Le pH de la composition (A) du maquillage selon l'invention est de préférence inférieur à 6, plus préférentiellement allant de 2 à 6, et plus particulièrement allant de 2 à 5.

[0030] Le pH peut être obtenu et/ou ajusté classiquement par ajout d'agents alcalins, tels que l'ammoniaque, le monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropanolamine, le 2-amino 2-méthyl 1 propanol, la propanediamine-1,3, un carbonate ou un bicarbonate alcalin ou d'ammonium, par exemple la bicarbonate de sodium, un carbonate organique tel que le carbonate de guanidine, ou bien encore un hydroxyde alcalin comme la soude ou la potasse, tous ces composés pouvant bien entendu être pris seuls ou en mélange.

[0031] On peut également utiliser pour l'obtention et/ou l'ajustement des agents acidifiants tels que l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide citrique et de l'acide phosphorique.

[0032] On utilisera de préférence l'acide citrique.

Colorant direct acide

[0033] Une composition (A) selon l'invention comporte au moins un colorant hydrosoluble, en particulier un colorant direct acide.

[0034] Par « colorant direct acide », on entend un colorant acide qui est présent sous forme libre dans la composition. En particulier, il n'est pas supporté par un support, tel que l'alumine. Ainsi, de préférence, le colorant direct acide est solubilisé dans la phase aqueuse.

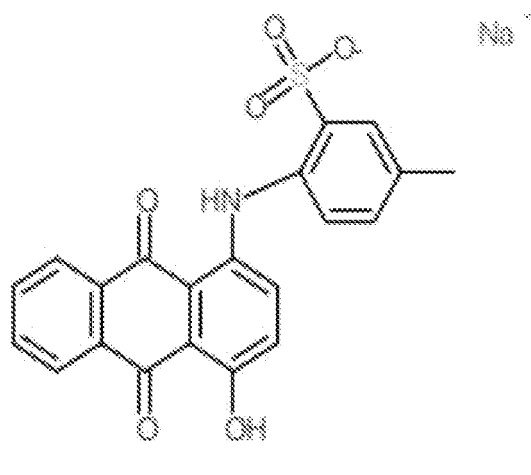
[0035] En outre, il est compatible avec une application autour/sur les sourcils.

[0036] Le colorant direct acide est présent à une concentration inférieure à 5 % en poids, de préférence inférieure à 3 % en poids, et plus particulièrement comprise entre 0,01 % et 3 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0037] Il est choisi parmi les colorants présentant un noyau anthraquinone, azine, azoïque, polyméthine, triarylméthane ou xanthène, et les colorants comprenant au moins un groupe $-NO_2$.

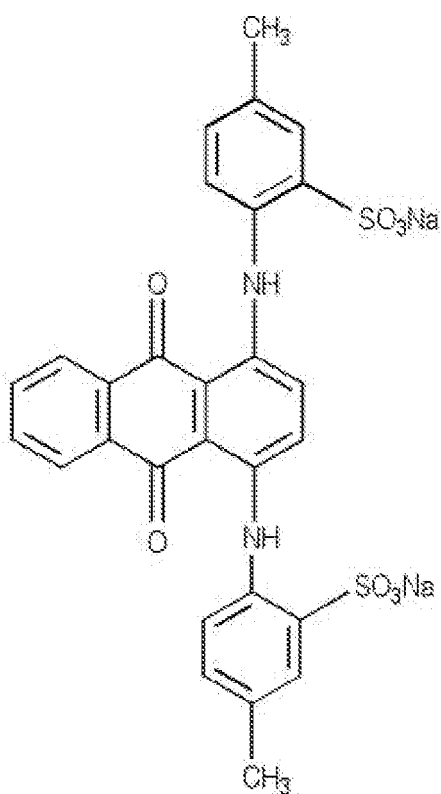
[0038] Les colorants présentant un noyau anthraquinone sont de préférence ceux de formules suivantes :

[0039] [Chem.3]



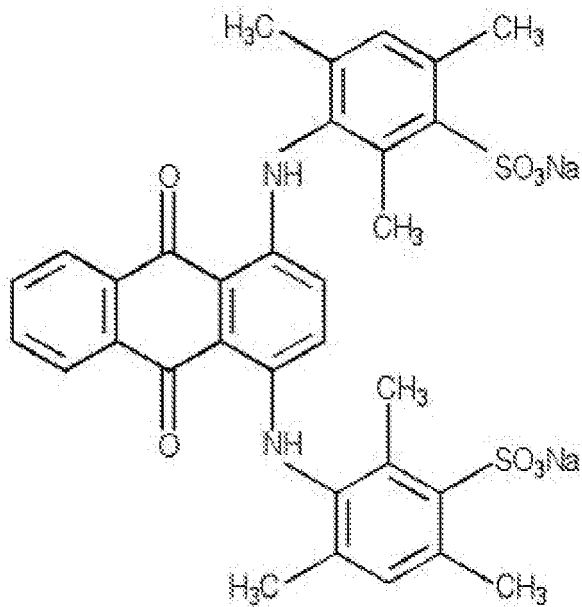
CI60730 (Acid-Violet-43)¶

[0040] [Chem.4]



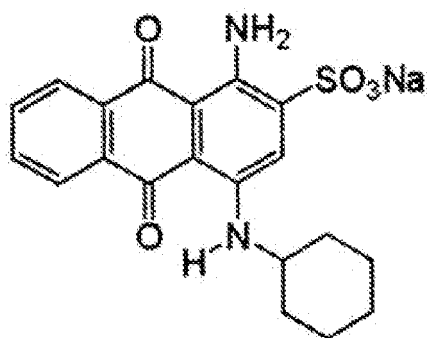
CI61570 (Acid Green 25)

[0041] [Chem.5]



CI61585 (Acid Blue 80)

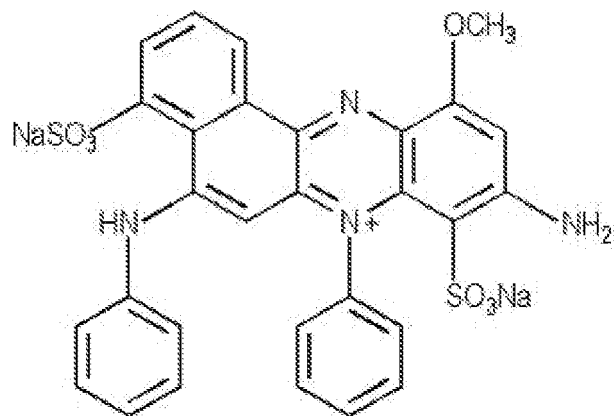
[0042] [Chem.6]



CI62045 (Acid Blue 62)

[0043] Le colorant présentant un noyau azine est de préférence celui de formule suivante :

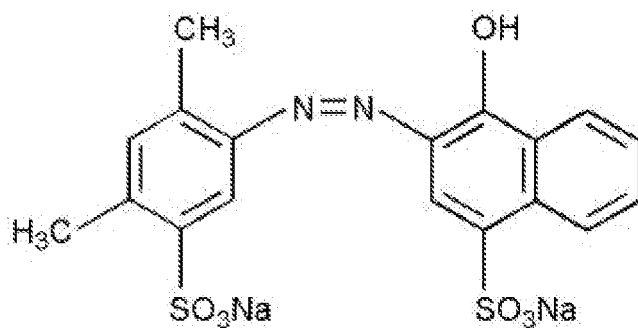
[0044] [Chem.7]



CI50325 (Acid Violet 50)

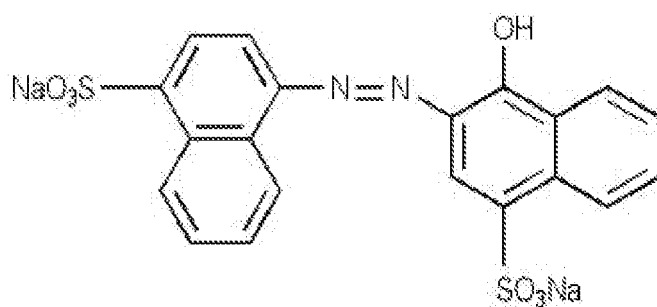
[0045] Les colorants présentant un noyau azoïque sont de préférence ceux de formules suivantes :

[0046] [Chem.8]



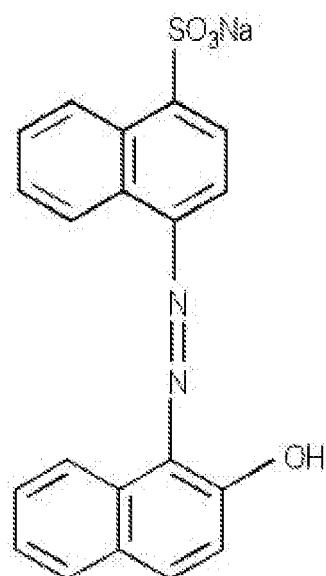
CI14700 (FD&C Red 4)

[0047] [Chem.9]



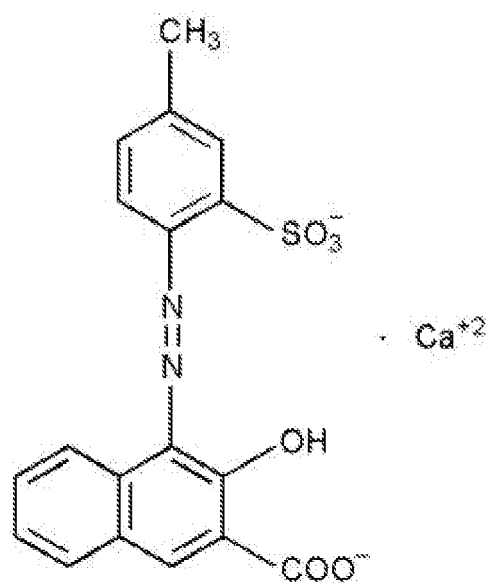
CI14720 (Acid Red 4)

[0048] [Chem.10]



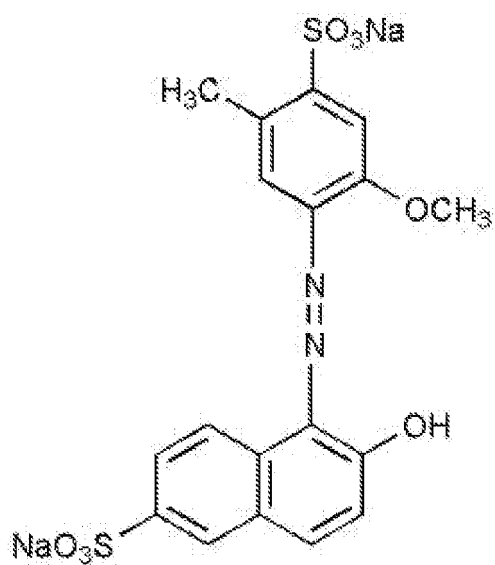
CI15620 (Acid Red 88)

[0049] [Chem.11]



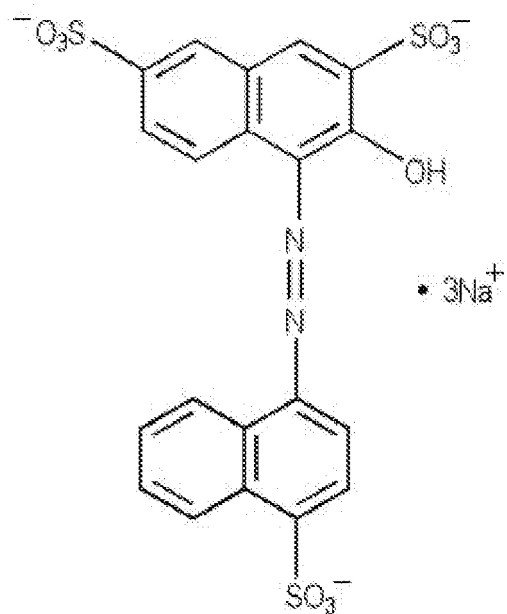
CI15850 (D&C Red 7)

[0050] [Chem.12]



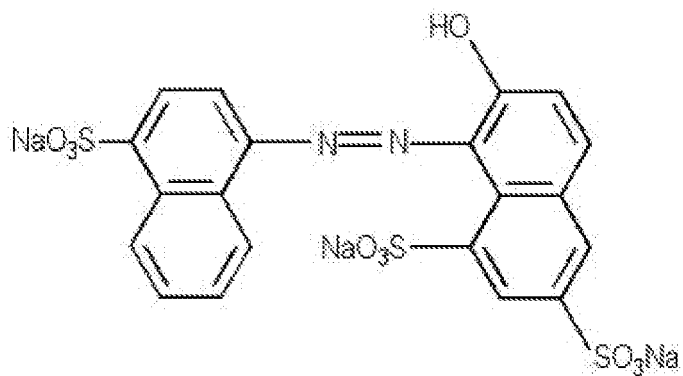
CI16305 (FD&C Red 40)

[0051] [Chem.13]



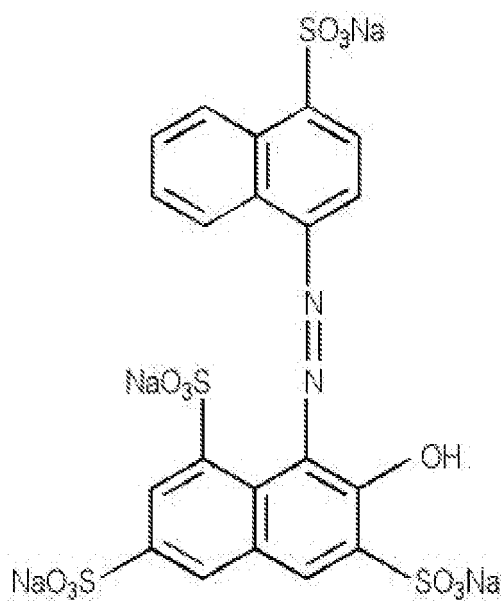
CI16185 (Acid Red 27)

[0052] [Chem.14]



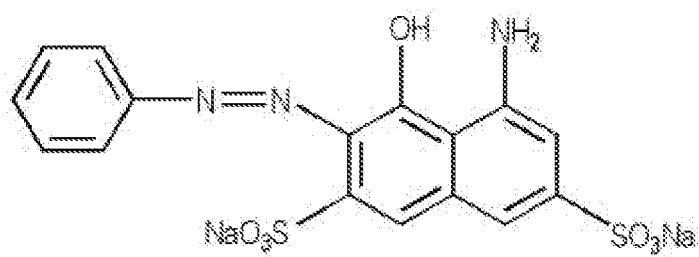
CI16255 (Acid Red 18)

[0053] [Chem.15]



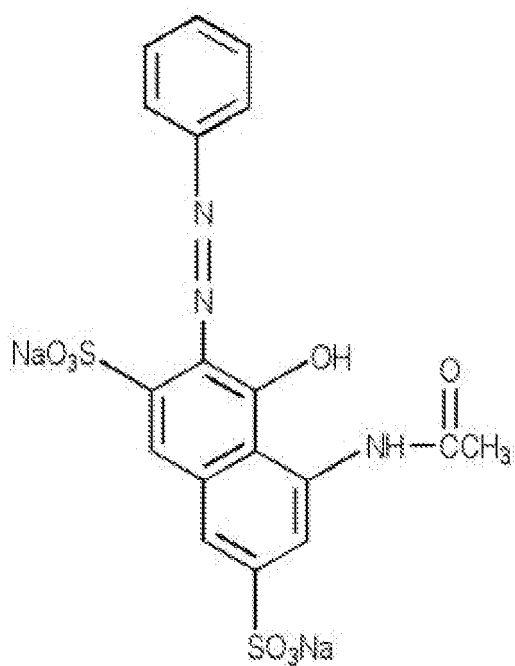
CI16290 (Acid Red 41)

[0054] [Chem.16]



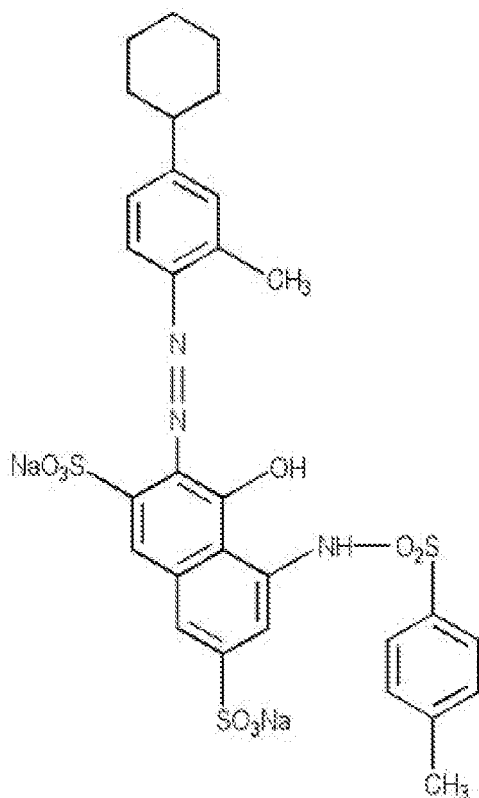
CI17200 (Acid Red 33)

[0055] [Chem.17]



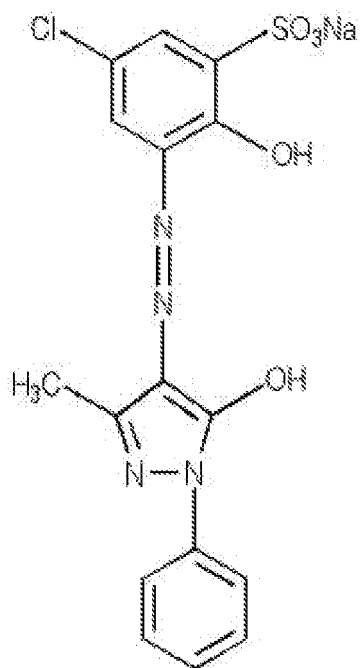
CI18050 (Acid Red 1)

[0056] [Chem.18]



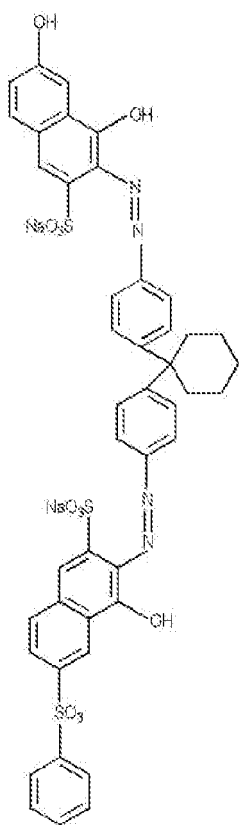
CI18130 (Acid Red 155)

[0057] [Chem.19]



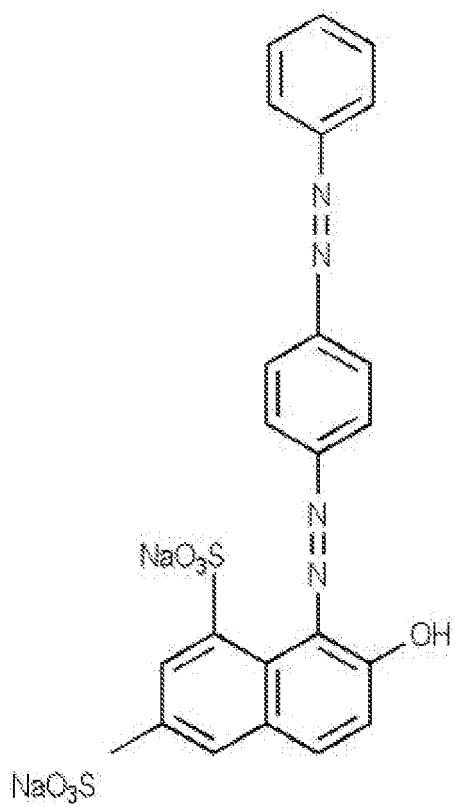
CI18736 (Acid Red 180)

[0058] [Chem.20]



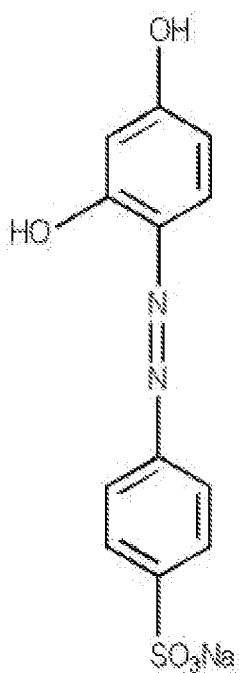
CI24790 (Acid Red 163)

[0059] [Chem.21]



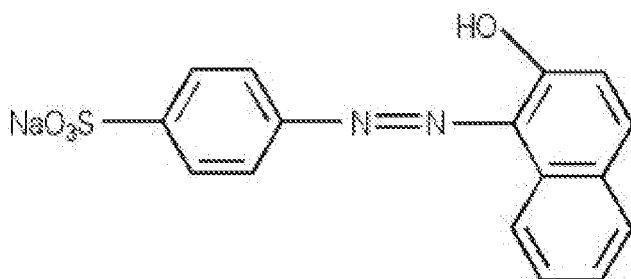
CI27290 (Acid Red 73)

[0060]



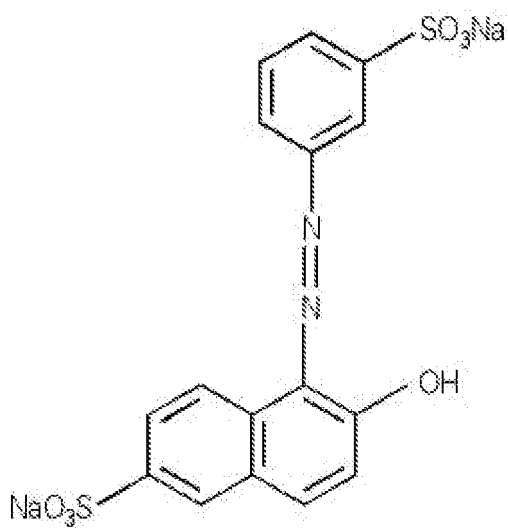
CI27290 (Acid Orange 6)

[0061] [Chem.23]



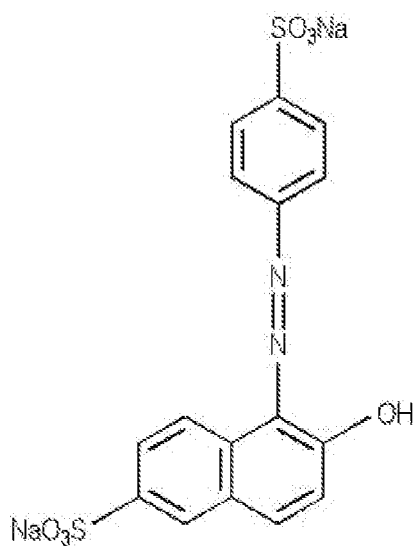
CI15510 (Acid Orange 7)

[0062] [Chem.24]



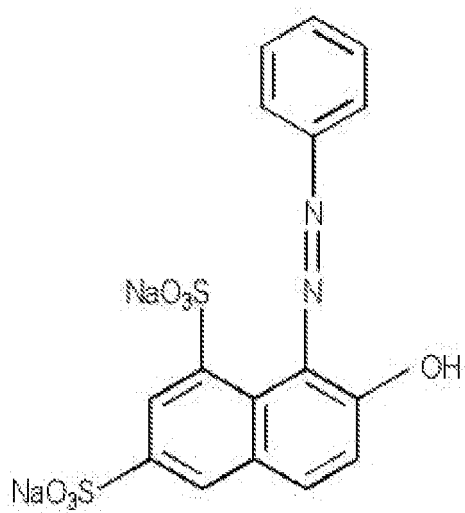
CI15980 (Food Orange 2)

[0063] [Chem.25]



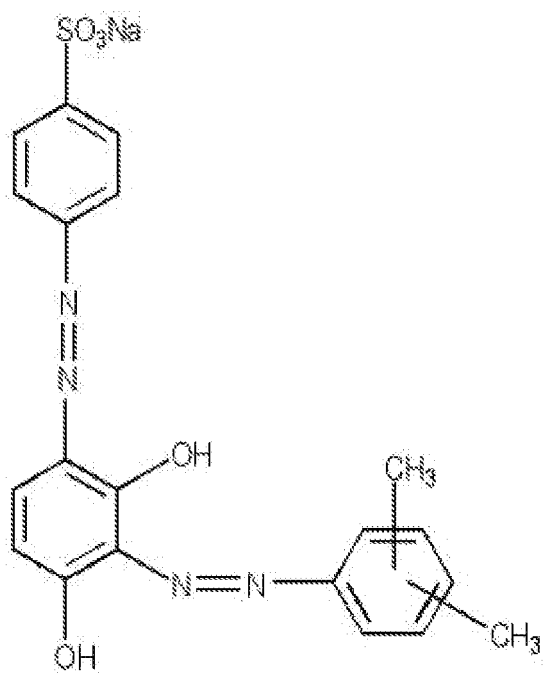
CI15985 (Food Yellow 3)

[0064] [Chem.26]



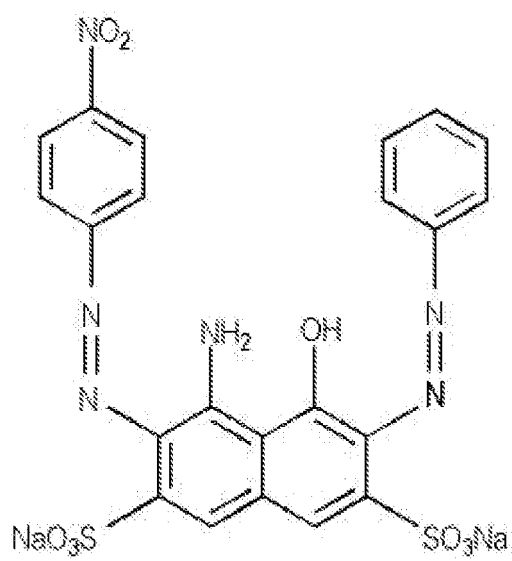
CI16230 (Acid Orange 10)

[0065] [Chem.27]



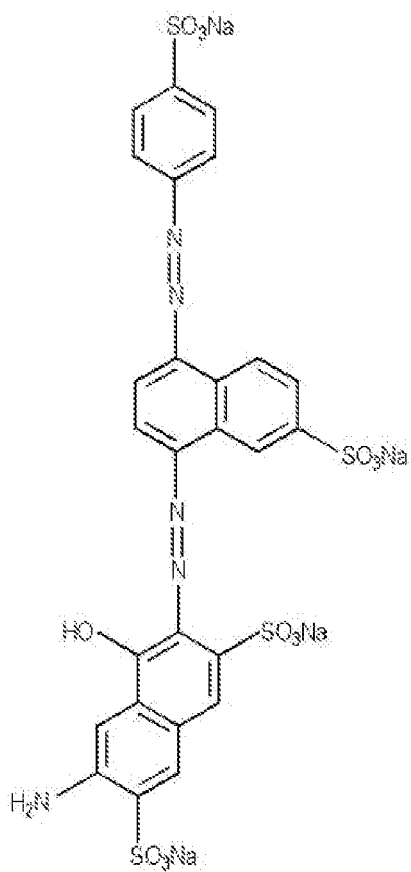
CI20170 (Acid Orange 24)

[0066]



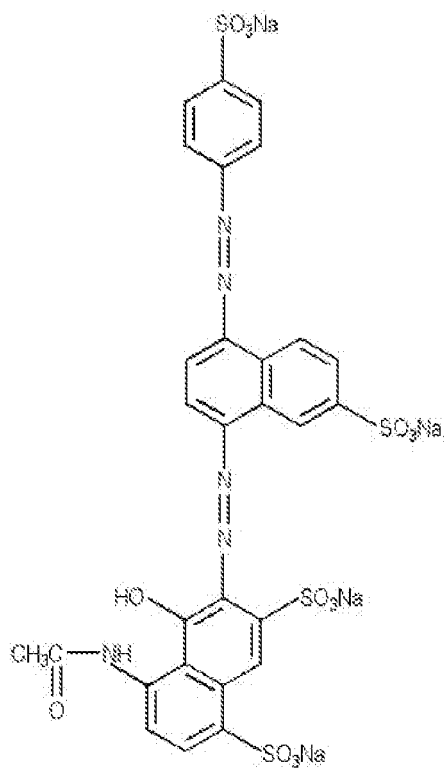
CI20470 (Acid Black 1)

[0067] [Chem.29]



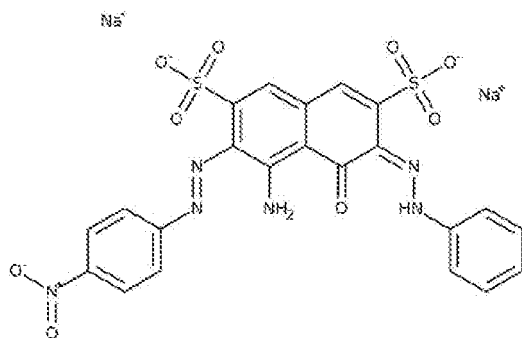
CI27755 (Food Black 2)

[0068]



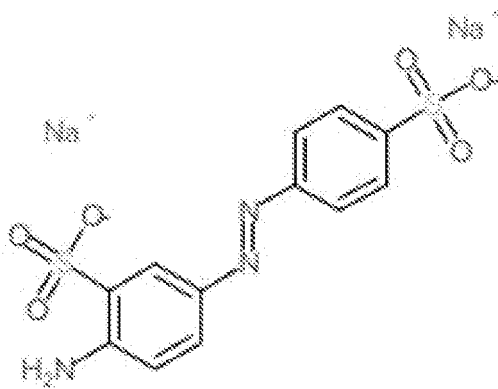
CI278440 (Food Black 1)

[0069] [Chem 31]



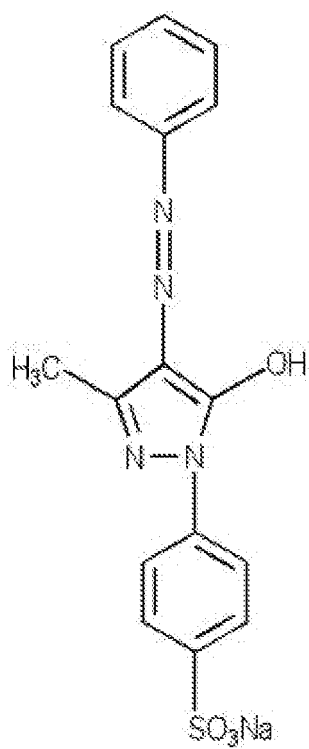
CI50420 (Acid Black 2)

[0070] [Chem.32]



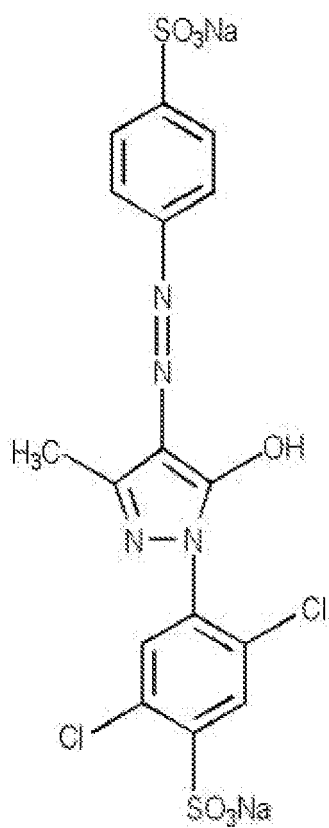
CI13015 (Acid Yellow 9)

[0071] [Chem.33]



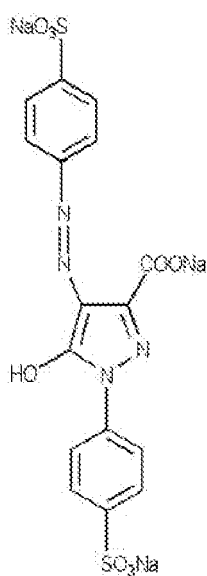
CI18820 (Acid Yellow 11)

[0072] [Chem.34]



CI18965 (Acid Yellow 17)

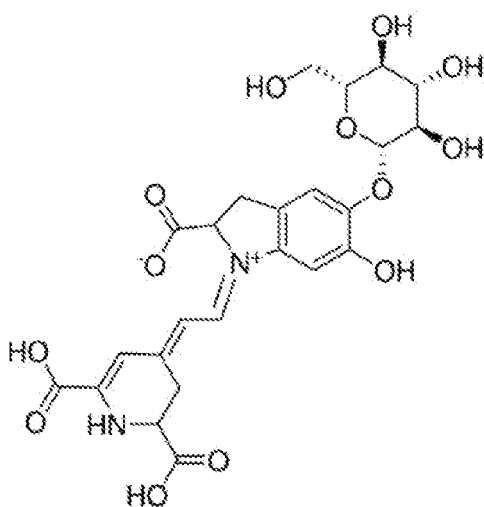
[0073] [Chem.35]



CI19140 (Acid Yellow 23)

[0074] Le colorant présentant un noyau polyméthine est de préférence celui de formule suivante :

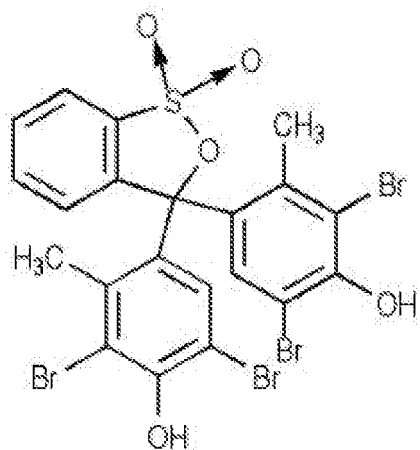
[0075] [Chem.36]



Betanin

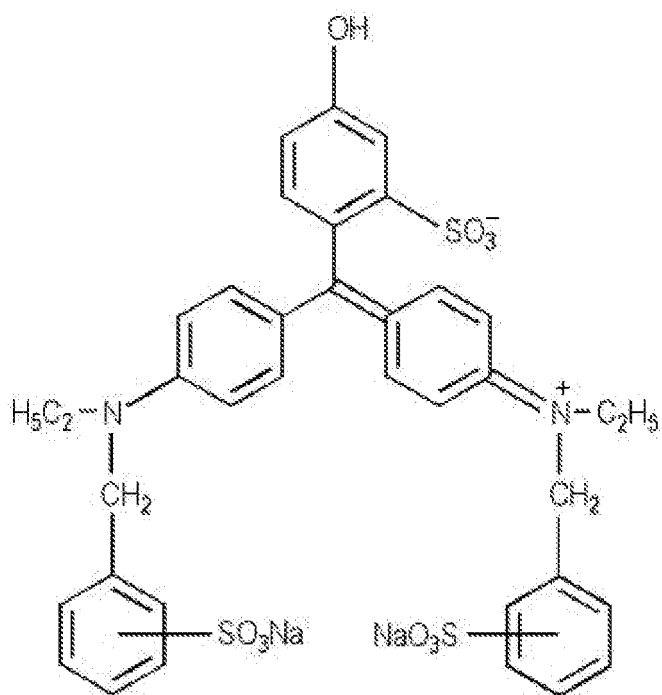
[0076] Les colorants présentant un noyau triarylméthane sont de préférence ceux de formules suivantes :

[0077] [Chem.37]



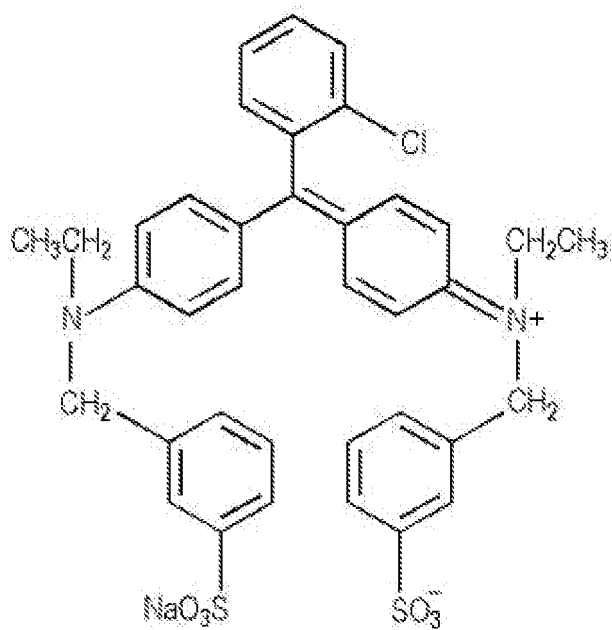
Brocomesol Green

[0078] [Chem.38]



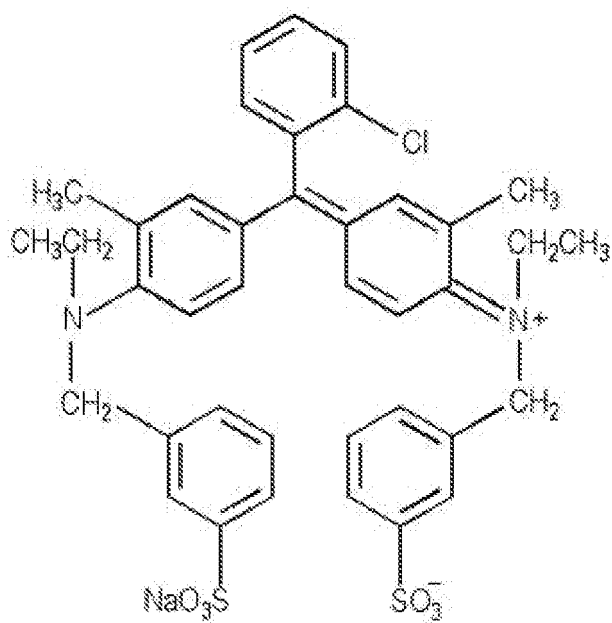
CI14053 (Food Green 3)

[0079] [Chem.39]



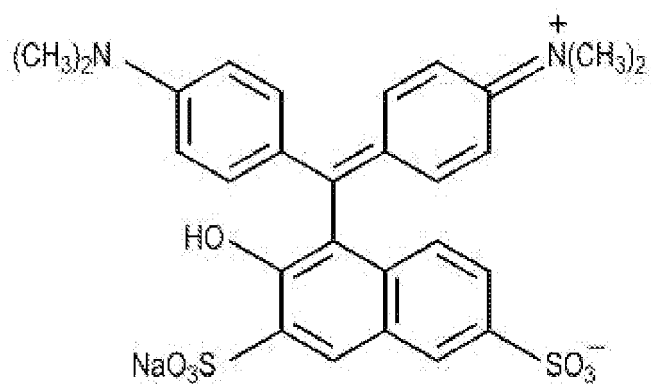
CI42100 (Acid Green 9)

[0080] [Chem.40]



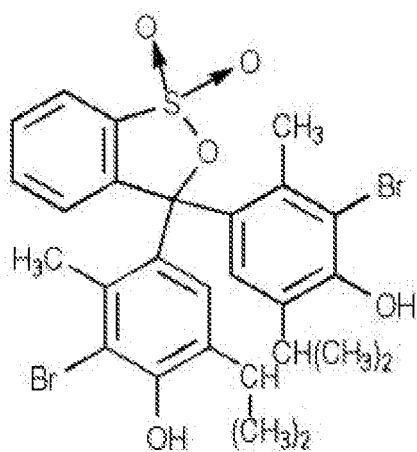
CI42170 (Acid Green 22)

[0081] [Chem.41]



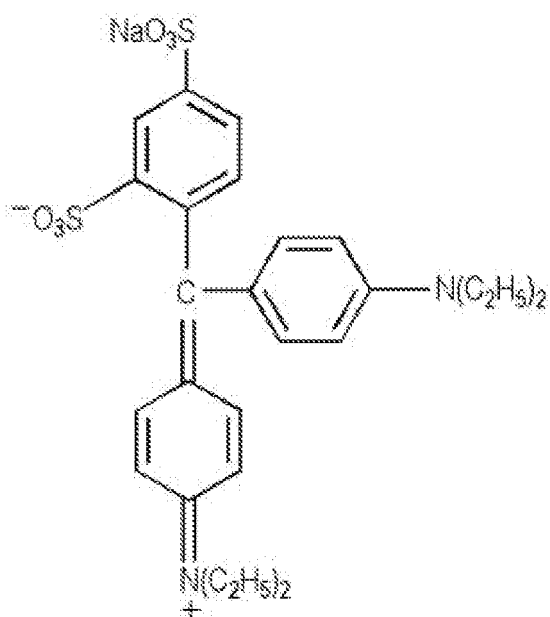
CI44090 (Acid Green 50)

[0082] [Chem.42]



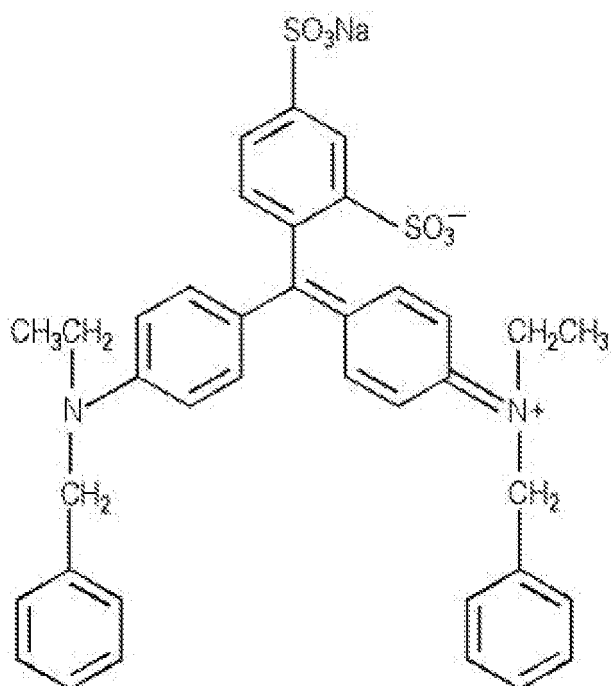
Bromothymol Blue

[0083] [Chem.43]



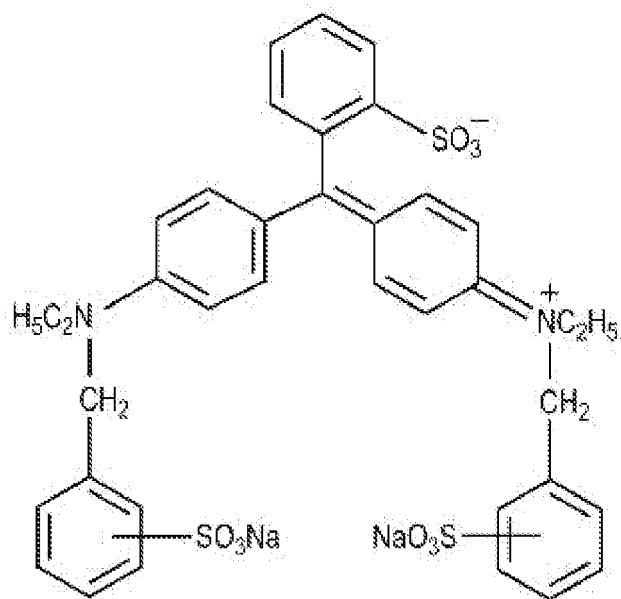
CI42045 (Acid Blue 1)

[0084] [Chem.44]



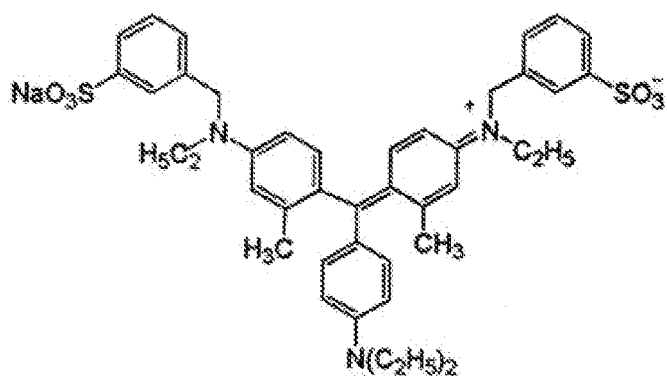
CI42080 (Acid Blue 7)

[0085] [Chem.45]



CI42092(Acid Blue 9)

[0086] [Chem.46]

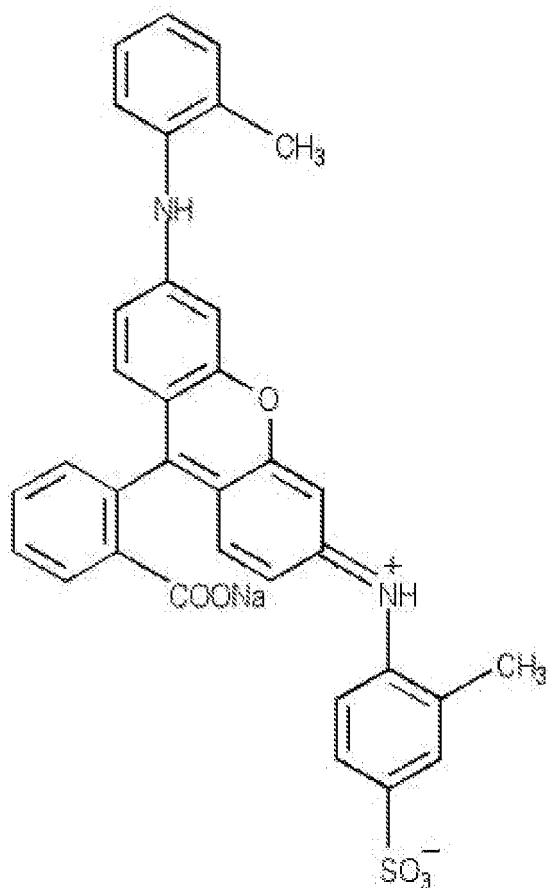


CI42735 (Acid Blue 104)

CI42735(Acid Blue 104)

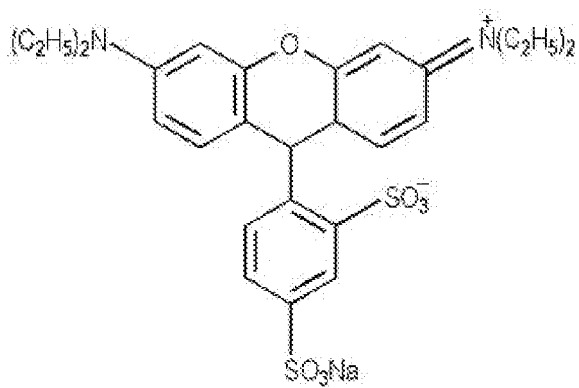
[0087] Les colorants présentant un noyau xanthène sont de préférence ceux de formules suivantes :

[0088] [Chem.47]



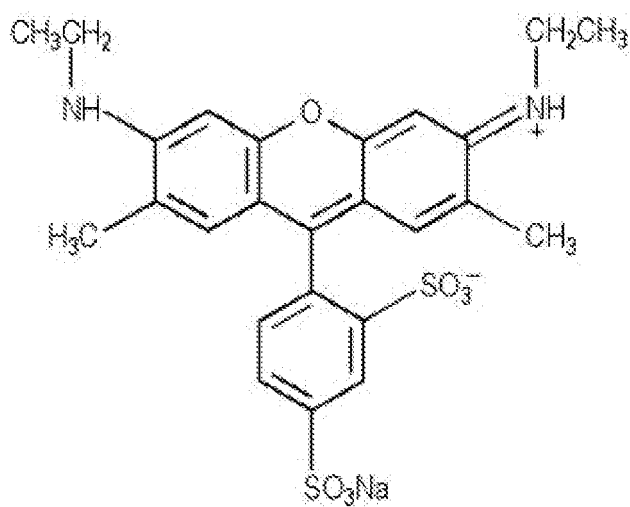
CI45190 (Acid Violet 9)

[0089] [Chem.48]



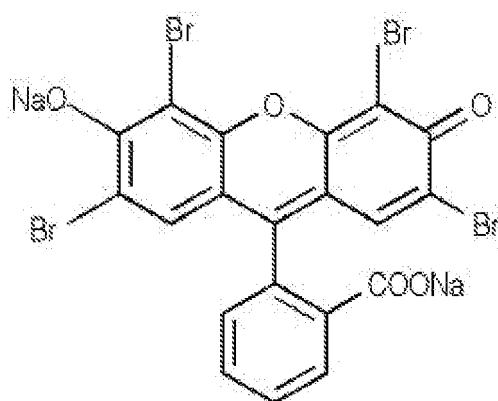
CI45100 (Acid Red 52)

[0090] [Chem.49]



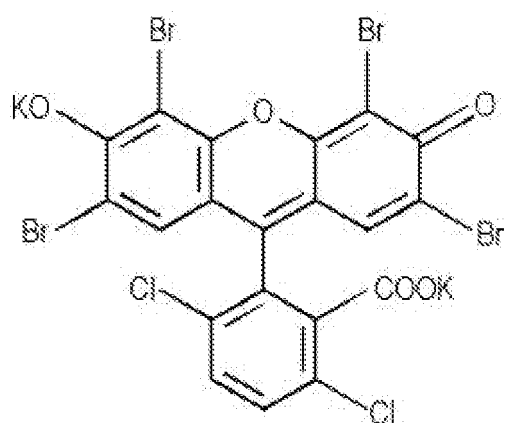
CI45220 (Acid Red 50)

[0091] [Chem.50]



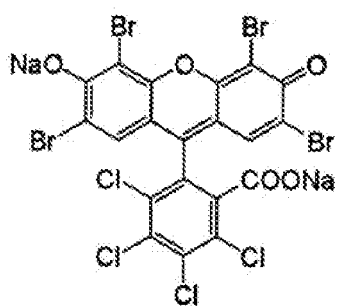
CI45380 (Acid Red 87)

[0092] [Chem.51]



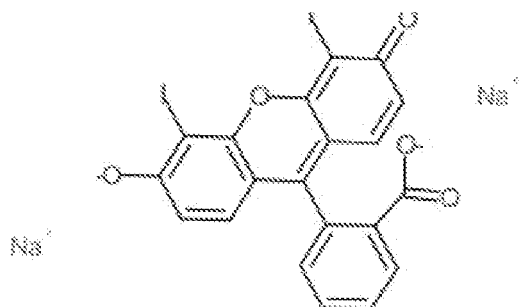
CI45405 (Acid Red 98)

[0093] [Chem.52]



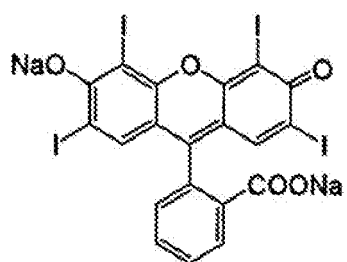
CI45410 (Acid Red 92)

[0094] [Chem.53]



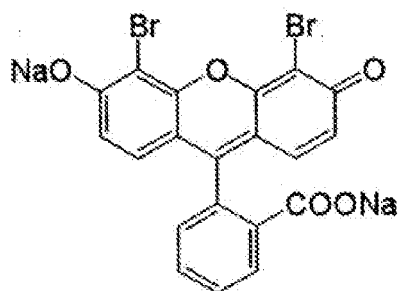
CI45425 (Acid Red 95)

[0095] [Chem.54]



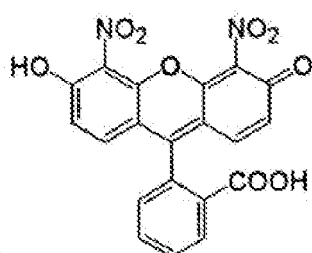
CI45430 (Acid Red 51)

[0096] [Chem.55]



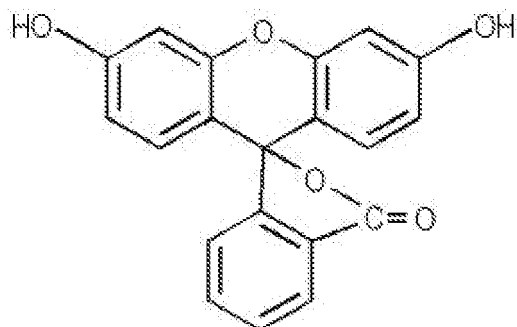
CI45370 (Acid Orange 11)

[0097] [Chem.56]



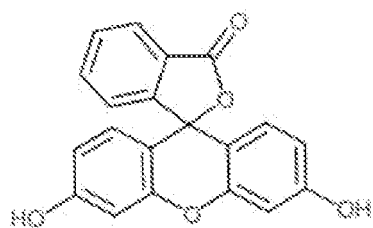
CI45396 (Solvent Orange 16)

[0098] [Chem.57]



CI45350 (Acid Yellow 73)

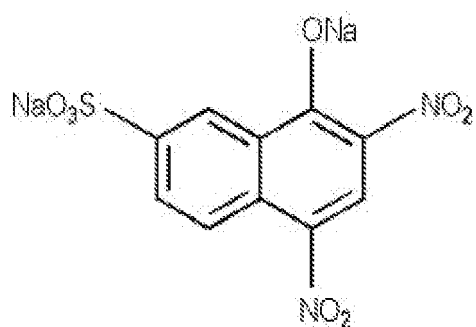
[0099] [Chem.58]



CI45340 (Acid Yellow 73 Fluorescein)

[0100] Enfin, le colorant comprenant au moins un groupe -NO_2 est de préférence celui de formule suivante :

[0101] [Chem.59]

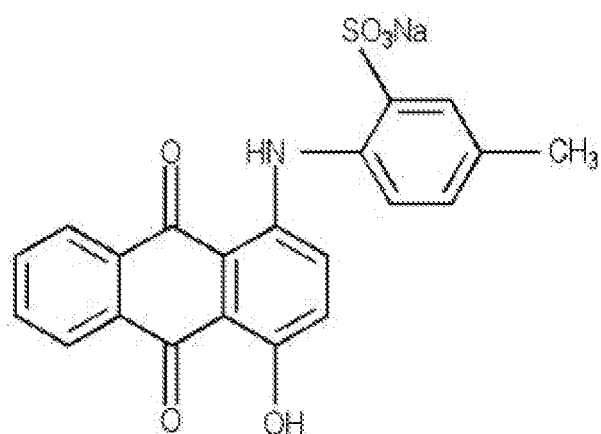


CI10316 (Acid Yellow 1)

[0102] De préférence, le colorant est choisi parmi les colorants présentant un noyau anthraquinone, azoïque, triarylméthane ou xanthène.

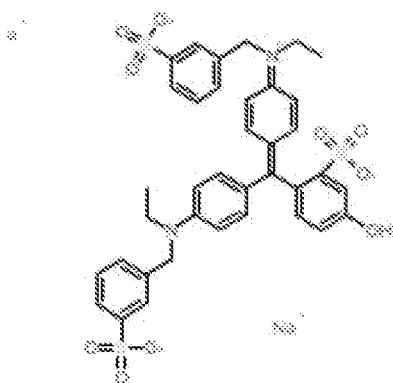
[0103] De préférence, le colorant est choisi parmi :

[0104] [Chem.60]



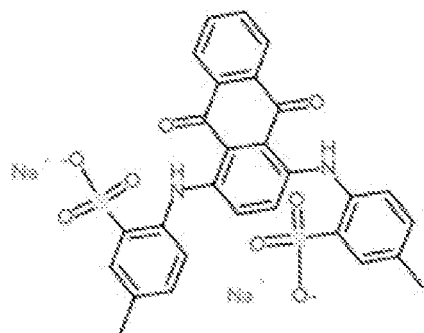
CI60730 (Acid Violet 43)

[0105] [Chem.61]



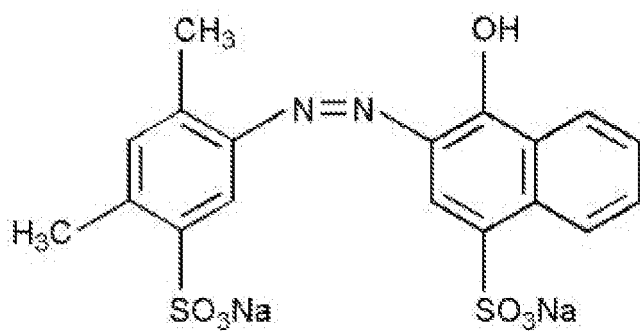
CI42053 (Food Green 3)

[0106] [Chem.62]



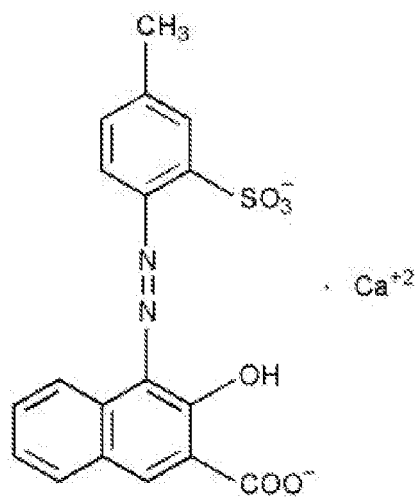
CI 61570 (Acid Green 25)

[0107] [Chem.63]



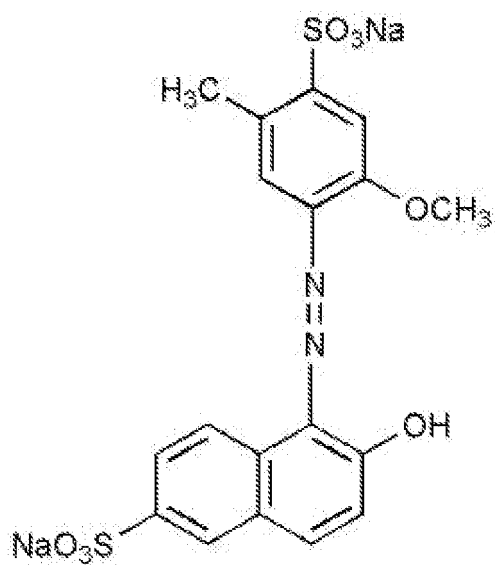
CI 14700 (FD&C Red 4)

[0108] [Chem.64]



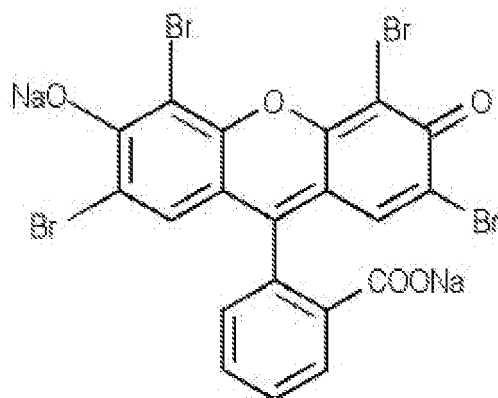
CI 15850 (D&C Red 7)

[0109] [Chem.65]



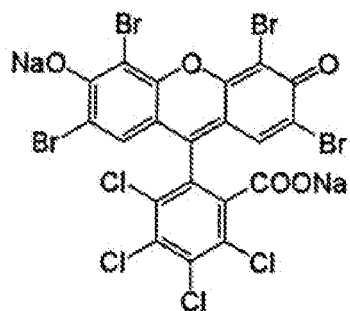
CI16305 (FD&C Red 40)

[0110] [Chem.66]



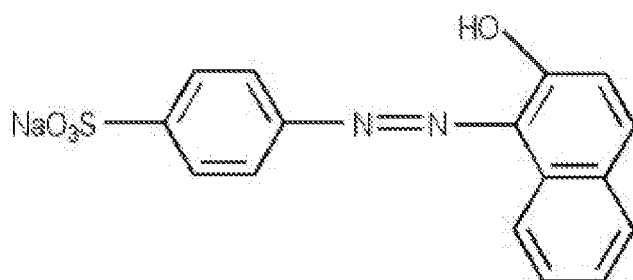
CI45380 (Acid Red 87)

[0111] [Chem.67]



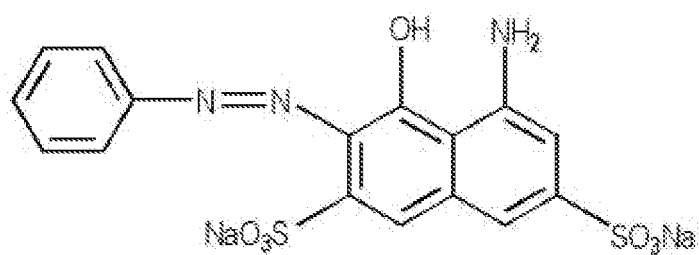
CI45410 (Acid Red 92)

[0112] [Chem.68]



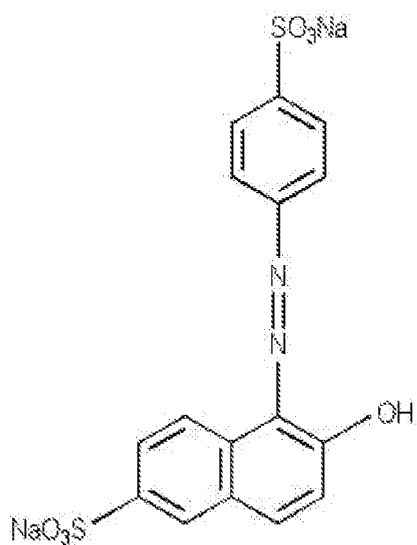
CI15510 (Acid Orange 7)

[0113] [Chem.69]



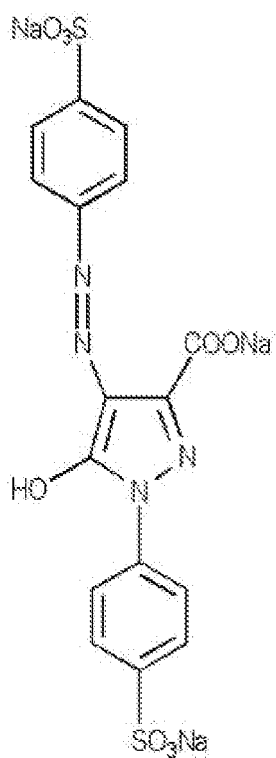
CI17200 (Acid Red 33)

[0114] [Chem.70]



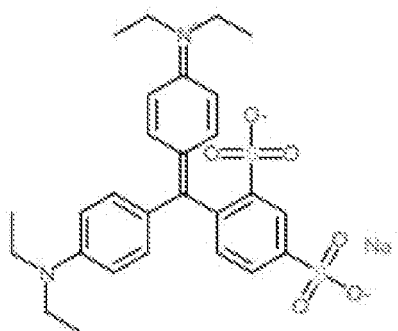
CI15985 (Food Yellow 3)

[0115] [Chem.71]



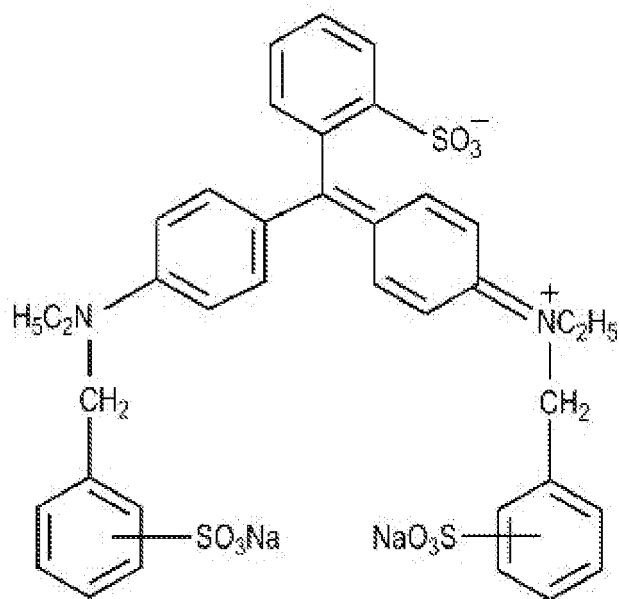
CI19140 (Acid Yellow 23)

[0116] [Chem.72]



CI42045 (Acid Blue 1)

[0117] [Chem.73]



CI42092(Acid Blue 9)

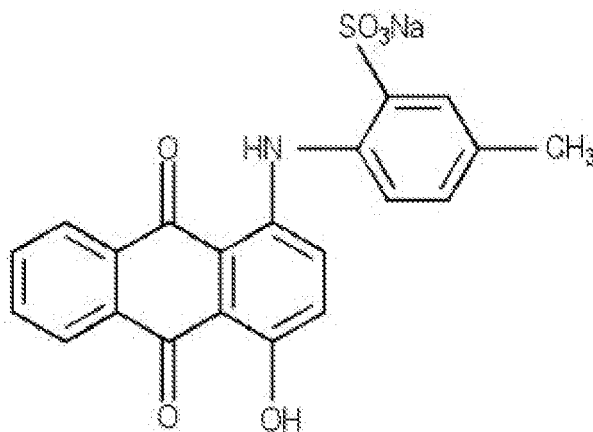
et leurs mélanges.

[0118] De préférence, le colorant est choisi parmi les colorants présentant un noyau anthraquinone, azoïque ou triarylméthane.

[0119] Plus préférentiellement, de tels colorants sont décrits ci-dessus.

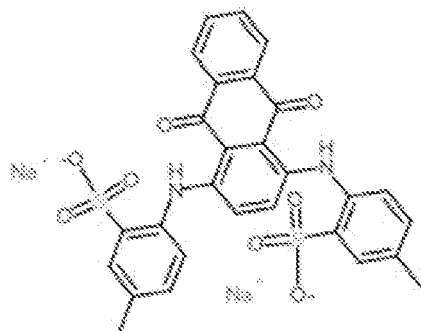
[0120] De préférence, le colorant est choisi parmi :

[0121] [Chem.74]



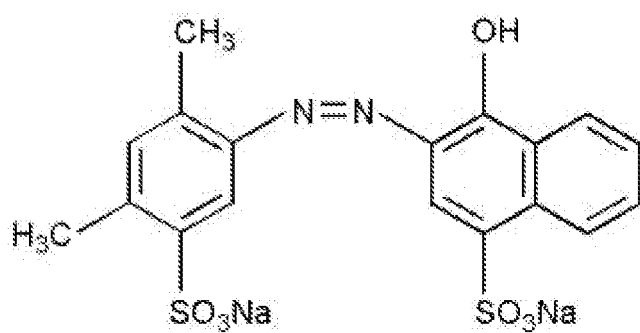
CI60730 (Acid Violet 43)

[0122] [Chem.75]



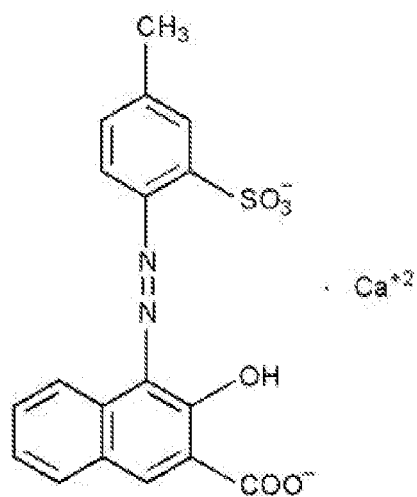
CI 61570 (Acid Green 25)

[0123] [Chem.76]



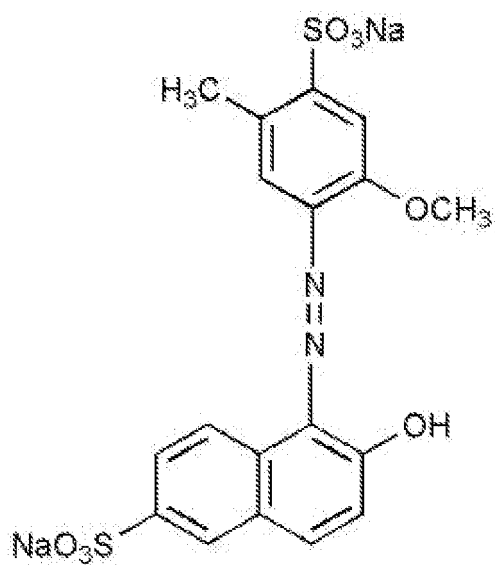
CI 14700 (FD&C Red 4)

[0124] [Chem.77]



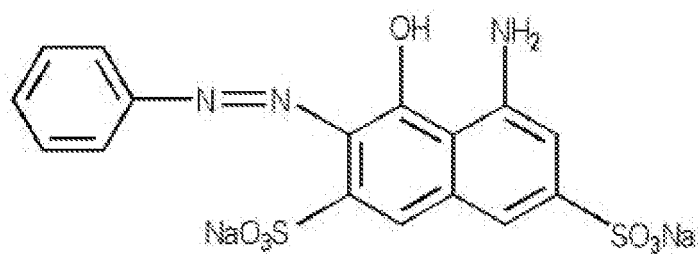
CI 15850 (D&C Red 7)

[0125] [Chem.78]



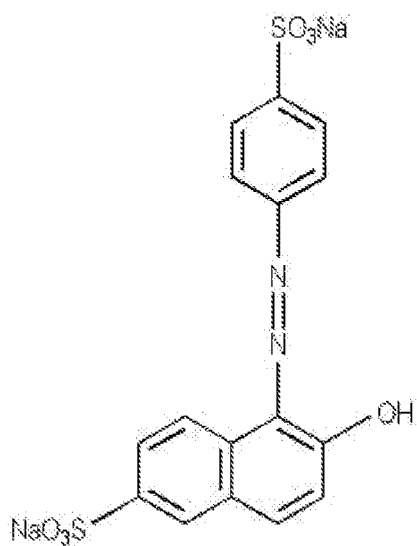
CI16305 (FD&C Red 40)

[0126] [Chem.79]



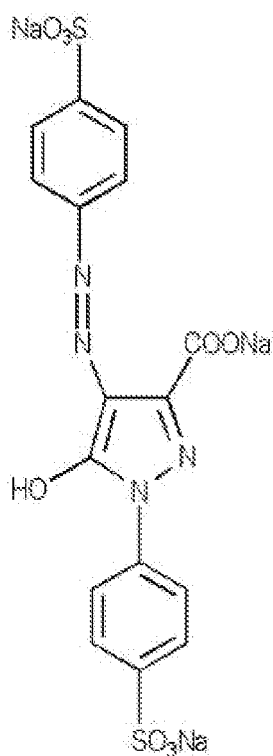
CI17200 (Acid Red 33)

[0127] [Chem.80]



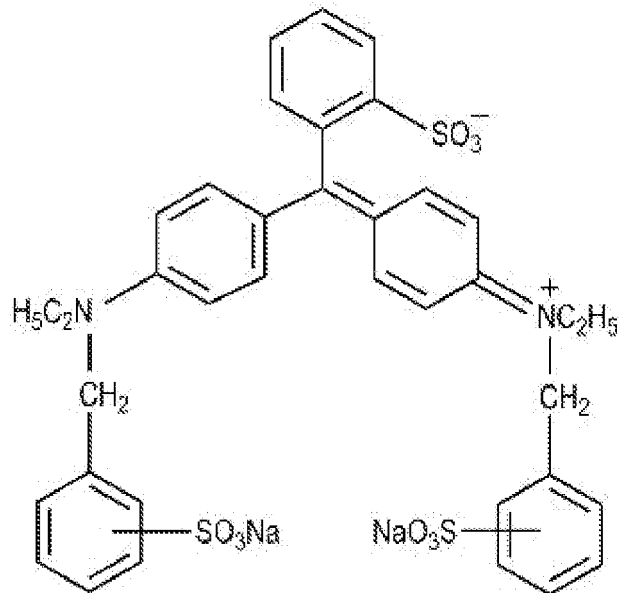
CI15985 (Food Yellow 3)

[0128] [Chem.81]



CI19140 (Acid Yellow 23)

[0129] [Chem.82]



CI42092(Acid Blue 9)

et leurs mélanges.

[0130] Selon une forme particulière de l'invention, on utilisera préférentiellement un ou plusieurs colorants choisis parmi l'acide FC & RED 40 (CI 16035), le ACID RED 33 (CI 17200), le ACID BLUE 1 (CI 42045), le ACID YELLOW 23 (CI 19140), et leurs mélanges.

[0131] Outre les composés décrits ci-dessus, la composition (A) selon l'invention peut également comprendre les différents ingrédients tels que décrits ci-après.

Extrait sec

[0132] La composition (A) selon l'invention comprend avantageusement une teneur en extrait sec inférieure ou égale à 30,0 % et plus préférentiellement inférieure ou égale à 25,0 % par rapport au poids total de la composition (A).

[0133] Au sens de la présente invention, la teneur en extrait sec désigne la teneur en matière non volatile.

[0134] La quantité d'extrait sec (abrégié ES) d'une composition selon l'invention est mesurée au moyen d'un dessiccateur à halogène commercial « HALOGEN MOISTURE ANALYZER HR 73 » de chez Mettler TOLEDO. La mesure se fait sur la base de la perte de poids d'un échantillon séché par chauffage halogène et représente donc le pourcentage de matière résiduelle une fois que l'eau et les matières volatiles se sont évaporées.

[0135] Cette technique est parfaitement décrite dans la documentation de l'appareil fournie par Mettler TOLEDO.

[0136] Le protocole de mesure est le suivant :

[0137] On étale environ 2 g de la composition, ci-après l'échantillon, sur une coupelle métallique que l'on introduit dans le dessiccateur à halogène mentionné ci-dessus. L'échantillon est alors soumis à une température de 105 °C jusqu'à obtenir un poids constant. La Masse Humide de l'échantillon, correspondant à sa masse initiale, et la Masse Sèche de l'échantillon, correspondant à sa masse après chauffage halogène, sont mesurées au moyen d'une balance de précision.

[0138] L'erreur expérimentale liée à la mesure est de l'ordre de plus ou moins 2 %.

[0139] La teneur en Extrait Sec est calculée de la manière suivante :

[0140] [Math.1]

$$Teneur\ en\ Extrait\ Sec\ (exprimée\ en\ \% \ en\ poids) = 100 \times \frac{Masse\ Sèche}{Masse\ Humide}$$

Composition de fixation (B)

[0141] La composition (B) de fixation selon l'invention comprend une phase huileuse continue contenant :

- i) au moins un polymère filmogène hydrophobe différent des copolymères acrylates siliconés ; et
- ii) au moins une huile volatile hydrocarbonée.

Phase huileuse

[0142] Par huile, on entend un composé non aqueux, non miscible à l'eau, liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

- [0143] Par huile hydrocarbonée, on entend une huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène et ne comprenant pas d'atome de silicium.
- [0144] Par huile volatile, on entend toute huile ayant une pression de vapeur supérieure ou égale à 0,13 Pa mesurée à 25°C.

Huile volatile hydrocarbonée

- [0145] L'huile hydrocarbonée de la composition (B) est de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, mieux de 12 à 16 atomes de carbone.
- [0146] Avantageusement, l'huile hydrocarbonée de la composition (B) est apolaire (donc formée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène).
- [0147] L'huile hydrocarbonée volatile peut être choisie parmi :
- les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les isoalcanes en C₈-C₁₆ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls ;
 - les alcanes linéaires en C₁₁-C₁₄, par exemple tels que le n-dodécane (C₁₂) et le n-tétradécane (C₁₄) vendus par Sasol, respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que les mélanges, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C₁₁) et de n-tridécane (C₁₃) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis, et leurs mélanges.
- [0148] Préférentiellement, l'huile hydrocarbonée volatile est l'isododécane.
- [0149] Plus particulièrement, la teneur en huile(s) volatile hydrocarbonée(s) est supérieure à 20 % en poids, de préférence dans une quantité variant de 30 à 70 % en poids et mieux encore dans une quantité variant de 35 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition (B).

Viscosité

- [0150] Une composition (B) selon l'invention est avantageusement crémeuse à température ambiante de 20°C.
- [0151] Elle se caractérise par une viscosité inférieure à 60 Pa.s, voire de préférence inférieure à 45 Pa.s, mesurée à la température ambiante de 20 °C à l'aide d'un Rhéomat RM100®.
- [0152] De préférence, la viscosité des compositions selon l'invention varie de 2,0 à 60,0 Pa.s, voire de préférence de 2,5 à 45,0 Pa.s, mesurée à la température ambiante de 20°C à l'aide d'un Rhéomat RM100®.
- [0153] La composition (B) peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique.
- [0154] De telles compositions sont notamment préparées selon les connaissances générales

de l'homme de l'art.

Polymères filmogènes hydrophobes

[0155] Parmi les polymères filmogènes hydrophobes, on choisira de préférence ceux choisis parmi :

- (i) les résines siliconées
- (ii) les polyamides siliconés
- (iii) des pseudo-blocs
- (iv) les dispersions huileuses ; dont les définitions respectives sont indiquées ci-après.

Résine siliconée

[0156] La composition (B) selon l'invention comprend au moins une résine siliconée.

[0157] De manière plus générale, par le terme résine, on entend un composé dont la structure est tridimensionnelle. On appelle les résines siliconées également des résines de silicone ou « résines de siloxane ». Ainsi, au sens de la présente invention, un polydiméthylsiloxane n'est pas une résine de silicone.

[0158] La nomenclature des résines de silicone (également appelées résines de siloxanes ou résines siliconées) est connue sous le nom de MDTQ, la résine étant décrite en fonction des différentes unités monomériques siloxane qu'elle comprend, chacune des lettres MDTQ caractérisant un type d'unité.

[0159] La lettre M représente l'unité Monofonctionnelle de formule $R_1R_2R_3SiO_{1/2}$, l'atome de silicium étant relié à un seul atome d'oxygène dans le polymère comprenant cette unité.

[0160] La lettre « D » signifie une unité Difonctionnelle $R_1R_2SiO_{2/2}$ dans laquelle l'atome de silicium est relié à deux atomes d'oxygène.

[0161] La lettre T représente une unité Trifonctionnelle $R_1Si_{3/2}$.

[0162] De telles résines sont décrites par exemple dans « Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John et Wiley and Sons, New York, (1989), p. 265-270, et US 2,676,182, US 3,627,851, US 3,772,247, US 5,248,739 ou encore US 5,082,706, US 5,319,040, US 5,302, 685 et US 4,935,484.

[0163] Dans les motifs M, D, T définis précédemment, R, à savoir R_1 , R_2 et R_3 , représente un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe phénylalkyle ou bien encore un groupe hydroxyle.

[0164] Enfin, la lettre Q signifie une unité Tétrafonctionnelle $SiO_{4/2}$ dans laquelle l'atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygènes eux-mêmes liés au reste du polymère.

[0165] Diverses résines siliconées de propriétés différentes peuvent être obtenues à partir de ces différentes unités, les propriétés de ces polymères variant en fonction du type de monomères (ou unités), de la nature et du nombre du radical R, de la longueur de la

chaîne polymérique, du degré de ramification et de la taille des chaînes pendantes.

- [0166] A titre de résines siliconées pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention, on peut utiliser par exemple des résines siliconées de type MQ, de type T ou de type MQT.

Résines MQ :

- [0167] A titre d'exemple de résines siliconées de type MQ, on peut citer les alkylsiloxysilicates de formule $[(R_1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$ (unités MQ) dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80, et tel que le groupement R_1 représente un radical tel que défini précédemment, et de préférence est un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, ou un groupe hydroxyle, de préférence, un groupe méthyle.
- [0168] Comme exemple de résines siliconées MQ de type Trimethylsiloxysilicate on peut citer celles commercialisées sous la référence SR1000® par la société General Electric, sous la référence TMS 803® par la société Wacker, sous la dénomination « KF-7312J® » par la société Shin-Etsu, « DC 749® », « DC 593® » par la société Dow Corning.

Résines T :

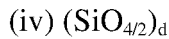
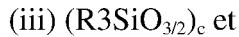
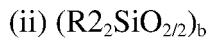
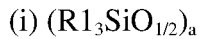
- [0169] A titre d'exemple de résines siliconées de type T, on peut citer les polysilsesquioxanes de formule $(RSiO_{3/2})_x$ (unités T) dans laquelle x est supérieur à 100 et tel que le groupement R est un groupement alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, lesdites polysilsesquioxanes pouvant en outre comprendre des groupes terminaux Si-OH.
- [0170] De préférence, on peut utiliser les résines polyméthylsilésquioxanes dans lesquelles R représente un groupe méthyl, comme par exemple celles commercialisées :
- par la société Wacker sous la référence Resin MK tels que la Belsil PMS MK® : polymère comprenant des unités répétitives $CH_3SiO_{3/2}$ (unités T), pouvant aussi comprendre jusqu'à 1 % en poids d'unités $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ (unités D) et présentant un poids moléculaire moyen d'environ 10000 g/mol, ou
 - par la société SHIN-ETSU sous les références KR-220L® qui sont composées d'unités T de formule $CH_3SiO_{3/2}$ et ont des groupes terminaux Si-OH (silanol), sous la référence KR-242A® qui comprennent 98 % d'unités T et 2 % d'unités diméthyle D et ont des groupes terminaux Si-OH ou encore sous la référence KR-251® comprenant 88 % d'unités T et 12 % d'unités diméthyl D et ont des groupes terminaux Si-OH.

Résines MQT :

- [0171] A titre de résine comprenant des motifs MQT, on connaît notamment celles citées dans le document US 5 110 890.
- [0172] Une forme préférée de résines de type MQT sont les résines MQT-propyl (également appelée MQTPr). De telles résines utilisables dans les compositions selon l'invention sont notamment celles décrites et préparées dans la demande WO 2005/075542, dont le

contenu est incorporé ici par référence.

[0173] La résine MQ-T-propyl comprend de préférence les unités :



avec

R1, R2 et R3 représentant indépendamment un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe phénylalkyle ou bien encore un groupe hydroxyle et de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupement phényle,

a, b, c et d étant des fractions molaires,

a étant compris entre 0,05 et 0,5,

b étant compris entre zéro et 0,3,

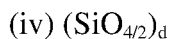
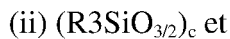
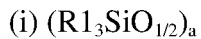
c étant supérieur à zéro,

d étant compris entre 0,05 et 0,6,

$a + b + c + d = 1$,

à condition que plus de 40 % en moles des groupements R3 de la résine siloxane soient des groupements propyle.

[0174] De façon préférée la résine de siloxane comprend les unités :



avec R1 et R3 représentant indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, R1 étant de préférence un groupement méthyle et R3 étant de préférence un groupement propyle,

a étant compris entre 0,05 et 0,5, de préférence entre 0,15 et 0,4,

c étant supérieur à zéro, de préférence entre 0,15 et 0,4,

d étant compris entre 0,05 et 0,6, de préférence entre 0,2 et 0,6, ou encore entre 0,2 et 0,55,

$a + b + c + d = 1$, et a, b, c et d étant des fractions molaires,

à condition que plus de 40 % en moles des groupements R3 de la résine de siloxane soient des groupements propyle.

[0175] Les résines de siloxane utilisables selon l'invention peuvent être obtenues par un procédé comprenant la réaction de

A) une résine MQ comprenant au moins 80 % en moles d'unités $(R1_3SiO_{1/2})_a$ et $(SiO_{4/2})_d$

R1 représentant un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un

groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,
a et d étant supérieurs à zéro,

le rapport a/d étant compris entre 0,5 et 1,5 ; et de

B) une résine de propyle T comprenant au moins 80 % en moles d'unités $(R_3SiO_{3/2})_c$,
R3 représentant un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un
groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,
c étant supérieur à zéro,

à condition qu'au moins 40 % en moles des groupements R3 soient des groupements
propyle,

où le ratio massique A/B est compris entre 95:5 et 15:85, de préférence le ratio
massique A/B est de 30:70.

[0176] Avantageusement, le rapport massique A/B est compris entre 95 :5 et 15 :85. De
préférence, le rapport A/B est inférieur ou égal à 70 :30. Ces rapports préférés se sont
avérés permettre des dépôts confortables.

[0177] De préférence, la composition selon l'invention comprend, à titre de résine siliconée,
au moins une résine de type MQ, plus particulièrement de type Trimethylsiloxysilicate,
telles que celles commercialisées sous la référence SR1000® par la société General
Electric, sous la référence TMS 803® par la société Wacker, sous la dénomination
KF-7312J® par la société Shin-Etsu, DC 749® , DC 593® par la société Dow
Corning.

[0178] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la résine siliconée est
présente dans la composition (B) en une teneur en matière sèche de résine allant de 4 à
35 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 6 %
à 30 % en poids et plus préférentiellement de 8 % à 25 % en poids par rapport au poids
total de la composition (B).

Polyamide siliconé

[0179] La deuxième composition (B) du kit de maquillage selon l'invention comprend au
moins un polyamide siliconé.

[0180] Les polyamides siliconés sont de préférence solides à la température ambiante (25°C)
et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

[0181] Par polymère, on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs
de répétition, de préférence au moins 3 motifs de répétition et mieux encore 10 motifs
de répétition.

[0182] Les polyamides siliconés de la composition de l'invention peuvent être des polymères
du type polyorganosiloxane comme par exemple ceux décrits dans les documents US-
A-5 874 069, US-A-5,919,441, US-A-6,051,216 et US-A-5,981,680. Selon l'invention,
les polymères siliconés peuvent appartenir aux deux familles suivantes :

(1) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes amides, ces deux

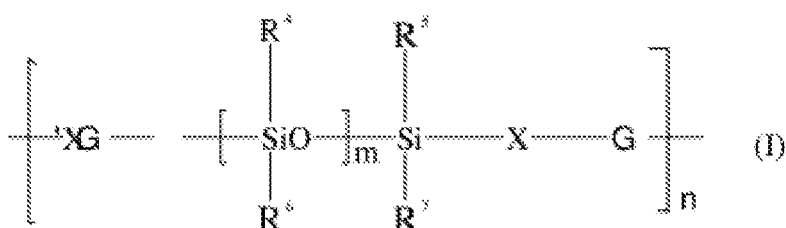
groupes étant situés dans la chaîne du polymère, et/ou

(2) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes amides, ces deux groupes étant situés sur des greffons ou ramifications.

[0183] Selon une première variante, les polymères siliconés sont des polyorganosiloxanes tels que définis ci-dessus et dont les motifs capables d'établir des interactions hydrogènes sont disposés dans la chaîne du polymère.

[0184] Les polymères siliconés peuvent plus particulièrement être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule générale (I) :

[0185] [Chem.83]



dans laquelle : G' représente C(O) quand G représente -C(O)-NH-Y-NH-, et G' représente -NH- quand G représente -NH-C(O)-Y-C(O)-

R⁴, R⁵, R⁶ et R⁷, identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :

les groupes hydrocarbonés, linéaires, ramifiés ou cycliques, en C₁ à C₄₀, saturés ou insaturés, pouvant contenir dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et pouvant être substitués en partie ou totalement par des atomes de fluor,

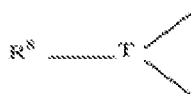
les groupes aryles en C₆ à C₁₀, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C₁ à C₄,

les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote,

les X, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène di-yle, linéaire ou ramifié en C₁ à C₃₀, pouvant contenir dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote,

Y est un groupe divalent alkylène linéaire ou ramifié, arylène, cycloalkylène, alkylarylène ou arylalkylène, saturé ou insaturé, en C₁ à C₅₀, pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme substituant l'un des atomes ou groupes d'atomes suivants : fluor, hydroxy, cycloalkyle en C₃ à C₈, alkyle en C₁ à C₄₀, aryle en C₅ à C₁₀, phényle éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C₁ à C₃, hydroxyalkyle en C₁ à C₃ et amino alkyle en C₁ à C₆, ou Y représente un groupe répondant à la formule (1) :

[0186] [Chem.84]



(1)

dans laquelle

T représente un groupe hydrocarboné trivalent ou tétravalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_3 à C_{24} éventuellement substitué par une chaîne polyorgano-siloxane, et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S, ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et

R^8 représente un groupe alkyle en C_1 à C_{50} , linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane, pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou sulfonamide qui peut être lié ou non à une autre chaîne du polymère,

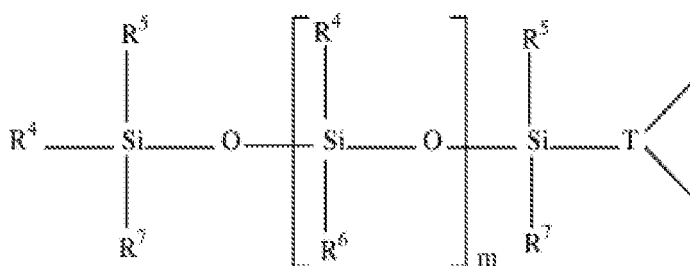
n est un nombre entier allant de 2 à 500, de préférence de 2 à 200, et m est un nombre entier allant de 1 à 1000, de préférence de 1 à 700 et mieux encore de 6 à 200. De façon préférée, m est un nombre entier allant de 50 à 150.

[0187] Selon un mode de réalisation de l'invention, 80 % des R^4 , R^5 , R^6 et R^7 , du polymère sont choisis de préférence parmi les groupes méthyle, éthyle, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle. Selon un autre mode, 80 % des R^4 , R^5 , R^6 et R^7 , du polymère sont des groupes méthyle.

[0188] Selon l'invention, Y peut représenter divers groupes divalents, comportant éventuellement de plus une ou deux valences libres pour établir des liaisons avec d'autres motifs du polymère ou copolymère. De préférence, Y représente un groupe choisi parmi :

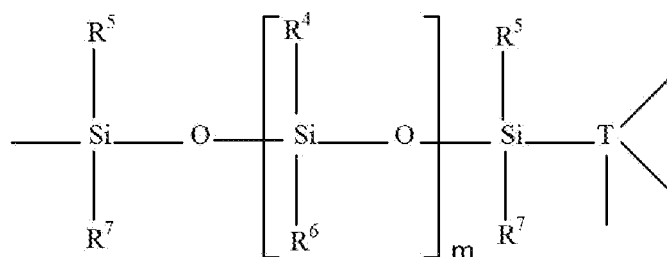
- les groupes alkylène linéaires en C_1 à C_{20} , de préférence en C_1 à C_{10} ,
- les groupes alkylène ramifiés pouvant comporter des cycles et des insaturations non conjuguées, en C_{30} à C_{56} ,
- les groupes cycloalkylène en C_5 - C_6 ,
- les groupes phénylène éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_{40} ,
- les groupes alkylène en C_1 à C_{20} , comportant de 1 à 5 groupes amides,
- les groupes alkylène en C_1 à C_{20} , comportant un ou plusieurs substituants, choisis parmi les groupes hydroxyle, cycloalcane en C_3 à C_8 , hydroxyalkyle en C_1 à C_3 et alkylamines en C_1 à C_6 ,
- les chaînes polyorganosiloxane de formule (2) ou (3) :

[0189] [Chem.85]



(2)

[0190] [Chem.86]

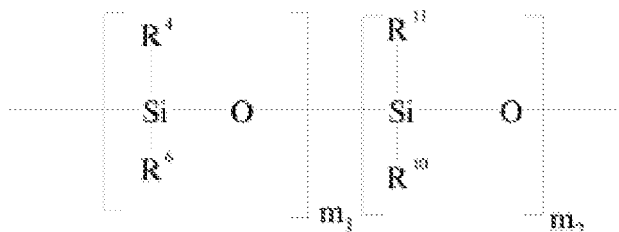


(3)

dans laquelle R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , T et m sont tels que définis ci-dessus.

Selon la seconde variante, les polyorganosiloxanes peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule (II) :

[0191] [Chem.87]



(II)

(II)

dans laquelle

R^4 et R^6 , identiques ou différents, sont tels que définis ci-dessus pour la formule (I),

R^{10} représente un groupe tel que défini ci-dessus pour R^4 et R^6 , ou représente le groupe de formule $-X-G-R^{12}$ dans laquelle X et G sont tels que définis ci-dessus pour la formule (I) et R^{12} représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C_1 à C_{50} comportant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S et N, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor et/ou un ou plusieurs groupes hydroxyle, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_4 ,

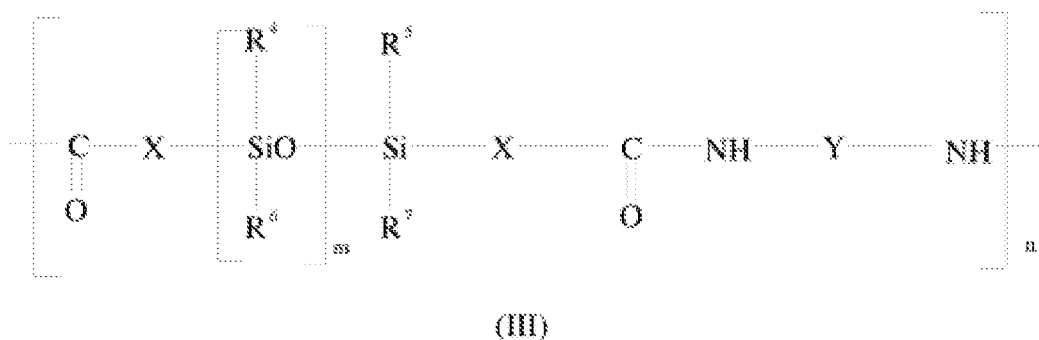
R^{11} représente le groupe de formule $-X-G-R^{12}$ dans laquelle X, G et R^{12} sont tels que définis ci-dessus,

m_1 est un nombre entier allant de 1 à 998, et

m_2 est un nombre entier allant de 2 à 500.

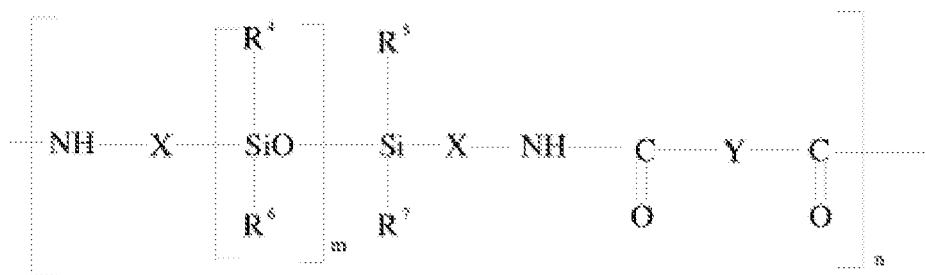
- [0192] Selon un mode particulier de l'invention, le polyamide siliconé, peut être un homopolymère, c'est-à-dire un polymère comportant plusieurs motifs identiques, en particulier des motifs de formule (I) ou de formule (II).
- [0193] Selon un autre mode particulier de l'invention, on peut aussi utiliser un polyamide siliconé constitué par un copolymère comportant plusieurs motifs de formule (I) différents, c'est-à-dire un polymère dans lequel l'un au moins des R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, G, Y, m et n est différent dans l'un des motifs. Le copolymère peut être aussi formé de plusieurs motifs de formule (II), dans lequel l'un au moins des R^4 , R^6 , R^{10} , R^{11} , m_1 et m_2 est différent dans l'un au moins des motifs.
- [0194] On peut encore utiliser un polymère comportant au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (II), les motifs de formule (I) et les motifs de formule (II) pouvant être identiques ou différents les uns des autres.
- [0195] Selon une variante de l'invention, on peut encore utiliser un polymère comprenant de plus au moins un motif hydrocarboné comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons.
- [0196] Ces copolymères peuvent être des polymères blocs, des polymères séquencés ou des polymères greffés.
- [0197] Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les groupes capables d'établir des interactions hydrogènes sont des groupes amides de formule $-C(O)NH-$ et $-HN-C(O)-$.
- [0198] Dans ce cas, l'agent filmogène peut-être un polymère comprenant au moins un motif de formule (III) ou (IV) :

[0199] [Chem.88]



ou

[0200] [Chem.89]



(IV)

dans lesquelles R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, Y, m et n sont tels que définis ci-dessus.

[0201] Dans ces polyamides de formule (III) ou (IV), m va de 1 à 700, en particulier de 15 à 500 et notamment de 50 à 200 et n va particulier de 1 à 500, de préférence de 1 à 100 et mieux encore de 4 à 25 ; et

X est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 30 atomes de carbone, en particulier 1 à 20 atomes de carbone, notamment de 5 à 15 atomes de carbone et plus particulièrement de 10 atomes de carbone, et

[0202] Y est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ou pouvant comporter des cycles et/ou des insaturations, ayant de 1 à 40 atomes de carbone, en particulier de 1 à 20 atomes de carbone, et mieux encore de 2 à 6 atomes de carbone, en particulier de 6 atomes de carbone.

[0203] Dans les formules (III) et (IV), le groupe alkylène représentant X ou Y peut éventuellement contenir dans sa partie alkylène au moins l'un des éléments suivants :

1 à 5 groupes amides, urée, uréthane, ou carbamate,

un groupe cycloalkyle en C_5 ou C_6 , et

[0204] un groupe phénylène éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyles identiques ou différents en C_1 à C_3 .

[0205] Dans les formules (III) et (IV), les groupes alkylènes peuvent aussi être substitués par au moins un élément choisi dans le groupe constitué de :

un groupe hydroxy,

un groupe cycloalkyle en C_3 à C_8 ,

un à trois groupes alkyles en C_1 à C_{40} ,

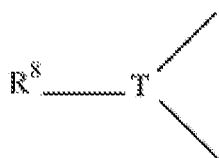
un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes alkyles en C_1 à C_3 ,

un groupe hydroxyalkyle en C_1 à C_3 , et

[0206] un groupe aminoalkyle en C_1 à C_6 .

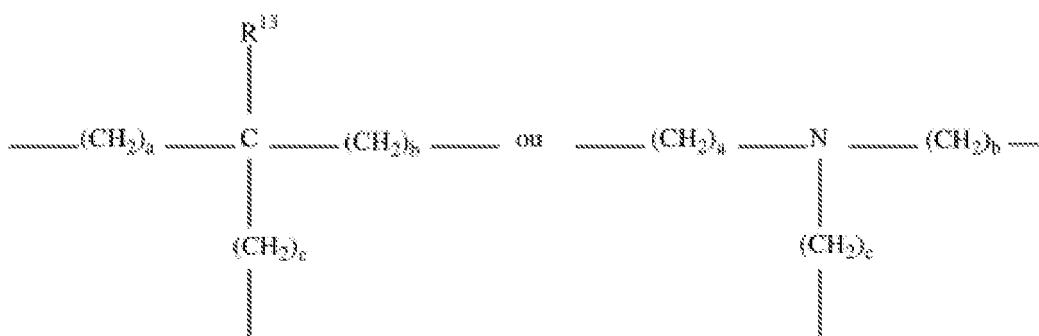
[0207] Dans ces formules (III) et (IV), Y peut aussi représenter :

[0208] [Chem.90]



où R^8 représente une chaîne polyorganosiloxane, et T représente un groupe de formule :

[0209] [Chem.91]



dans lesquelles a, b et c sont indépendamment des nombres entiers allant de 1 à 10, et R^{13} est un atome d'hydrogène ou un groupe tel que ceux définis pour R^4 , R^5 , R^6 et R^7 .

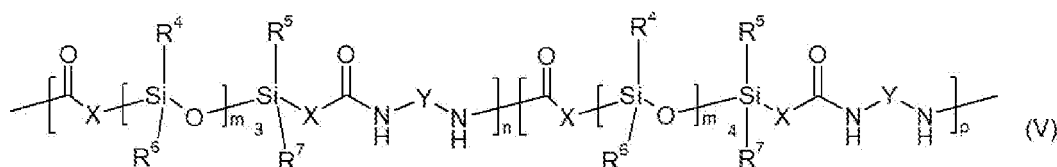
[0210] Dans les formules (III) et (IV), R^4 , R^5 , R^6 et R^7 représentent de préférence, indépendamment, un groupe alkyle en C_1 à C_{40} , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$ ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle.

[0211] Selon un mode de réalisation préféré, le polyamide siliconé comprend au moins un motif de formule (III) et/ou (IV).

[0212] Comme on l'a vu précédemment, le polymère peut comprendre des motifs de formule (III) ou (IV) identiques ou différents.

[0213] Ainsi, le polymère peut être un polyamide contenant plusieurs motifs de formule (III) ou (IV) de longueurs différentes, soit un polyamide répondant à la formule (V) :

[0214] [Chem.92]

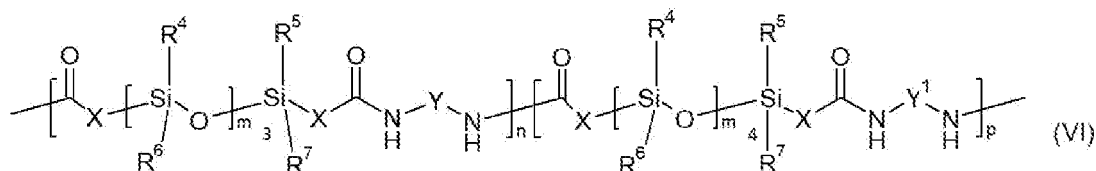


dans laquelle X, Y, n, R^4 à R^7 ont les significations données ci-dessus, m_3 et m_4 qui sont différents, sont choisis dans la gamme allant de 1 à 1000, et p est un nombre entier allant de 2 à 300.

[0215] Dans cette formule, les motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné. Dans ce copolymère, les

motifs peuvent être non seulement de longueurs différentes mais aussi de structures chimiques différentes, par exemple ayant des Y différents. Dans ce cas, le polymère peut répondre à la formule (VI) :

[0216] [Chem.93]



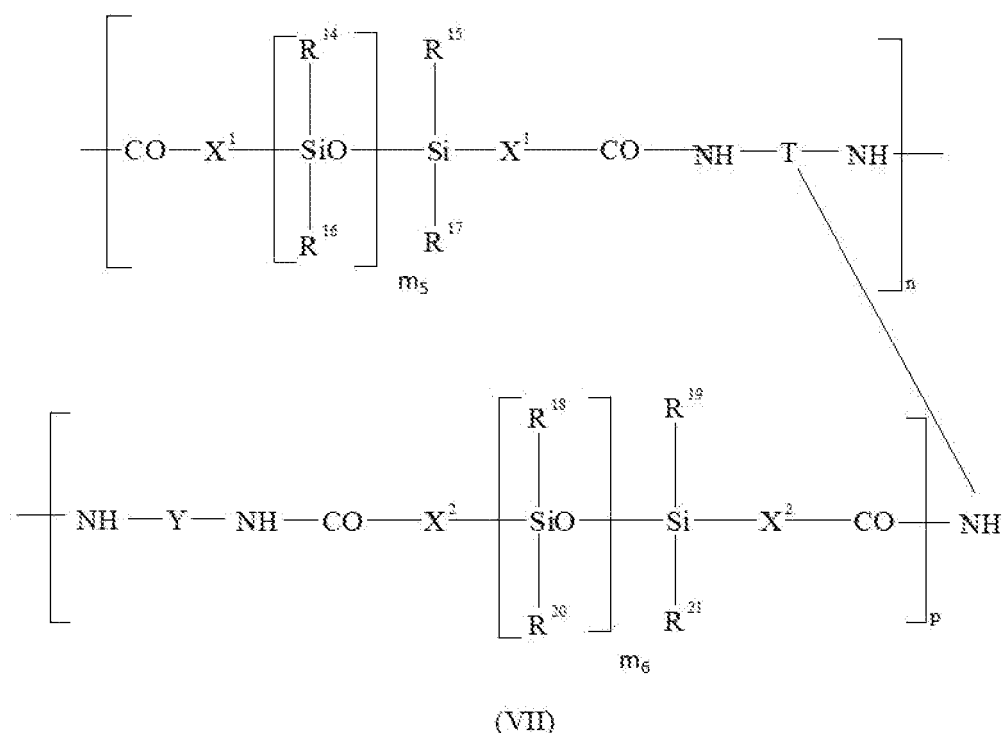
dans laquelle R⁴ à R⁷, X, Y, m₃, m₄, n et p ont les significations données ci-dessus et Y₁ est différent de Y mais choisi parmi les groupes définis pour Y.

[0217] Comme précédemment, les différents motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné.

[0218] Dans ce premier mode de réalisation de l'invention, l'agent filmogène peut-être aussi constitué par un copolymère greffé. Ainsi, le polyamide à unités silicone peut être greffé et éventuellement réticulé par des chaînes silicones à groupes amides. De tels polymères peuvent être synthétisés avec des amines trifonctionnelles.

[0219] Dans ce cas, le polymère peut comprendre au moins un motif de formule (VII) :

[0220] [Chem.94]

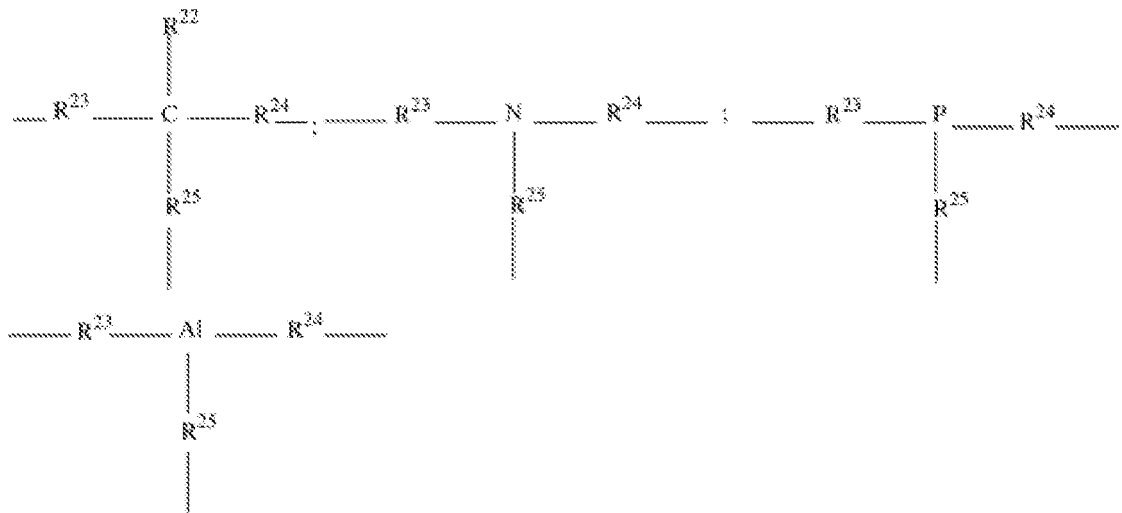


dans laquelle X¹ et X² qui sont identiques ou différents, ont la signification donnée pour X dans la formule (I), n'est tel que défini dans la formule (I), Y et T sont tels que définis dans la formule (I), R¹⁴ à R²¹ sont des groupes choisis dans le même groupe que

les R^4 à R^7 , m_5 et m_6 sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant de 2 à 500.

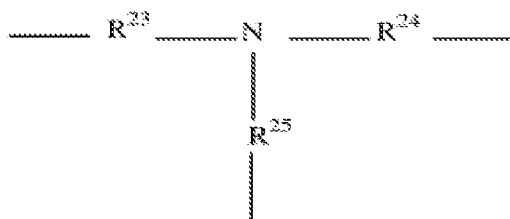
- [0221] Dans la formule (VII), on préfère que :
 p soit va de 1 à 25, mieux encore de 1 à 7,
 R^{14} à R^{21} soient des groupes méthyle,
 T réponde à l'une des formules suivantes :

[0222] [Chem.95]



dans lesquelles R^{22} est un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi les groupes définis pour R^4 à R^7 , et R^{23} , R^{24} et R^{25} sont indépendamment des groupes alkylène, linéaires ou ramifiés, de préférence encore, à la formule :

[0223] [Chem.96]



en particulier avec R^{23} , R^{24} et R^{25} représentant $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,
 m_1 et m_2 vont de 15 à 500, et mieux encore de 15 à 45,
 X^1 et X^2 représentent $-(\text{CH}_2)_{10}-$, et
 Y représente $-\text{CH}_2-$.

- [0224] Ces polyamides à motif silicone greffé de formule (VII) peuvent être copolymérisés avec des polyamides-silicones de formule (II) pour former des copolymères blocs, des copolymères alternés ou des copolymères aléatoires. Le pourcentage en poids de motifs silicone greffé (VII) dans le copolymère peut aller de 0,5 à 30 % en poids.

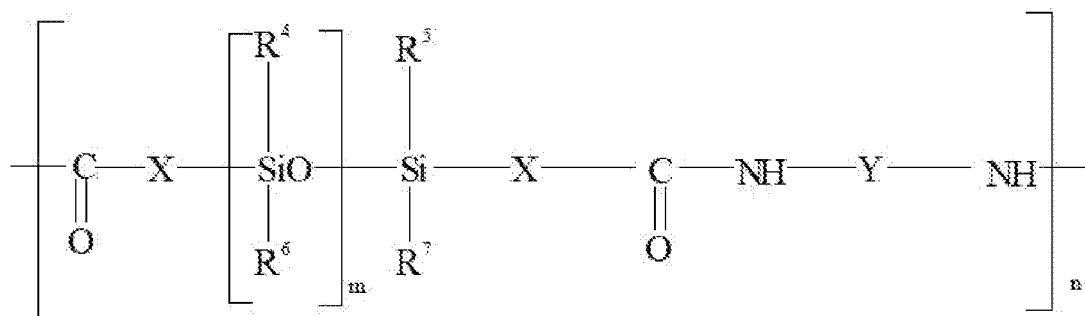
- [0225] Selon l'invention, comme on l'a vu précédemment, les unités siloxanes peuvent être dans la chaîne principale ou squelette du polymère, mais elles peuvent également être

présentes dans des chaînes greffées ou pendantes. Dans la chaîne principale, les unités siloxanes peuvent être sous forme de segments comme décrits ci-dessus. Dans les chaînes pendantes ou greffées, les unités siloxanes peuvent apparaître individuellement ou en segments.

[0226] Selon une variante de réalisation de l'invention, on peut utiliser un copolymère de polyamide silicone et de polyamide hydrocarboné, soit un copolymère comportant des motifs de formule (III) ou (IV) et des motifs polyamide hydrocarboné. Dans ce cas, les motifs polyamide-silicone peuvent être disposés aux extrémités du polyamide hydrocarboné.

[0227] Selon un mode de réalisation préféré, le polyamide siliconé comprend des motifs de formule (III).

[0228] [Chem.97]



(III)

dans laquelle R⁴, R⁵, R⁶ et R⁷ représentent indépendamment, un groupe alkyle en C₁ à C₄₀, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇ ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle, et m va de 1 à 700, en particulier de 15 à 500 et notamment de 50 à 200 et n va particulier de 1 à 500, de préférence de 1 à 100 et mieux encore de 4 à 25.

[0229] De façon préférée, selon ce mode de réalisation, les groupes R⁴, R⁵, R⁶ et R⁷ représentent des groupes méthyle, un de X et Y représente un groupe alkylène de 6 atomes de carbone et l'autre un groupe alkylène de 11 atomes de carbones, n représentant le degré de polymérisation (DP) du polymère.

[0230] A titre d'exemple de tels polyamides siliconés, on peut citer les composés commercialisés par la société Dow Corning sous le nom DC 2-8179 GELLANT® (DP 100) et DC 2-8178 GELLANT® (DP 15) dont le nom INCI est NYLON-611/DIMETHICONE COPOLYMER.

[0231] Avantagusement, la composition selon l'invention comprend au moins un polymère bloc polydiméthylsiloxane de formule générale (I) possédant un indice m de valeur environ 100.

- [0232] L'indice m correspond au degré de polymérisation de la partie siliconée du polymère.
- [0233] De préférence encore, la composition selon l'invention comprend au moins un polymère comprenant au moins un motif de formule (III) où m va de 50 à 200, en particulier de 75 à 150, et de préférence de l'ordre de 100.
- [0234] A titre d'exemple de polymère siliconé utilisable, on peut citer un des polyamides siliconés, obtenus conformément aux exemples 1 à 3 du document US-A-5 981 680.
- [0235] Selon un mode préféré, on utilise un polymère silicone polyamide de nom INCI : NYLON-611/DIMETHICONE COPOLYMER commercialisé par la société Dow Corning sous le nom DC 2-8179 GELLANT® (DP 100).
- [0236] Les polymères et/ou copolymères utilisés dans la composition de l'invention ont avantageusement une température de transition de l'état solide à l'état liquide allant de 45 à 190 °C. De préférence, ils présentent une température de transition de l'état solide à l'état liquide allant de 70 à 130 °C et mieux de 80 à 105 °C.
- [0237] La teneur en polyamide siliconé, exprimée en matière active, varie, de préférence, de 5 à 30% en poids, plus préférentiellement de 8 à 25 % en poids, plus particulièrement de 10 à 25 % en poids par rapport au poids de la composition (B).
- [0238] Selon une forme particulière de l'invention, la composition (B) selon l'invention peut comprendre au moins un mélange d'un polyamide siliconé tel que décrit précédemment en association avec une résine siliconée telle que définie précédemment.
- [0239] De façon préférentielle, ledit mélange est constitué par un polyamide siliconé de nom INCI : NYLON-611/DIMETHICONE POLYMER avec une résine siliconée MQ de nom INCI Trimethoxysiloxysilicate.
- [0240] Selon une forme particulière de l'invention, le mélange polyamide siliconé /résine siliconée est présent dans la composition (B) dans un ratio massique polyamide siliconé sur résine siliconée allant de 0,3 à 0,7 et plus préférentiellement de 0,4 à 0,6. Selon une forme particulière de l'invention, le mélange polyamide siliconé et résine siliconée est présent dans la composition (B) dans une teneur allant de 8 à 50 % en poids de préférence, de 10 à 45% en poids et plus préférentiellement de 12 à 40 % en poids par rapport au poids de la composition (B).

Pseudo-blocs

- [0241] Selon un mode de réalisation, la composition (B) selon l'invention peut comprendre au moins un copolymère éthylénique séquencé (également appelé polymère éthylénique séquencé), contenant au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 40°C et étant issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs premiers monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères à une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, et au moins une deuxième séquence ayant une température de

transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C et étant issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs deuxièmes monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères à une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, ladite première séquence et ladite deuxième séquence étant reliées entre elles par un segment intermédiaire statistique comprenant au moins un desdits premiers monomères constitutifs de la première séquence et au moins un desdits deuxièmes monomères constitutifs de la deuxième séquence, et ledit copolymère séquencé ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.

- [0242] Le polymère séquencé utilisé selon l'invention comprend ainsi au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence.
- [0243] Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.
- [0244] Par polymère "séquencé", on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences distinctes, de préférence au moins 3 séquences distinctes.
- [0245] Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.
- [0246] Le polymère éthylénique séquencé utilisé selon l'invention est préparé exclusivement à partir de monomères monofonctionnels.
- [0247] Cela signifie que le polymère éthylénique séquencé utilisé selon la présente invention ne contient pas de monomères multifonctionnels, qui permettent de casser la linéarité d'un polymère afin d'obtenir un polymère branché ou voire réticulé, en fonction du taux de monomère multifonctionnel. Le polymère utilisé selon l'invention ne contient pas non plus de macromonomères (par « macromonomère » on entend un monomère monofonctionnel ayant un groupe pendant de nature polymérique, et ayant de préférence une masse moléculaire supérieure à 500 g/mol, ou bien un polymère comportant sur une seule de ses extrémités un groupe terminal polymérisable (ou à insaturation éthylénique)), qui sont utilisés à la préparation d'un polymère greffé.
- [0248] On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes "première" et "deuxième" séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.
- [0249] La première séquence et la deuxième séquence du polymère utilisé dans l'invention peuvent être avantageusement incompatibles l'une avec l'autre.
- [0250] Par "séquences incompatibles l'une avec l'autre", on entend que le mélange formé par un polymère correspondant à la première séquence et par un polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le solvant de polymérisation, majoritaire en poids, du polymère séquencé, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10^5 Pa), pour une teneur du mélange desdits polymères supérieure ou égale à 5 % en poids, par rapport au poids total du mélange desdits polymères et dudit solvant de polymérisation, étant entendu que :

- i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10, et que
- ii) chacun des polymères correspondant aux première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé +/- 15%.

- [0251] Dans le cas d'un mélange de solvants de polymérisation, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs solvants présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.
- [0252] Bien entendu, dans le cas d'une polymérisation réalisée dans un solvant unique, ce dernier est le solvant majoritaire.
- [0253] Le polymère séquencé selon l'invention comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence. Le segment intermédiaire (également appelé séquence intermédiaire) a une température de transition vitreuse Tg comprise entre les températures de transition vitreuse des premières et deuxièmes séquences.
- [0254] Le segment intermédiaire est une séquence comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère permet de "compatibiliser" ces séquences.
- [0255] Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.
- [0256] De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.
- [0257] Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux à 95% et encore mieux à 100%.
- [0258] Le polymère séquencé selon l'invention est avantageusement un polymère éthylénique séquencé filmogène.
- [0259] Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.
- [0260] Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un dépôt continu sur un support, notamment sur les matières kératiniques.
- [0261] De façon préférentielle, le polymère selon l'invention ne comprend pas d'atomes de silicium dans son squelette. Par "squelette", on entend la chaîne principale du polymère, par opposition aux chaînes latérales pendantes.
- [0262] De préférence, le polymère selon l'invention n'est pas hydrosoluble, c'est à dire que le polymère n'est pas soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools in-

férieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).

[0263] De préférence, le polymère selon l'invention n'est pas un élastomère.

[0264] Par "polymère non élastomère", on entend un polymère qui, lorsqu'il est soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

[0265] L'indice de polydispersité du polymère de l'invention est supérieur à 2.

[0266] Avantagement, le polymère séquencé utilisé dans les compositions selon l'invention a un indice de polydispersité I supérieur à 2, par exemple allant de 2 à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, allant de 2,8 à 6.

[0267] L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids Mw sur la masse moyenne en nombre Mn.

[0268] On détermine les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

[0269] La masse moyenne en poids (Mw) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 300 000 g/mol, elle va par exemple de 35 000 à 200 000 g/mol, et mieux de 45 000 à 150 000 g/mol.

[0270] La masse moyenne en nombre (Mn) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 70 000 g/mol, elle va par exemple de 10 000 à 60 000 g/mol, et mieux de 12 000 à 50 000 g/mol.

[0271] De préférence, l'indice de polydispersité du polymère selon l'invention est supérieur à 2, par exemple allant de 2 à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, allant de 2,8 à 6.

Première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C

[0272] La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C a par exemple une Tg allant de 40 à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C.

[0273] Les températures de transition vitreuse indiquées des première et deuxième séquences peuvent être des Tg théoriques déterminées à partir des Tg théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 3rd ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

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

[0274] ω_i étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et T_{g_i} étant

la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i.

[0275] Sauf indication contraire, les Tg indiquées pour les première et deuxième séquences dans la présente demande sont des Tg théoriques.

[0276] L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 10°C, de préférence supérieur à 20°C, et mieux supérieur à 30°C.

[0277] La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

[0278] La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être issue en totalité ou en partie d'un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères à une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C. Cette séquence peut également être appelée « séquence rigide ».

[0279] Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse supérieures ou égales à 40°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 40°C).

[0280] Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie d'un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg supérieures ou égales à 40°C, par exemple une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, et
- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg inférieures à 40°C, choisis parmi les monomères ayant une Tg comprise entre 20°C à 40°C et/ou les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C à, tels que décrits plus loin.

[0281] Les premiers monomères dont les homopolymères ont une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, appelés aussi monomères principaux :

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$
dans laquelle R₁ représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R₁ représente un groupe cycloalkyle C₄ à C₁₂, de préférence un cy-

cloalkyle C₈ à C₁₂, tel que le méthacrylate d'isobornyle,

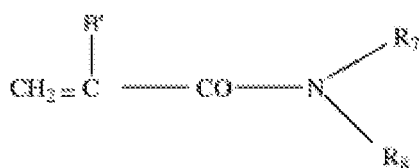
- les acrylates de formule CH₂ = CH-COOR₂

dans laquelle R₂ représente un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂ tel qu'un groupe isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :

[0282]

[Chem 98]



où R₇ et R₈ identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R₇ représente H et R₈ représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl,

et R' désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- et leurs mélanges.

[0283] La première séquence est avantageusement obtenue à partir d'au moins un monomère acrylate de formule CH₂ = CH-COOR₂ et d'au moins un monomère méthacrylate de formule CH₂ = C(CH₃)-COOR₂ dans laquelle R₂ représente un groupe cycloalkyle C₄ à C₁₂, de préférence un cycloalkyle C₈ à C₁₂, tel que l'isobornyle. Les monomères et leurs proportions sont de préférence choisis de telle sorte que la température de transition vitreuse de la première séquence est supérieure ou égale à 40°C.

[0284] Selon un mode de mise en œuvre, la première séquence est obtenue à partir :

i) d'au moins un monomère acrylate de formule CH₂ = CH-COOR₂ dans laquelle R₂ représente un groupe cycloalkyle C₄ à C₁₂, de préférence un groupe cycloalkyle en C₈ à C₁₂, tel que l'isobornyle,

ii) et d'au moins un monomère méthacrylate de formule CH₂ = C(CH₃)-COOR'₂ dans laquelle R'₂ représente un groupe cycloalkyle C₄ à C₁₂, de préférence un groupe cycloalkyle en C₈ à C₁₂, tel que l'isobornyle.

[0285] Selon un mode de mise en œuvre, la première séquence est obtenue à partir d'au moins un monomère acrylate de formule CH₂ = CH-COOR₂ dans laquelle R₂ re-

présente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12} , tel que l'isobornyle, et d'au moins un monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)-COOR'_2$ dans laquelle R'_2 représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12} , tel que l'isobornyle.

- [0286] De façon préférée, R_2 et R'_2 représentent indépendamment ou simultanément un groupe isobornyle.
- [0287] De façon préférée, le copolymère séquencé comprend de 50 à 80 % en poids de méthacrylate/acrylate d'isobornyle, de 10 à 30 % en poids d'acrylate d'isobutyle et de 2 à 10 % en poids d'acide acrylique.
- [0288] La première séquence peut être obtenue exclusivement à partir dudit monomère acrylate et dudit monomère méthacrylate.
- [0289] Le monomère acrylate et le monomère méthacrylate sont de préférence dans des proportions massiques comprises entre 30:70 et 70:30, de préférence entre 40:60 et 60:40, notamment de l'ordre de 50:50.
- [0290] La proportion de la première séquence va avantageusement de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 60 à 80%.
- [0291] Selon un mode de mise en œuvre, la première séquence est obtenue par polymérisation du méthacrylate d'isobornyle et de l'acrylate d'isobornyle.

Deuxième séquence de température de transition vitreuse inférieure à 20°C.

- [0292] La deuxième séquence a avantageusement une température de transition vitreuse T_g inférieure ou égale à 20°C a par exemple une T_g allant de -100°C à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de - 100 °C à 10°C, notamment allant de -30°C à 10°C.
- [0293] La deuxième séquence est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs deuxièmes monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.
- [0294] Cette séquence peut également être appelée « séquence souple ».
- [0295] Le monomère ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C (appelé deuxième monomère) est, de préférence, choisi parmi les monomères suivants:
 - les acrylates de formule $CH_2 = CHCOOR_3$,
 R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertio-butyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,
 - les méthacrylates de formule $CH_2 = C(CH_3)-COOR_4$,
 R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;
 - les esters de vinyle de formule $R_5-CO-O-CH = CH_2$

où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en C_4 à C_{12} ,
- les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- et leurs mélanges.

[0296] Les monomères ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C préférés sont l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle ou leurs mélanges en toutes proportions.

[0297] Chacune des première et deuxième séquences peut contenir, en proportion minoritaire, au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.

[0298] Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

[0299] Chacune des première et/ou deuxième séquence, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères appelés monomères additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.

[0300] La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

[0301] Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$

dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,

R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$,

R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10} représente un alkyle en C_1 à C_{12} -O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du

motif oxyéthylène de 5 à 10 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_8 représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 10 motifs d'oxyde d'éthylène.

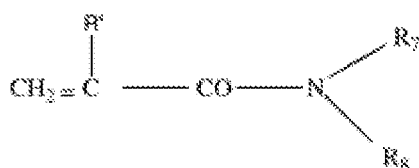
[0302] En particulier, la première séquence peut comprendre à titre de monomère additionnel :

- de l'acide (méth)acrylique, de préférence de l'acide acrylique,
- de l'acrylate de tertiobutyle
- les méthacrylates de formule $CH_2 = C(CH_3)-COOR_1$

dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle,

- les (méth)acrylamides de formule :

[0303] [Chem 99]



où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl,

et R' désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide , et leurs mélanges.

[0304] Le monomère additionnel peut représenter 0,5 à 30% en poids du poids du polymère. Selon un mode de mise en œuvre, le polymère de l'invention ne contient pas de monomère additionnel.

[0305] De préférence, le polymère de l'invention comprend au moins des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle dans la première séquence et des monomères acrylate d'isobutyle et acide acrylique dans la deuxième séquence.

[0306] De préférence, le polymère comprend au moins des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion équivalente en poids dans la première séquence et des monomères acrylate d'isobutyle et acide acrylique dans la deuxième

séquence.

- [0307] De préférence, le polymère comprend au moins des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion équivalente en poids dans la première séquence, et des monomères acrylate d'isobutyle et acide acrylique dans la deuxième séquence, la première séquence représentant 70% en poids du polymère.
- [0308] De préférence, le polymère comprend au moins des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion équivalente en poids dans la première séquence, et des monomères acrylate d'isobutyle et acide acrylique dans la deuxième séquence. De façon préférée, la séquence de Tg supérieure à 40°C représentant 70% en poids du polymère, et l'acide acrylique représentant 5% en poids du polymère.
- [0309] Selon un mode de réalisation, la première séquence ne comprend pas de monomère additionnel.
- [0310] Selon un mode de réalisation préféré, la deuxième séquence comprend de l'acide acrylique à titre de monomère additionnel. En particulier, la deuxième séquence est avantageusement obtenue à partir d'un monomère acide acrylique et d'au moins un autre monomère ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C.
- [0311] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12} et/ou au moins un monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ dans laquelle R'_2 représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12} , au moins un deuxième monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$, dans laquelle R_3 représente un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, et au moins un monomère acide acrylique.
- [0312] De façon préférée, le copolymère utilisé dans les compositions selon l'invention est obtenu à partir d'au moins un monomère méthacrylate d'isobornyle, d'au moins un monomère acrylate d'isobornyle, d'au moins un monomère acrylate d'isobutyle et d'au moins un monomère d'acide acrylique.
- [0313] Avantageusement, le copolymère utilisé dans l'invention comprend de 50 à 80 % en poids de mélange méthacrylate/acrylate d'isobornyle, de 10 à 30 % en poids d'acrylate d'isobutyle et de 2 à 10 % en poids d'acide acrylique.
- [0314] Le copolymère séquencé peut avantageusement comprendre plus de 2 % en poids de monomères acide acrylique, et notamment de 2 à 15 % en poids, par exemple de 3 à 15 % en poids, en particulier de 4 à 15 % en poids, voire de 4 à 10 % en poids de monomères acide acrylique, par rapport au poids total dudit copolymère.
- [0315] Les monomères constitutifs de la deuxième séquence et leurs proportions sont choisis de telle sorte que la température de transition vitreuse de la deuxième séquence est inférieure ou égale à 20°C.

Segment intermédiaire

- [0316] Le segment intermédiaire (également appelé séquence intermédiaire) relie la première séquence et la deuxième séquence du polymère utilisé selon la présente invention. Le segment intermédiaire résulte de la polymérisation :
- i) du ou des premiers monomères, et éventuellement du ou des monomères additionnels, restant disponibles après leur polymérisation à un taux de conversion d'au maximum 90% pour former la première séquence,
 - ii) et du ou des deuxièmes monomères, et éventuellement du ou des monomères additionnels, ajoutés dans le mélange réactionnel.
- [0317] La formation de la deuxième séquence est initiée lorsque les premiers monomères ne réagissent plus ou ne s'incorporent plus dans la chaîne polymérique soit parce qu'ils sont tous consommés soit parce que leur réactivité ne leur permet plus d'être.
- [0318] Ainsi le segment intermédiaire comprend les premiers monomères disponibles, résultant d'un taux de conversion de ces premiers monomères inférieur ou égal à 90%, lors de l'introduction du ou des deuxièmes monomères lors de la synthèse du polymère.
- [0319] Le segment intermédiaire du polymère séquencé est un polymère statistique (peut également être appelé une séquence statistique). C'est-à-dire qu'il comprend une répartition statistique du ou des premiers monomères et du ou des deuxièmes monomères ainsi que du ou des monomères additionnels éventuellement présents.
- [0320] Ainsi, le segment intermédiaire est une séquence statistique, de même que la première séquence et la deuxième séquence si elles ne sont pas des homopolymères (c'est-à-dire si elles sont toutes deux formées à partir d'au moins deux monomères différents).

Procédé de préparation du copolymère :

- [0321] Le copolymère éthylénique séquencé selon l'invention est préparé par polymérisation radicalaire libre, selon les techniques bien connues de ce type de polymérisation.
- [0322] La polymérisation radicalaire libre est effectuée en présence d'un amorceur dont la nature est adaptée, de façon connue, en fonction de la température de polymérisation souhaitée et du solvant de polymérisation. En particulier, l'amorceur peut être choisi parmi les amorceurs à fonction peroxyde, les couples d'oxydoréduction, ou d'autres amorceurs de polymérisation radicalaire connus de l'homme de l'art.
- [0323] En particulier, à titre d'amorceur à fonction peroxyde, on peut citer par exemple :
- a) les peroxyesters, tel que le *ter*butyl-péroxyacétate, le *per* benzoate de *tert*iobutyle, le *tert*-butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S® d'Akzo Nobel), le 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox 141 d'Akzo Nobel) ;
 - b) les peroxydicarbonates, tel que le di-isopropylperoxydicarbonate ;

- c) les peroxyketones, tel que le méthyléthylcétone peroxyde ;
 - d) les hydroperoxydes, tel que l'eau oxygénée (H_2O_2), le *ter*butylhydroperoxyde ;
 - e) les peroxydes de diacyl, tel que l'acétyl peroxyde, le benzoyl peroxyde ;
 - f) les peroxydes de dialkyle, tel que le di-*tert*iobutyle peroxyde ;
 - g) les peroxydes inorganiques, tel que le peroxydisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$);
- [0324] A titre d'amorceur sous forme de couple d'oxydoréduction, on peut citer le couple thiosulfate de potassium + peroxydisulfate de potassium par exemple.
- [0325] Selon un mode de réalisation préférée, l'amorceur est choisi parmi les peroxydes organiques comprenant de 8 à 30 atomes de carbone. De façon préférée, l'amorceur utilisé est le 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy) -2.5-diméthylhexane commercialisé sous la référence Trigonox® 141 par la société Akzo Nobel.
- [0326] Le copolymère séquencé utilisé selon l'invention est préparé par polymérisation radicalaire libre et non par polymérisation contrôlée ou vivante. En particulier, la polymérisation du copolymère éthylénique séquencé est réalisée en l'absence d'agents de contrôle, et en particulier en l'absence d'agent de contrôle classiquement utilisés dans les procédés de polymérisation vivante ou contrôlée tels que les nitroxydes, les alcoxyamines, les dithioesters, les dithiocarbamates, les dithiocarbonates ou xanthates, les trithiocarbonates, les catalyseurs à base de cuivre, par exemple.
- [0327] Des copolymères séquencés tels que ceux décrits précédemment sont notamment décrits dans les demandes de brevet EP-A-1411069 et EP-A-1882709.
- [0328] Le solvant de synthèse utilisé pour la polymérisation du copolymère filmogène est généralement choisi parmi les huiles volatiles dont le point éclair est inférieur à 80°C, tel que l'isododécane par exemple.
- [0329] La composition selon l'invention comprend de préférence de 0,5 à 40 % en poids de copolymère éthylénique séquencé, et avantageusement de 1 à 40 % en poids, notamment de 2 à 30 % en poids, voire de 2 à 20 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.
- [0330] De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins 2% en poids de matière active (c'est-à-dire en matière sèche) de copolymère éthylénique séquencé, par rapport au poids total de la composition.

Dispersions huileuses

- [0331] La composition (B) selon l'invention comprend au moins une dispersion huileuse comprenant au moins :
- i) des particules comportant :
 - a) au moins un copolymère éthylénique de a_1) (C_1-C_4)(alkyl)acrylate de (C_1-C_4)alkyle, et de a_2) monomères éthyléniques comprenant un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle tel que benzyle ;
 - en particulier a_2) est un acide (C_1-C_4)(alkyl)acrylique, plus particulièrement les co-

polymères de (méth)acrylate de (C₁-C₄)alkyle et d'acide (méth)acrylique ; et
 ii) au moins un agent stabilisant polymérique choisi parmi :
 b) les polymères de monomères (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle tels que les (méth)acrylates d'isobornyle ; et
 c) les copolymères de c₁) (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle tels que les (méth)acrylate de (C₁-C₄)alkyle ; et
 iii) au moins une huile hydrocarbonée, de préférence une huile hydrocarbonée volatile.

[0332] Les dispersions selon l'invention sont donc constituées de particules, généralement sphériques, d'au moins un polymère i) stabilisé en surface par un ou plusieurs agents stabilisants ii), dans un milieu non aqueux.

[0333] Afin d'obtenir la dispersion, il est proposé de polymériser des monomères particuliers susceptibles de former le cœur polymérique i) en présence d'un agent stabilisant statistique polymérique ii) comprenant majoritairement une partie soluble ii) et minoritairement une partie insoluble i) dans le milieu de dispersion i.e. dans le ou les corps gras liquides hydrocarbonés iii) contenant éventuellement iv) de l'eau.

[0334] De préférence, lesdites particules i) ne sont pas, ou peu, réticulées.

[0335] Les particules de polymères i) et le ou les agents stabilisants ii) se trouvent de préférence dans le ou les corps gras liquide(s) hydrocarboné(s) iii) en quantité comprise entre 2 et 40 % en poids, notamment entre 4 et 35 % en poids de monomère soluble (celui formant le ou les agent(s) stabilisant(s) ii)) et entre 60 % et 98 % en poids, notamment de 65 à 96 % en poids de monomère insoluble (celui formant les particules i)).

Particules de polymères i)

[0336] La ou les particules i) de la dispersion du procédé de l'invention est(sont) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique issu de la polymérisation a₁) d'au moins un monomère (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle et a₂) d'au moins un monomère éthyléniques comprenant un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle ; en particulier a₂) est un acide (C₁-C₄) (alkyl)acrylique.

[0337] De préférence la ou les particules i) est(sont) constituée(s) d'un cœur polymérique éthylénique issu de copolymères a), tels que définis précédemment.

[0338] Par « *copolymère éthylénique* » on entend un polymère issu de la polymérisation de deux monomères : de monomère a₁) (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle et de a₂) monomère éthyléniques comprenant un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle tel que phényle.

[0339] Par « *monomère éthylénique* » on entend un composé comprenant au moins une insaturation éthylénique $-(R_a)C=C(R_b)-$, $-C(R_a)=C(R_b)-R_c$ ou $>C=C(R_a)-R_b$, avec R_a, R_b,

et R_c, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄) alkyle tel que méthyle, de préférence hydrogène.

[0340] Le composé éthylénique peut également être un composé cyclique, de préférence ayant 5 ou 6 chaînons, et comprenant une insaturation éthylénique.

[0341] Par monomère éthyléniques comprenant « *un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle* » on entend que le monomère est substitué sur un des atomes de carbone du monomère polymérique par un ou plusieurs groupes, de préférence un seul groupe, choisi(s) parmi carboxy –C(O)-OH, acide phosphorique –O-P(O)(OH)₂ ou –P(O)(OH)₂, et acide sulfonique –O-S(O)₂-OH ou –S(O)₂-OH, anhydride maléique, et aryle tel que phényle.

[0342] Selon un mode de réalisation de l'invention, la ou les particules i) comportent a) des copolymères éthyléniques de a₁) (C₁-C₄) (alkyl)acrylate de (C₁-C₄) alkyle, et de a₂) monomères éthyléniques comprenant un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle tel que benzyle.

[0343] Plus particulièrement les monomères éthyléniques a₂) comprenant un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle sont choisis parmi (1), (2), (3), (4) :

(1) R₁(R₂)C=C(R₃)-Acid avec R₁, R₂ et R₃ représentant un atome d'hydrogène ou un groupe CO₂H, H₂PO₄, ou SO₃H, et Acid représentant un groupe carboxy, acide phosphorique, acide sulfonique, de préférence carboxy, de préférence carboxy, de préférence (1) représente (5) H₂C=C(R)-C(O)-O-H avec R représente un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₄) alkyle tel que méthyle;

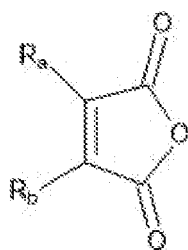
(2) H₂C=C(R)-C(O)-N(R')-Alk-Acid avec R et R', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₄) alkyle ; Alk représente un groupe

(C₁-C₆)alkylène éventuellement substitué par au moins un groupe choisi parmi Acid tel que défini précédemment et hydroxy ; et Acid est tel que défini précédemment, de préférence carboxy ou acide sulfonique ;

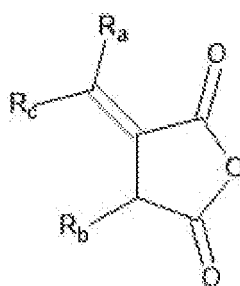
(3) Ar-(R_a) C=C(R_b)-R_c avec R_a, R_b et R_c, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄) alkyle, et Ar représente un groupe aryle, de préférence benzyle, éventuellement substitué par au moins un groupe acide CO₂H, H₂PO₄, ou SO₃H, de préférence substitué par un groupe CO₂H, ou SO₃H)

(4) Anhydride maléique de formule (4a) et (4b) :

[0344] [Chem.100]



(4a)



(4b)

Formules (4a) et (4b) dans lesquelles R_a , R_b et R_c , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1 - C_4) alkyle, de préférence R_a , R_b , et R_c représentent un atome d'hydrogène. Préférentiellement monomère anhydride à insaturation éthylénique de l'invention est de formule (4b) et plus préférentiellement est l'anhydride maléique ; et plus particulièrement a_2 est choisi parmi (1) et (4), en particulier (4) et (5).

[0345] Selon une variante particulière de l'invention, a_2 est un acide (C_1 - C_4) (alkyl)acrylique, plus particulièrement b) est(sont) des copolymères de (méth)acrylate de (C_1 - C_4) alkyle et d'acide (méth)acrylique.

[0346] Selon une autre variante de l'invention a_2 est choisi parmi l'acide crotonique, l'anhydride maléïque, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléïque, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, l'acide acrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide acrylamidoglycolique, et leurs sels, plus préférentiellement a_2 représente l'anhydride maléïque.

[0347] Les sels peuvent être choisis parmi les sels de métal alcalin, par exemple sodium, potassium ; les sels de métal alcalino-terreux, par exemple calcium, magnésium, strontium, les sels métalliques, par exemple zinc, aluminium, manganèse, cuivre ; les sels d'ammonium de formule NH_4^+ ; les sels d'ammonium quaternaires ; les sels d'amines organiques, comme par exemple les sels de méthylamine, de diéthylamides, de triméthylamine, de triéthylamine, d'éthylamine, de 2-hydroxyéthylamine, de bis-(2-hydroxyéthyl)amine, de la tri-(2-hydroxyéthyl)amine ; les sels de lysine, d'arginine.

[0348] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le ou les monomères (C_1 - C_4) (alkyl)acrylate de (C_1 - C_4) alkyle a_1) sont choisis parmi ceux de formule (VIII) :

[0349] [Chem.101]



(VIII)

Formule (VIII) dans laquelle :

- R représentant un atome d'hydrogène ou groupe (C_1 - C_4) alkyle tel que méthyle, et

- R' représentant un groupe (C₁-C₄) alkyle tel que méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, t-butyle, de préférence méthyle, éthyle ou i-butyle, de préférence (VIII) représente un acrylate d'alkyle en C₁-C₄ tel que acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate d'isobutyle et méthacrylate d'isobutyle.

[0350] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le polymère constituant les particules i) est un copolymère éthylénique d'acrylate a) issu de la polymérisation :

- a₁) d'au moins un monomère de formule (VIII) tel que défini précédemment, de préférence acrylate d'alkyle en C₁-C₄ tel que acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate d'isobutyle et méthacrylate d'isobutyle ; et

- a₂) d'au moins un monomère choisi parmi (1), (2), (3), et (4) tels que définis précédemment et préférentiellement de formule (IX) ainsi que ses sels :

[0351] [Chem.102]



(IX)

Formule (IX) dans laquelle R tel que défini précédemment, en particulier (IX) représente l'acide acrylique.

[0352] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la quantité en a₂) notamment en composé (IX) et en particulier d'acide acrylique est supérieur à 2,5 % en poids par rapport au poids total de la particule i), plus particulièrement compris entre 3 % et 35 % en poids par rapport au poids de monomères de la particule i), encore plus particulièrement compris entre 5 % et 25 % en poids et le polymère des particules i), mieux compris entre 10 % et 15 % en poids et le polymère des particules i).

[0353] En particulier a) est un copolymère issu de la copolymérisation a₂) d'acide acrylique avec a₁) un ou plusieurs monomères (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄, de préférence d'au moins 2 monomères différents (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄, en particulier choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle et le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle.

[0354] Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention le polymère constituant les particules i) est un copolymère éthylénique d'acrylate a) issu de la polymérisation :

- d'au moins deux monomères différents : de formule (VIII) telle que défini précédemment, de préférence acrylate d'alkyle en C₁-C₄ tel que lacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le((méth)acrylate d'isobutyle ; et

- d'au moins un monomère choisi parmi (1), (2), (3), et (4) tels que définis précédemment de préférence de formule (IX) telle que définie précédemment.

[0355] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le polymère des particules i) est un polymère issu de monomères a₁) de (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄.

[0356] Avantagusement, on utilise un monomère d'acrylate d'alkyle en C₁-C₄, linéaire ou

ramifié, de préférence linéaire en particulier en (C₁-C₃). Préférentiellement a) est choisis parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle.

- [0357] Les monomères a₁) sont de préférence choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle et plus préférentiellement choisis parmi (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle.
- [0358] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le polymère constituant les particules i) est un copolymère d'acrylate a) issu :
- a₁) d'au moins un monomère de formule (VIII) telle que définie précédemment ; et
 - a₂) d'au moins un monomère d'anhydride à insaturation éthylénique notamment de formule (4) tel que définie précédemment.
- [0359] Particulièrement le polymère des particules a) est un polymère a₁) de monomère (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire en particulier en (C₁-C₃) alkyle et a₂) de monomère anhydride à insaturation éthylénique.
- [0360] Les monomères a₁) sont de préférence choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle.
- [0361] Avantageusement, on utilise un monomère ou deux monomères a₁) différents d'acrylate d'alkyle en C₁-C₄, linéaire(s) ou ramifié(s), de préférence linéaire(s) en particulier en (C₁-C₃). Préférentiellement a₁) est choisis parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle.
- [0362] Selon mode de réalisation particulier on utilise un ou deux monomères différents de (méth)acrylate en (C₃-C₄) alkyle ramifié. Préférentiellement a₁) est choisis parmi l'acrylate d'isobutyle et le méthacrylate d'isobutyle.
- [0363] Selon une forme particulière de l'invention, le ou les composés anhydride à insaturation éthylénique a₂) de l'invention sont choisis parmi les dérivés de l'anhydride maléique (4a) et d'anhydride itaconique (4b) tels que définis précédemment.
- [0364] Plus préférentiellement, le monomère anhydride à insaturation éthylénique de l'invention est de formule (4a) et encore plus préférentiellement est l'anhydride maléique.
- [0365] Le polymère des particules peut être choisi parmi : les copolymères acrylate de méthyle/anhydride maléique ; les copolymères acrylate d'éthyle/anhydride maléique ; et les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/anhydride maléique.
- [0366] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les copolymères des particules i) de la dispersion huileuse comprennent, de 80 à 95 % en poids, de l'ingrédient a₁) et de 5 à 20 % en poids de l'ingrédient a₂), par rapport au poids total du

ou des copolymères.

- [0367] Plus particulièrement le polymère des particules i) comprend de préférence de 80 à 93 % en poids, de l'ingrédient a₁) notamment de (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄ et de 7 à 20 % en poids, de l'ingrédient a₂) par rapport au poids total du polymère i). Plus préférentiellement, le polymère des particules i) comprend de préférence de 85 à 93 % en poids, plus particulièrement 87 % à 92 % en poids, encore plus préférentiellement de 85 % à 90 % en poids, de l'ingrédient a₁) notamment de (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄ et de 10 à 20 % en poids de l'ingrédient a₂) par rapport au poids total du polymère.
- [0368] Avantageusement, le polymère des particules i) est un polymère non réticulé.
- [0369] Selon un mode de réalisation de l'invention, les copolymères i) sont choisis parmi :
- les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique et ses sels ;
 - les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/anhydride maléique ;
 - les copolymères acrylate de méthyle/acide acrylique et ses sels ;
 - les copolymères acrylate d'éthyle/acide acrylique et ses sels ;
 - les copolymères acrylate de méthyle/anhydride maléique ; et
 - les copolymères acrylate d'éthyle/anhydride maléique.
 - les copolymères acrylate d'isobutyle / acide acrylique et ses sels
 - les copolymères acrylate d'isobutyle / méthacrylate d'isobutyle/acide acrylique et ses sels.
- [0370] Le polymère des particules i) de la dispersion a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 2 000 à 10 000 000 g/mol.
- [0371] Le polymère des particules i) peut être présent dans la dispersion huileuse en une teneur allant de 20 à 60 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion, en particulier entre 21 % à 58,5 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion, de préférence allant de 30 à 50 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion, plus préférentiellement allant de 36 % à 42 % en poids par rapport au poids total de la dispersion huileuse.
- [0372] De préférence la ou les particules i) sont constituées de copolymère de a₁) et a₂).
- [0373] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les particules i) sont constituées de copolymères issu de la polymérisation de monomères a₁) et a₂) avec un rapport pondéral a₁) / a₂) est compris inclusivement entre 4,4 et 20, plus particulièrement entre 5,5 et 19 de préférence entre 6,5 et 16, encore plus préférentiellement entre 6,6 et 15,6.
- [0374] La ou les particules de polymère i) de la dispersion huileuse ont de préférence une taille moyenne en nombre en allant de 5 et 600 nm, notamment allant de 10 à 500 nm, et mieux allant de 20 à 400 nm.

Le ou les agents stabilisants ii)

- [0375] La dispersion huileuse selon l'invention comprend également un ou plusieurs agents stabilisants ii). De préférence un seul type d'agent stabilisant ii) est utilisé dans l'invention.
- [0376] Le ou les agents stabilisants de l'invention est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi b) les polymères de monomères (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle ; et c) les copolymères de c₁) (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle et c₂) (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle. De préférence le ou les agents stabilisants de l'invention est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi c) les copolymères de c₁) (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle et c₂) (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle.
- [0377] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention l'agent stabilisant ii) est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi :
- b) les polymères de monomères de formule $H_2C=C(R)-C(O)-O-R''$ (X) avec R représentant un atome d'hydrogène ou groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, et R'' représentant un groupe (C₅-C₁₀)cycloalkyle tel que norbornyle, ou isobornyle de préférence isobornyle ; et
 - c) les copolymères de c₁) $H_2C=C(R)-C(O)-O-R''$ (X) dans laquelle R et R'' ont les mêmes significations indiquées précédemment dans b) et de c₂) $H_2C=C(R)-C(O)-O-R'$ (VIII) dans laquelle R a la même signification que celle dans la formule (X) et R' représente un groupe (C₁-C₄)alkyle.
- [0378] Selon un mode de réalisation particulier le ou les agents stabilisants de l'invention est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisi(s) parmi b) les polymères de monomères (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle, particulièrement de formule (X) telle que définie précédemment.
- [0379] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le ou les agents stabilisants de l'invention est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisi(s) parmi c) les copolymères de c₁) (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle particulièrement de formule (X) telle que définie précédemment et de c₂) (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle particulièrement de formule (VIII) telle que définie précédemment.
- [0380] Selon une forme particulière de l'invention, l'ingrédient c₂) est un monomère (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle notamment de formule (VIII) plus particulièrement choisi parmi (méth)acrylate de méthyle et (méth)acrylate d'éthyle, plus préférentiellement (méth)acrylate de méthyle.
- [0381] Selon une autre forme particulière de l'invention l'ingrédient c₂) est un mélange de plusieurs monomères différents (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle, notamment 2 monomères différents (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle notamment de formule (VIII) plus particulièrement choisis parmi (méth)acrylate de méthyle et (méth)acrylate

d'éthyle.

- [0382] Particulièrement l'agent stabilisant ii) est choisi parmi b) les polymères de monomères (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle ; et c) les copolymères statistiques de c₁) (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle et c₂) (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle avec un rapport pondéral c₁)/c₂) supérieur à 4. Avantageusement, ledit rapport pondéral va de 4,5 à 19. Plus avantageusement, ledit rapport pondéral c₁) /c₂) va de 5 à 15, plus préférentiellement ledit rapport pondéral va de 5,5 à 12.
- [0383] Plus particulièrement l'agent stabilisant ii) est un polymère choisi parmi b) l'homopolymère de (méth)acrylate d'isobornyle et c) les copolymères statistiques c₁) de (méth)acrylate d'isobornyle et de c₂) de (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄ de préférence présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle / (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄ ((c₁) /c₂)) supérieur à 4. Avantageusement, ledit rapport pondéral c₁) /c₂) va de 4,5 à 19. Avantageusement, ledit rapport pondéral c₁) /c₂) va de 5 à 15, plus préférentiellement ledit rapport pondéral c₁)/c₂) va de 5,5 à 12.
- [0384] Pour ces copolymères statistiques, le rapport pondéral défini permet d'obtenir une dispersion de polymère stable, notamment après un stockage de 7 jours à température ambiante.
- [0385] Avantageusement, l'agent stabilisant est choisi parmi : b) les homopolymères d'acrylate d'isobornyle, c) les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle, les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle / acrylate d'éthyle, et les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle / acrylate d'éthyle selon le rapport pondéral décrit précédemment.
- [0386] Le polymère stabilisant ii) a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 10 000 à 400 000 g/mol, de préférence allant de 20 000 à 200 000 g/mol.
- [0387] Le stabilisant ii) est en contact avec la surface des particules i) de polymère et permet ainsi de stabiliser ces particules en surface pour le maintien de ces particules en dispersion dans le milieu de la dispersion huileuse.
- [0388] Plus particulièrement le ou les agents stabilisants ii) sont choisis parmi c) les copolymères de :
c₁) (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle ; et
c₂) (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle ;
avec de 80 à 95 % en poids, de l'ingrédient c₁) notamment de (méth)acrylate d'isobornyle et de 5 à 20 % en poids, de l'ingrédient c₂) notamment acrylate de méthyle et acrylate d'éthyle par rapport au poids total de l'agent stabilisant.
- [0389] Plus préférentiellement, le ou les agents stabilisants ii) comprennent de 85 à 94 % en poids, plus particulièrement 87 % à 93 % en poids, de l'ingrédient c₁) notamment de

(méth)acrylate d'isobornyle et de 10 à 20 % en poids de l'ingrédient c₂) notamment acrylate d'éthyle et/ou acrylate d'éthyle par rapport au poids total du polymère.

- [0390] Avantageusement, l'ensemble ii) agent(s) stabilisant(s) + i) particule(s) de polymère(s) présents dans la dispersion huileuse comprend de 5 à 60 %, en particulier comprend de 10 à 40 % en poids de polymères b) ou c) et de 60 à 90 %, en particulier de 61 à 89 % en poids de polymères a), par rapport au poids total de l'ensemble ii) agent stabilisant(s) + i) particule(s) de polymère(s).
- [0391] Préférentiellement, l'ensemble ii) agent(s) stabilisant(s) + i) particule(s) de polymère(s) présents dans la dispersion comprend de 15 à 30 % en poids de polymères b) ou c) et de 70 à 85 % en poids de polymères a), par rapport au poids total de l'ensemble ii) agent(s) stabilisant(s) + i) particule(s) de polymère(s).
- [0392] De préférence, le ou les agents stabilisants ii) et la ou des particule i) présentent un poids moléculaire moyen en nombre (Mn) compris entre 1000 et 1 000 000 g/mol, notamment entre 5 000 et 500 000 g/mol et encore mieux entre 10 000 et 300 000 g/mol.
- [0393] La dispersion huileuse selon l'invention est au final formée de particules polymériques, de diamètre assez grand i.e. supérieur de préférence à 100 nm, et conduit à des dépôts filmogènes, brillants et résistants aux corps gras à température ambiante (25°C), intéressants notamment pour les applications maquillage.
- [0394] La taille finale des particules est supérieure à 100 nm. En particulier une taille moyenne en nombre en allant de 100 nm et 600 nm ; plus particulièrement allant de 150 nm à 500 nm, encore plus particulièrement allant de 160 nm à 400 nm.
- [0395] La taille moyenne des particules est déterminée par des méthodes classiques connue de l'homme du métier. Un granulomètre laser de marque MALVERN modèle NanoZS (particulièrement bien adapté aux dispersions submicroniques) permet de mesurer la distribution en tailles de ces échantillons. Le principe de fonctionnement de ce type d'appareil est basé sur la diffusion dynamique de lumière (DLS), également appelée diffusion quasi élastique de la lumière (QELS) ou encore spectroscopie par corrélation de photon (PCS).
- [0396] L'échantillon est pipeté dans une cuve en plastique à usage unique (4 faces transparentes, 1 cm de côté et 4 ml de capacité) placée dans la cellule de mesure. Les data sont analysés sur la base d'une méthode des cumulants qui conduit à une répartition granulométrique unimodale caractérisée par un diamètre moyen en intensité d(nm) et un facteur de polydispersité en tailles Q. Les résultats peuvent aussi être exprimé sous forme de données statistiques telles que D10 ; D50 (médiane), D90 et du mode.
- [0397] D'autres techniques de granulométrie permettent d'obtenir ce type d'informations, telle que l'analyse du suivi individuel de particules (Nanoparticle Crackings Analysis, NTA), la diffraction laser (DL), la spectroscopie d'extinction acoustique (AES), la vé-

locimétrie doppler par filtre spatial ou encore l'analyse d'image.

La ou les huiles hydrocarbonées iii)

- [0398] Le milieu huileux de la dispersion de polymère comprend au moins une huile hydrocarbonée iii).
- [0399] L'huile hydrocarbonée est une huile liquide à température ambiante (25 °C) et à pression atmosphérique.
- [0400] Par huile hydrocarbonée, on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.
- [0401] Avantagement, la ou les huiles hydrocarbonées de l'invention sont formées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.
- [0402] L'huile hydrocarbonée peut être choisie parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles.
- [0403] Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la fibre kératinique à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).
- [0404] Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées.
- [0405] On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore.
- [0406] Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :
 - les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triesters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C_4 à C_{24} , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810®, 812® et 818® par la société Dynamit Nobel ;
 - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, les polydécènes, les polybutènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parléam, le squalane ;
 - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
 - les esters de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 re-

présente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que $R_1 + R_2$ soit ≥ 10 , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en C_{12} à C_{15} , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;

- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;

- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ; et leurs mélanges.

[0407] Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, l'huile hydrocarbonée sera choisie parmi les huiles hydrocarbonées volatiles telles que définies précédemment. En particulier, l'huile hydrocarbonée volatile est l'isododécane.

[0408] De préférence la ou les huiles hydrocarbonées liquides iii) se trouvent dans la dispersion de l'invention dans une quantité comprise entre 15 % en poids et 80 % en poids, plus préférentiellement entre 20 % et 60 % en poids par rapport au poids total de ladite dispersion huileuse. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le rapport en poids de la somme des ingrédients [i) + ii)] / iii) est inférieur ou égal à 1, plus particulièrement [i) + ii)] / iii) le rapport massique est compris entre 0,5 et 1.

[0409] Les particules i) de polymère de la dispersion ont de préférence une taille moyenne, notamment en nombre, en allant de 50 à 500 nm, notamment allant de 75 à 400 nm, et mieux allant de 100 à 250 nm.

[0410] D'une manière générale, la dispersion selon l'invention peut être préparée de la manière suivante, donnée à titre d'exemple.

Méthode de préparation de la dispersion

[0411] Sans que ce soit limitatif, d'une manière générale, la dispersion selon l'invention peut être préparée de la manière suivante :

- La polymérisation est effectuée en *dispersion* en milieu non aqueux, c'est-à-dire par précipitation du polymère en cours de formation, avec protection des particules formées avec un ou plusieurs agents stabilisants ii), de préférence un seul type d'agent stabilisant ii) choisi parmi b) et c) tels que définis précédemment.

- Dans une première étape, on prépare le polymère stabilisant (ou agent stabilisant ii)) en mélangeant le ou les monomères constituant le polymère stabilisant b) ou c),

avec iv) un amorceur radicalaire, dans un solvant appelé solvant de synthèse, et en polymérisant ces monomères ; puis

- Dans une deuxième étape, on ajoute au polymère stabilisant ii) formé à l'étape précédente, les monomères constituant le polymère des particules i) et on effectue la polymérisation de ces monomères ajoutés en présence de l'amorceur radicalaire.

- Dans une troisième étape, on ajoute l'eau et l'ensemble les ingrédients i) + ii) sont mis sous agitation dans le réacteur avant de sortir la dispersion. Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée iii) non volatile, on peut effectuer la polymérisation dans un solvant organique apolaire (solvant de synthèse) puis ajouter l'huile hydrocarbonée non volatile (qui doit être miscible avec ledit solvant de synthèse) et distiller sélectivement le solvant de synthèse.

[0412] Le solvant de synthèse peut être constitué d'huile hydrocarbonée iii) associée à un solvant additionnel notamment choisi parmi les esters à chaîne aliphatique hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle.

[0413] A la fin de l'étape 1, lorsque le solvant de synthèse est un mélange, le solvant additionnel dont les esters à chaîne aliphatique hydrocarbonée tels que définis précédemment est retiré par méthode classique de l'homme du métier tel que la distillation. Les polymères des particules i) se retrouvent dans l'huile hydrocarbonée iii).

[0414] On choisit donc un solvant de synthèse tel que les monomères du ou des agents stabilisants polymériques ii), et l'amorceur radicalaire iv), y soient solubles, et que les particules de polymère i) obtenues y sont insolubles afin qu'elles y précipitent lors de leur formation.

[0415] En particulier, on choisit le solvant de synthèse qui est organique apolaire et volatile de préférence choisi parmi les huiles hydrocarbonées iii) volatiles notamment les alcanes tels que l'heptane, le cyclohexane ou l'isododécane, de préférence l'isododécane.

[0416] Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée iii) volatile, on peut directement effectuer la polymérisation dans ladite huile qui joue donc également le rôle de solvant de synthèse. Les monomères doivent également y être solubles, ainsi que l'amorceur radicalaire, et le polymère des particules i) obtenu doit y être insoluble.

[0417] Les monomères sont de préférence présents dans le solvant de synthèse, avant polymérisation, à raison de 15 % à 45 % en poids. La totalité des monomères peut être présente dans le solvant avant le début de la réaction, ou une partie des monomères peut être ajoutée au fur et à mesure de l'évolution de la réaction de polymérisation.

[0418] La polymérisation est préférentiellement effectuée en présence iv) d'un ou plusieurs amorceurs radicalaires qui peut être tout amorceur connu de l'homme de l'art pour la polymérisation radicalaire tels que les amorceurs peroxydiques, azoïques, les couples

oxydoréducteurs (rédox), et amorceurs photochimiques.

[0419] On peut notamment citer ceux de type :

- peroxyde en particulier choisi parmi le tert-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate : Trigonox 21S ; 2,5-diméthyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane : Trigonox 141 ; tert-butyl peroxy-pivalate : Trigonox 25C75 de chez AkzoNobel ; ou
- azoïque en particulier choisi parmi AIBN : azobisisobutyronitrile ; V50 : 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) dihydrochlorure.

[0420] La polymérisation est de préférence effectuée à une température allant de 70 à 110°C et à pression atmosphérique.

[0421] Les particules de polymère i) sont stabilisées en surface, lorsqu'elles se forment lors de la polymérisation, grâce à l'agent stabilisant ii).

[0422] La stabilisation peut être effectuée par tout moyen connu, et en particulier par ajout direct de l'agent stabilisant ii), lors de la polymérisation.

[0423] L'agent stabilisant ii) est de préférence également présent dans le mélange avant polymérisation des monomères du polymère des particules i). Toutefois, il est également possible de l'ajouter en continu, notamment lorsque l'on ajoute également en continu les monomères des particules i).

[0424] On peut utiliser de 2 à 40 % en poids, particulièrement de 3 à 30 % en poids, plus particulièrement de 4 à 25 % en poids du ou des agents stabilisants ii) par rapport au poids total de monomères mis en œuvre (agents stabilisants ii) + particules de polymères i), et de préférence de 4,5 à 20 % en poids.

[0425] La dispersion de particules de polymère i) comprend avantageusement de 30 à 65 % en poids de matières sèches, par rapport au poids total de ladite dispersion, et de préférence de 40 à 60 % en poids par rapport au poids total de ladite dispersion.

[0426] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la dispersion de l'invention ne comprend pas plus de 3 % en poids de tensioactifs par rapport au poids total de la dispersion, préférentiellement pas plus de 2 % en poids de tensioactifs par rapport au poids total de la dispersion, plus particulièrement pas plus de 1 % en poids de tensioactifs par rapport au poids total de la dispersion, encore plus préférentiellement la composition ne comprend pas plus de 0,5 % en poids de tensioactifs par rapport au poids total de la dispersion, encore mieux le mélange ne comprend pas de tensioactif.

[0427] Dans un mode de préparation particulier, on prépare, dans une première étape, le polymère stabilisant statistique ii). Ce polymère stabilisant est soluble dans un solvant organique apolaire de type alcane tel que l'isododécane.

[0428] Puis, dans une seconde étape, on synthétise les particules du polymère i) en présence du polymère stabilisant ii).

[0429] Préférentiellement, on prépare une solution de polymère stabilisant ii) dans le ou les huile(s) hydrocarbonée(s) iii) pour la dispersion finale, et l'on effectue la polymé-

risation des monomères qui forment le cœur de la particule, en présence de ce stabilisant ii).

- [0430] Le polymère stabilisant ii) peut être préparé par polymérisation radicalaire éventuellement en présence d'amorceur de polymérisation iv) tel que défini précédemment.
- [0431] Dans une deuxième étape, on peut polymériser les monomères qui forment le cœur de la particule i), en présence dudit polymère stabilisant ii). Cette seconde étape peut être une polymérisation radicalaire conventionnelle.
- [0432] Les dispersions sont réalisées en présence d'une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) iii) de préférence dans un solvant organique apolaire, en particulier de type alcane tel que dans l'isododécane, selon un procédé réaliste industriellement.
- [0433] Les dispersions selon l'invention sont donc au final formées de particules polymériques, de diamètre assez grand (supérieur de préférence à 100 nm), et vont conduire à des dépôts filmogènes, brillants et résistants aux corps gras à la température d'observation (25°C).
- [0434] Avantageusement, la dispersion huileuse peut comprendre un agent plastifiant choisi parmi le citrate de tri n-butyle, le monométhyl éther de tripropylèneglycol (nom INCI : PPG-3 Methyl Ether), le triméthyl pentaphenyl trisiloxane (vendu sous la dénomination DOW CORNING PH-1555 HRI COSMETIC FLUID par la société Dow Corning). Ces plastifiants permettent d'améliorer la résistance mécanique du film de polymère.
- [0435] L'agent plastifiant est de préférence présent dans la dispersion huileuse en une teneur allant de 5 à 50 % en poids, par rapport au poids total du polymère des particules.
- [0436] De façon préférentielle, on utilisera une dispersion dans iii) notamment l'isododécane de particules i) de polymère stabilisé en surface choisie parmi :
- une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique (24,5/62,8/12,7) stabilisées par un stabilisant copolymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4) ; la dispersion huileuse contenant au total (stabilisant + particules) 10 % d'acide acrylique, 20 % d'acrylate de méthyle, 50 % d'acrylate d'éthyle et 20 % d'acrylate d'isobornyle ;
 - une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique (11,7/75,6/12,7) stabilisées par un stabilisant copolymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4) ; la dispersion huileuse contenant au total (stabilisant + particules) 10 % d'acide acrylique, 10 % d'acrylate de méthyle, 60 % d'acrylate d'éthyle et 20 % d'acrylate d'isobornyle ;
 - une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (50/37,2/12,8) stabilisées par un stabilisant co-

polymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4) ; la dispersion huileuse contenant au total (stabilisant ii) + particules i)) 10 % d'anhydride maléique, 30 % d'acrylate de méthyle, 40 % d'acrylate d'éthyle et 20 % d'acrylate d'isobornyle.

[0437] Plus préférentiellement, on utilisera une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique (11,7/75,6/12,7) stabilisées par un stabilisant copolymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4) ; la dispersion huileuse contenant au total (stabilisant ii) + particules i)) 10 % d'acide acrylique, 10 % d'acrylate de méthyle, 60 % d'acrylate d'éthyle et 20 % d'acrylate d'isobornyle, tel que le produit de nom INCI : ACRYLATES/ISOBORNYL ACRYLATE COPOLYMER vendu sous la dénomination commerciale MEXOMERE PBM® de la société NOVEAL.

[0438] La composition (B) selon l'invention comprend de préférence une teneur en matière sèche (ou matière active) de polymères de particule i) + polymères dispersant ii) selon l'invention allant de 20 % à 45 % en poids par rapport au poids total de la composition (B), et plus préférentiellement allant de 25 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition (B).

[0439] Selon un mode particulièrement préféré de l'invention, la composition (B) comprend au moins un polymère filmogène hydrophobe choisi parmi les polyamides siliconés et/ou les résines siliconées, de préférence un polyamide siliconé NYLON-611/DIMETHICONE COPOLYMER et/ou une résine siliconée de type MQ Trimethoxysiloxysilicate.

[0440] Plus particulièrement, la composition (B) comprend au moins un mélange de polyamide siliconé et de résine siliconée, et encore plus particulièrement un polyamide siliconé NYLON-611/DIMETHICONE COPOLYMER et une résine siliconée Trimethoxysiloxysilicate.

[0441] Selon une forme particulière de l'invention, la composition (B) sera anhydre comprenant la phase huileuse telle que décrite précédemment.

[0442] Selon une autre forme particulière de l'invention, la composition (B) est une émulsion eau-dans-huile.

Emulsifiants

[0443] La composition (B) sous forme d'émulsions eau-dans-huile comprend de préférence un ou plusieurs tensioactifs émulsifiants, plus préférentiellement non-ioniques.

[0444] Au sens de la présente invention, on entend par tensioactif émulsifiant un composé tensioactif amphiphile, c'est-à-dire présentant deux parties de polarité différentes. En général, l'une est lipophile (soluble ou dispersible dans une phase huileuse). L'autre est hydrophile (soluble ou dispersible dans l'eau). Les tensioactifs émulsifiants sont caractérisés par la valeur de leur HLB (Hydrophilic Lipophilic balance ou balance hy-

drophile-lipophile), la HLB étant le rapport entre la partie hydrophile et la partie lipophile dans la molécule. Le terme HLB est bien connu de l'homme du métier et est décrit par exemple dans "The HLB system. A time-saving guide to Emulsifier Selection" (published by ICI Americas Inc ; 1984). Pour les tensioactifs émulsionnants utilisés pour la préparation des émulsions eau-dans-huile leur HLB est généralement inférieur ou égal à 8 et plus particulièrement allant de 3 à 8. La valeur du HLB peut être déterminée par la méthode de GRIFFIN ou la méthode de DAVIES.

- [0445] Comme exemple de tensioactifs émulsionnants E/H, on peut citer les alkyl esters ou éthers de sorbitane, de glycérol, de polyol, de glycérol ou de sucres ; les tensioactifs siliconés comme les diméthicone copolyols tels que celui ayant le nom INCI DI-METHICONE (and) PEG/PPG-18/18 DIMETHICONE vendu sous la marque X-22-6711D® par la société SHIN ETSU, le mélange de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous la dénomination « DC 5225 C® » par la société Dow Corning, et les alkyl-diméthicone copolyols tels que le Laurylméthicone copolyol vendu sous la dénomination "Dow Corning 5200 Formulation Aid" par la société Dow Corning ; le Cetyl Diméthicone copolyol comme le CETYL PEG/PPG-10/1 DI-METHICONE tel que le produit vendu sous la dénomination Abil EM 90® par la société Evonik Goldschmidt et le mélange de cetyl diméthicone copolyol, d'isostéarate de polyglycérole (4 moles) et de laurate d'hexyle vendu sous la dénomination ABIL WE O9® par la société Goldschmidt. On peut y ajouter aussi un ou plusieurs co-émulsionnants, qui, de manière avantageuse, peuvent être choisis dans le groupe comprenant les esters alkylés de polyol.
- [0446] On peut citer également les tensioactifs émulsionnants non siliconés notamment les alkyl esters ou éthers de sorbitane, de glycérol, de polyol ou de sucres.
- [0447] Comme esters alkylés de polyol, on peut citer notamment les esters de polyéthylène-glycol comme le PEG-30 Dipolyhydroxystearate tel que le produit commercialisé sous le nom CITHROL DPHS-SO-(MV) de la société CRODA.
- [0448] Comme esters de glycérol et/ou de sorbitan, on peut citer par exemple l'isostéarate de polyglycérol (Nom INCI : Polyglyceryl-4 Isostearate) tel que le produit commercialisé sous la dénomination Isolan GI 34® par la société Evonik Goldschmidt ; l'isostéarate de sorbitan, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 987® par la société ICI ; l'isostéarate de sorbitan et le glycérol, tel que le produit commercialisé sous la dénomination Arlacel 986® par la société ICI, le diester d'un mélange d'acides isostéarique, polyhydroxystéarique et sébacique avec le Polyglycerin-4 (nom INCI : Polyglyceryl-4 Diisostearate/Polyhydroxystearate/Sebacate) tel que le produit commercialisé sous la dénomination Isolan GPS ® par la société Evonik, et leurs mélanges.

Matières colorantes

- [0449] Selon une forme particulière de l'invention, la composition (A) et/ou (B) selon

l'invention comprend en plus au moins une matière colorante, en particulier choisie parmi les matières colorantes pulvérulentes.

- [0450] Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.
- [0451] On entend par « pigments » des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans un milieu aqueux, destinées à colorer et/ou opacifier la composition et/ou le dépôt résultant. Ces pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques.
- [0452] Selon un mode de réalisation particulier, les pigments utilisés selon l'invention sont choisis parmi les pigments minéraux.
- [0453] Par pigment minéral, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, le dioxyde de titane, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium et la poudre de cuivre. Les pigments minéraux suivants peuvent aussi être utilisés : Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , ZrO_2 en mélange avec TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , CeO_2 , ZnS .
- [0454] La taille du pigment utile dans le cadre de la présente invention est en général supérieure à 100 nm et peut aller jusqu'à 10 μm , de préférence de 200 nm à 5 μm , et plus préférentiellement de 300 nm à 1 μm .
- [0455] Selon une forme particulière de l'invention, les pigments présentent une taille caractérisée par un D [50] supérieur à 100 nm et pouvant aller jusqu'à 10 μm , de préférence de 200 nm à 5 μm , et plus préférentiellement de 300 nm à 1 μm .
- [0456] Les tailles sont mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 3000 de chez Malvern, permettant d'appréhender la répartition granulométrique de l'ensemble des particules sur une large gamme pouvant aller de 0,01 μm à 1000 μm . Les données sont traitées sur la base de la théorie classique de diffusion de Mie. Cette théorie est la plus adaptée pour des distributions de taille allant du submicronique au multi-micronique, elle permet de déterminer un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., « Light Scattering by Small Particles », Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.
- [0457] D [50] représente la taille maximale que présente 50 % en volume les particules.
- [0458] Selon une forme particulière de l'invention, le pigment minéral comprend un enrobage lipophile ou hydrophobe, ce dernier est de préférence présent dans la phase grasse de la composition selon l'invention.
- [0459] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les pigments peuvent être

enrobés selon l'invention par au moins un composé choisi parmi les agents de surface siliconés ; les savons métalliques ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine et ses dérivés ; le trisostéaryle titanate d'isopropyle ; le sébaçate d'isostéaryle ; les cires naturelles végétales ou animales ; les cires synthétiques polaires ; les esters gras ; les phospholipides ; et leurs mélanges.

[0460] Selon un mode préférentiel, les pigments peuvent être enrobés selon l'invention par un acide aminé N-acylé ou l'un de ses sels qui peut comprendre un groupe acyle ayant de 8 à 22 atomes de carbone, comme par exemple un groupe 2-éthyl hexanoyle, caproyle, lauroyle, myristoyle, palmitoyle, stéaroyle, cocoyle. L'acide aminé peut être par exemple la lysine, l'acide glutamique ou l'alanine. Les sels de ces composés peuvent être les sels d'aluminium, de magnésium, de calcium, de zirconium, de zinc, de sodium, de potassium. Ainsi, selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les pigments peuvent être enrobés par un dérivé d'acide aminé N-acylé peut être notamment un dérivé d'acide glutamique et/ou un de ses sels, et plus particulièrement un stéaroyl glutamate, comme par exemple le stéaroyl glutamate d'aluminium. A titre d'exemples de pigments traités par le stéaroyl glutamate d'aluminium, on peut citer les pigments de dioxyde de titane et les pigments d'oxyde de fer noir, rouge et jaune vendus sous la référence commerciale NAI® par la société par MIYOSHI KASEI.

[0461] Selon un mode préférentiel, les pigments peuvent être enrobés selon l'invention par un le triisostéaryle titanate d'isopropyle. A titre d'exemples de pigments traités par l'isopropyl titanium triisostéarate (ITT), on peut citer ceux vendus sous la référence commerciale BWBO-I2® (Iron Oxide CI77499 and isopropyl titanium triisostéarate), BWYO-I2® (Iron Oxide CI77492 and Isopropyl Titanium Triisostéarate), et BWRO-I2® (Iron Oxide CI77491 and Isopropyl Titanium Triisostéarate) par la société KOBO.

[0462] Les pigments utilisables selon l'invention peuvent être également des pigments organiques.

[0463] Par « pigment organique », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique. Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.

[0464] Le ou les pigments organiques peuvent être choisis par exemple parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, la mélanine, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index

sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725, 15510, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, et les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

- [0465] Ces pigments peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant un noyau inorganique recouvert au moins partiellement d'un pigment organique et au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le noyau.
- [0466] Le pigment peut aussi être une laque. Par laque, on entend les colorants insolubilisés adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.
- [0467] Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.
- [0468] Parmi les colorants organiques, on peut citer le carmin de cochenille. On peut également citer les produits connus sous les dénominations suivantes : D&C Red 21 (CI 45 380), D&C Orange 5 (CI 45 370), D&C Red 27 (CI 45 410), D&C Orange 10 (CI 45 425), D&C Red 3 (CI 45 430), D&C Red 4 (CI 15 510), D&C Red 33 (CI 17 200), D&C Yellow 5 (CI 19 140), D&C Yellow 6 (CI 15 985), D&C Green (CI 61 570), D&C Yellow 1 O (CI 77 002), D&C Green 3 (CI 42 053), D&C Blue 1 (CI 42 090).
- [0469] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination D&C Red 7 (CI 15 850:1).
- [0470] De préférence, la composition selon l'invention comprend une matière colorante pulvérulente, de préférence de type pigments minéraux, en particulier des oxydes métalliques, notamment les dioxydes de titane, les oxyde fer, enrobés ou non, et leurs mélanges.
- [0471] Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.
- [0472] De préférence, ladite matière colorante est présente dans la composition en une teneur allant de 0,2 à 25,0 % en poids, de préférence de 0,5 % à 20,0 % en poids, plus

particulièrement de 1 à 15,0 % en poids par rapport au poids total de la composition.

[0473] Selon une forme particulière de l'invention, le kit de maquillage selon l'invention contient au moins :

i) une composition (A) de maquillage base-coat comprenant au moins un colorant d'acide direct choisi parmi ACID VIOLET 43 (CI 60730), ACID GREEN 25 (CI 61570), ACID BLUE 80 (CI 61785), ACID BLUE 62 (CI 62045), ACID VIOLET 50 (CI 50325), FD& C RED 4 (CI 14700), ACID RED 4 (CI 14720), ACID RED 88 (CI 15620), D & C RED 7 (CI 15850), FD & C RED 40 (CI 16035), ACID RED 27 (CI 16185), ACID RED 28 (CI 16255), ACID RED 41 (CI 16290), ACID RED 33 (CI 17200), ACID RED 1 (CI 18050), ACID RED 155 (CI 18130), ACID RED 180 (CI 18736), ACID RED 163 (CI 24790), ACID RED 73 (CI 27290), ACID ORANGE 6 (CI 14270), ACID ORANGE 7 (CI 15510), FOOD ORANGE 2 (CI 15980), FOOD YELLOW 3 (CI 15985), ACID ORANGE 10 (CI 16230), ACID ORANGE 24 (CI 20170), ACID BLACK 1 (CI 20470), FOOD BLACK 2 (CI 27755), FOOD BLACK 1 (CI 28440), ACID BLACK 2 (CI 50420), ACID YELLOW 9 (CI 13015), ACID YELLOW 11 (CI 18820), ACID YELLOW 17 (CI 18965), ACID YELLOW 23 (CI 19140), BETANIN, ACID, BROMOCRESOL GREEN, FOOD GREEN 3 (CI 42053), ACID GREEN 9 (CI 42100), ACID GREEN 22 (CI 42170), ACID GREEN 50 (CI 44090), BROMOTHYLOL BLUE, ACID BLUE 1 (CI 42045), ACID BLUE 7 (CI 42080), ACID BLUE 9 (CI 42090), ACID BLUE 104 (CI 42735), ACID VIOLET 9 (CI 45190), ACID RED 52 (CI 45100), ACID RED 50 (CI 45220), ACID RED 87 (CI 45380), ACID RED 98 (CI 45405), ACID RED 92 (CI 45410), ACID RED 95 (CI 45425), ACID RED 51 (CI 45430), ACID ORANGE 11 (CI 45370), SOLVENT ORANGE 16 (CI 45396), ACID YELLOW 73 (CI 45350), ACID YELLOW 73 FLUOROSCEIN (CI 45340), ACID YELLOW 1 (CI 10316) et plus particulièrement un ou plusieurs colorants choisis parmi le FD & C RED 40 (CI 16035), le ACID RED 33 (CI 17200), le ACID BLUE 1 (CI 42045), le ACID YELLOW 23 (CI 19140), et leurs mélanges ; et

ii) une composition (B) de fixation top-coat comprenant au moins une résine siliconée et/ou un polyamide siliconé tel que décrit précédemment, et plus particulièrement un mélange de résine siliconée et de polyamide siliconé.

[0474] Selon une autre forme particulière, un kit de maquillage selon l'invention contient au moins :

i) une composition (A) de maquillage « base-coat » comprend au moins un colorant d'acide direct choisi parmi ACID VIOLET 43 (CI 60730), ACID GREEN 25 (CI 61570), ACID BLUE 80 (CI 61785), ACID BLUE 62 (CI 62045), ACID VIOLET 50 (CI 50325), FD& C RED 4 (CI 14700), ACID RED 4 (CI 14720), ACID RED 88 (CI 15620), D & C RED 7 (CI 15850), FD & C RED 40 (CI 16035), ACID RED 27 (CI

16185), ACID RED 28 (CI 16255), ACID RED 41 (CI 16290), ACID RED 33 (CI 17200), ACID RED 1 (CI 18050), ACID RED 155 (CI 18130), ACID RED 180 (CI 18736), ACID RED 163 (CI 24790), ACID RED 73 (CI 27290), ACID ORANGE 6 (CI 14270), ACID ORANGE 7 (CI 15510), FOOD ORANGE 2 (CI 15980), FOOD YELLOW 3 (CI 15985), ACID ORANGE 10 (CI 16230), ACID ORANGE 24 (CI 20170), ACID BLACK 1 (CI 20470), FOOD BLACK 2 (CI 27755), FOOD BLACK 1 (CI 28440), ACID BLACK 2 (CI 50420), ACID YELLOW 9 (CI 13015), ACID YELLOW 11 (CI 18820), ACID YELLOW 17 (CI 18965), ACID YELLOW 23 (CI 19140), BETANIN, ACID, BROMOCRESOL GREEN, FOOD GREEN 3 (CI 42053), ACID GREEN 9 (CI 42100), ACID GREEN 22 (CI 42170), ACID GREEN 50 (CI 44090), BROMOTHYLOL BLUE, ACID BLUE 1 (CI 42045), ACID BLUE 7 (CI 42080), ACID BLUE 9 (CI 42090), ACID BLUE 104 (CI 42735), ACID VIOLET 9 (CI 45190), ACID RED 52 (CI 45100), ACID RED 50 (CI 45220), ACID RED 87 (CI 45380), ACID RED 98 (CI 45405), ACID RED 92 (CI 45410), ACID RED 95 (CI 45425), ACID RED 51 (CI 45430), ACID ORANGE 11 (CI 45370), SOLVENT ORANGE 16 (CI 45396), ACID YELLOW 73 (CI 45350), ACID YELLOW 73 FLUOROSCEIN (CI 45340), ACID YELLOW 1 (CI 10316) et plus particulièrement un ou plusieurs colorants choisis parmi le FD & C RED 40 (CI 16035), le ACID RED 33 (CI 17200), le ACID BLUE 1 (CI 42045), le ACID YELLOW 23 (CI 19140), et leurs mélanges ; et

ii) une composition (B) de fixation « top-coat » telle que décrite précédemment comprenant une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique (11,7/75,6/12,7) stabilisées par un stabilisant copolymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4) ; la dispersion huileuse contenant au total (stabilisant ii) + particules i)) 10 % d'acide acrylique, 10% d'acrylate de méthyle, 60 % d'acrylate d'éthyle et 20% d'acrylate d'isobornyle, tel que le produit de nom INCI : ACRYLATES/ISOBORNYL ACRYLATE COPOLYMER vendu sous la dénomination commerciale MEXOMERE PBM® de la société CHIMEX.

Compositions cosmétiques (A) et (B)

[0475] Selon une forme particulière, les compositions (A) et (B) conformes à la présente invention, comprennent un milieu physiologiquement acceptable.

[0476] Chacune des compositions (A) et (B) peut comprendre en outre un additif cosmétique habituellement utilisé dans son support respectivement anhydre ou aqueux, notamment choisi parmi les conservateurs, des agents bactéricides, des agents antioxydants, des parfums, des charges, des agents épaississants ou gélifiants hydrophiles, des agents épaississants ou gélifiants lipophiles, des actifs lipophiles, des actifs hydrophiles, des colorants liposolubles, des agents hydratants, des agents émollients, des tensioactifs,

des filtres solaires, des absorbeurs d'odeur, et leurs mélanges.

[0477] Il relève des opérations de routine de l'homme de l'art d'ajuster la nature et la quantité des additifs présents dans les compositions conformes à l'invention, de telle sorte que les propriétés cosmétiques désirées de celles-ci n'en soient pas affectées.

[0478] De façon préférentielle, la composition (A) base-coat selon l'invention peut comprendre au moins un agent épaississant et/ou un agent gélifiant hydrophiles de la phase aqueuse.

Gélifiant hydrophile

[0479] Selon une forme particulière de l'invention, la composition (A) de maquillage selon l'invention comprend en plus un ou plusieurs gélifiant(s) hydrophile(s).

[0480] On entend par "gélifiant hydrophile" au sens de la présente invention, un composé apte à gélifier la phase aqueuse des compositions selon l'invention. Plus particulièrement la fonction tenue par ces gélifiants hydrophiles est de structurer la phase aqueuse de la composition. Le gélifiant est avantageusement soluble dans la phase aqueuse de la composition. Le gélifiant utilisable selon l'invention, peut notamment à être caractérisé par sa capacité à former dans l'eau, au-delà d'une certaine concentration C^* , un gel caractérisé par rhéologie oscillatoire ($\mu = 1$ Hz) par un seuil d'écoulement τ_c au moins égal à 10 Pa. Cette concentration C^* peut varier largement selon la nature du gélifiant considéré.

[0481] Les gélifiants hydrophiles peuvent être choisis parmi les polymères carboxyvinyliques tels que les Carbopols® (Carbomers) et les Pemulen® (Copolymère Acrylates/C10-C30Alkylacrylate) ; les polyacrylamides comme par exemple les copolymères réticulés vendus sous les noms Sepigel 305® (nom INCI : Polyacrylamide/C₁₃-C₁₄ Isoparaffin/Laureth 7) ou Simulgel 600® (nom INCI : Acrylamide / Sodium Acryloyldimethyltaurate Copolymer / Isohexadecane / Polysorbate-80) par la société Seppic ; les polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, éventuellement réticulés et/ou neutralisés, comme le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) commercialisé par la société Hoechst sous la dénomination commerciale « Hostacerin AMPS® » (nom INCI: Ammonium Polyacryloyldimethyl Taurate ou le SIMULGEL 800® commercialisé par la société SEPPIC (nom INCI : Sodium Polyacryloyldimethyl Taurate / Polysorbate 80 / Sorbitan Oléates) ; les copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique et d'hydroxyethyl acrylate comme le SIMULGEL NS® et le SEPINOV EMT 10® commercialisés par la société SEPPIC ; les composés celluloseux tels que l'hydroxyéthylcellulose; les polysaccharides et notamment les gommes telles que la gomme de Xanthane, les gommes de guar hydroxypropylée.

[0482] De préférence, on utilisera les composés celluloseux, en particulier l'hydroxyéthylcellulose.

- [0483] Le ou les gélifiants hydrophiles sont de préférence présents dans la composition en une teneur totale allant de 0,1 à 10%, mieux de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids total de ladite composition (A).
- [0484] De façon préférentielle, la composition (B) top-coat selon l'invention peut comprendre en plus au moins un agent épaississant, un agent gélifiant et/ou un agent structurant des huiles.
- [0485] Ce (Ces) composés peuvent notamment être choisis parmi des gélifiants lipophiles comme par exemple les argiles modifiées hydrophobes telles que le silicate de magnésium modifié (BENTONE GEL VS38® de RHEOX), l'hectorite modifiée par le chlorure de distéaryl diméthyl ammonium (nom CTFA : DISTEARDIMONIUM HECTORITE) commercialisé notamment sous la dénomination « BENTONE 38 CE® » par la société RHEOX ou sous la dénomination Bentone 38 VCG® par la société ELEMENTIS.

Procédé de maquillage des sourcils

- [0486] Un objet de la présente demande est un procédé cosmétique de maquillage des matières kératiniques, en particulier des sourcils et la peau notamment le contour des sourcils, consistant à appliquer sur lesdites matières kératiniques :
- au moins une première étape d'application d'une première couche d'une composition (A) de maquillage telle que définie précédemment sur lesdites matières kératiniques, et
 - au moins une deuxième étape d'application sur la couche formée par la composition (A) d'au moins une seconde couche de composition (B) de fixation telle que définie précédemment.
- [0487] Entre l'application, de la première couche avec la composition base-coat (A) et l'application de la deuxième couche avec la composition top coat (B), le temps de séchage varie en fonction de l'applicateur et de la quantité déposée de préférence de 1 à 20 minutes, plus préférentiellement de 3 à 15 minutes.

Conditionnements et applicateurs

- [0488] Les compositions (A) et (B) selon l'invention peuvent être conditionnées chacune dans un récipient délimitant au moins un compartiment qui comprend ladite composition (A) ou (B), ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture.
- [0489] Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui.
- [0490] L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée au corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, une valve, ou un

clapet.

- [0491] Le récipient peut être associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4,887,622. Il peut être également sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère. L'applicateur peut être libre (éponge) ou solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5,492,426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 761 959.
- [0492] Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement.
- [0493] L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, ou par serrage. Par « encliquetage » on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.
- [0494] Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène.
- [0495] Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.
- [0496] Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient.
- [0497] Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.
- [0498] Dans toute la description, y compris les revendications, l'expression « comportant un » doit être comprise comme étant synonyme de « comportant au moins un », sauf si le contraire est spécifié.
- [0499] Les expressions « compris entre ... et ... » et « allant de ... à ... » doivent se

comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.

[0500] L'invention va maintenant être décrite au moyen d'exemples qui sont présents à vocation illustrative uniquement et ne doivent pas être interprétés comme des exemples limitatifs de l'invention.

[0501] Dans la description et les exemples, sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique. Les ingrédients sont mélangés, dans l'ordre et dans les conditions facilement déterminées par l'homme de l'art.

Exemple P1 de préparation de polymère

[0502] On a préparé une dispersion de particules i) de polymère dans l'isododécane, selon le mode de préparation de l'exemple 1, en utilisant :

Etape 1 : 315,2 g d'acrylate d'isobornyle, 12,5 g d'acrylate de méthyle, 12,5 g d'acrylate d'éthyle, 3,4 g de Trigonox 21, 540 g d'isododécane, 360 g d'acétate d'éthyle ; puis ajout après réaction de 540 g d'isododécane et de 360 g d'acétate d'éthyle.

Etape 2 : 145 g d'acrylate de méthyle, 934 g d'acrylate d'éthyle, 157 g d'acide acrylique, 12,36 g de Trigonox 21S, 741,6 g d'isododécane et 494,4 g d'acétate d'éthyle. Après réaction, ajout de 3 litres d'un mélange isododécane/acétate d'éthyle (60/40 poids/poids) et évaporation totale de l'acétate d'éthyle et partielle de l'isododécane pour obtenir un extrait sec de 44 % en poids.

[0503] On a obtenu une dispersion dans l'isododécane de particules i) de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique (11,7/75,6/12,7) stabilisées par un stabilisant ii) copolymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4). La dispersion huileuse contient au total (particules i + stabilisant ii) 10 % d'acide acrylique, 10% d'acrylate de méthyle, 60 % d'acrylate d'éthyle et 20% d'acrylate d'isobornyle.

Exemples de kit 1 à 4 de maquillage

Exemple de kit 1 (selon l'invention)

Composition (A1) de maquillage base-coat

[0504] [Tableaux1]

Ingrédients	Quantité % en poids	Phase
HYDROXYETHYLCELLULOSE	1,35	(a)
Eau	qsp 100	
FD&C RED40 CI 16035	0,25	(b)
POLYSORBATE-80	0,5	
CITRIC ACID	1,5	
PROPYLENE CARBONATE	9,0	(c)
ALCOHOL DENAT.	10,00	
SODIUM HYDROXIDE	q.s. pH = 3	(d)

Protocole de préparation

[0505] Le gel d'hydroxyethylcellulose de la phase (a) a été développé dans l'eau à une température de 70°C jusqu'à l'homogénéisation. Le mélange a ensuite été refroidi sous agitation jusqu'à un retour à température ambiante de 25°C. La phase (b) a été introduite dans le mélange, puis la phase (c). Ensuite, la phase (d) a été ajoutée afin d'ajuster le pH de la composition à 3.

Composition (B1) de fixation top-coat

[0506] [Tableaux2]

Ingrédients (nom INCI)	Quantité % en poids	Phase
ISODODECANE	qsp 100	(a)
TRIMETHYLSILOXYSILICATE (SR 1000® de MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS)	17,5	
DISTEARDIMONIUM HECTORITE (and) PROPYLENE CARBONATE (BENTONE GEL ISD V® de ELEMENTIS)	26	(b)
ISODODECANE	20	
NYLON-611/DIMETHICONE COPOLYMER (DOW CORNING 2-8179 GELLANT®)	11	(c)

Mode de préparation

[0507] La phase (a) a été préparé en mélangeant à température ambiante les ingrédients qui composent cette phase jusqu'à obtenir une phase transparente et homogène. Les ingrédients des phases (b) et (c) ont été fondus dans un poêlon à une température de 95°C jusqu'à obtenir un mélange homogène.

[0508] La phase (a) a été ajoutée et l'agitation et le chauffage ont été maintenus jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Puis, le mélange a été refroidi sous agitation jusqu'à un retour à température ambiante (25°C).

Exemple de kit 2 (selon l'invention)

[0509] La composition de maquillage base-coat est la composition (A₁) telle que décrite dans l'exemple de kit 1.

Composition (B2) top-coat

[0510] [Tableaux3]

Ingrédients (nom INCI)	Quantité % en poids
Dispersion huileuse de l'exemple P ₁	70
DISTEARDIMONIUM HECTORITE (BENTONE 38 VCG de ELEMENTIS)	5
ISODODECANE	qsp 100
PROPYLENE CARBONATE	1,6

Protocole de préparation

[0511] La dispersion huileuse de l'exemple P₁ a été diluée avec l'isododécane. Puis, la bentone a été dispersée dans cette solution jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Le carbonate de propylène a ensuite été ajouté dans ce mélange homogène afin d'activer la bentone et ainsi obtenir un mélange épais.

Exemple de kit 3 (comparatif hors invention)

[0512] La composition de maquillage base-coat est la composition (A₁) telle que décrite dans l'exemple de kit 1.

Composition (B3) top-coat

[0513] [Tableaux4]

Ingrédients (nom INCI)	Quantité % en poids
ACRYLATES/POLYTRIMETHYLSILOXYME THACRYLATE COPOLYMER (DOWSIL FA 4002 ID SILICONE ACRYLATE de DOW CORNING)	85
DISTEARDIMONIUM HECTORITE (BENTONE 38 VCG de ELEMENTIS)	5
ISODODECANE	qsp 100
PROPYLENE CARBONATE	1,6

Protocole de préparation

[0514] Le polymère ACRYLATES/POLYTRIMETHYLSILOXYME THACRYLATE a été dilué avec l'isododécane. Puis, la bentone a été dispersée dans cette solution jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Le carbonate de propylène a ensuite été ajouté dans ce mélange homogène afin d'activer la bentone et ainsi obtenir un mélange épais.

Exemple de kit 4 (comparatif hors invention)

[0515] La composition de maquillage base-coat est la composition (A₁) telle que décrite dans l'exemple de kit 1.

Composition (B4) top-coat (hors invention)

[0516] [Tableaux5]

Ingrédients (nom INCI)	Quantité % en poids
ACRYLATES COPOLYMER (DAITOSOL 5000 AD de DAITO KASEI KOGYO)	100

Tests comparatifs de résistance de l'association base-coat et top-coat à la diffusion du colorant en présence de phase aqueuse.

[0517] On a découpé des plaques de PET transparente carrées de côté 6 cm.

[0518] On a déposé une rondelle adhésive (MONADERM® ref PA22/36 disque double face diamètre 22/36) dont le cercle intérieur est de 22 mm de diamètre permettant de contrôler et de délimiter la surface d'application. On a appliqué ainsi une même quantité de produit par unité de surface. On a déposé dans ce cercle 0,15 g de la composition de maquillage (base-coat). On a laissé sécher le dépôt pendant 6 heures. On a gardé un échantillon qui servira de référence (sans application d'une composition de fixation top-coat). Sur les autres échantillons on a appliqué 0,15 g de la composition de fixation top-coat pour recouvrir la première couche de maquillage. On a laissé sécher chaque échantillon pendant 12 heures à température ambiante (25°C). On a retiré ensuite la rondelle adhésive. Puis on a trempé la plaque recouverte de ce dépôt dans un volume de 150 ml d'eau pendant 20 minutes. On a retiré ensuite la plaque de PET pour évaluer ensuite les traces rouges qui ont diffusées dans l'eau et la quantité restante de produit sur la plaque en PET. Ce test permet d'évaluer la résistance du maquillage appliqué sur la plaque en PET après application successives de la composition de maquillage (base-coat) et de la composition de fixation (top-coat) en observant l'aptitude du colorant à diffuser dans le volume d'eau.

Résultats :

[0519] Il a été observé que le dépôt de l'échantillon de référence sans composition de fixation (top-coat) se dissolvait complètement dans le volume d'eau après deux minutes. Il a été constaté qu'il ne restait plus de couleur sur la plaque de PET et que le volume d'eau était entièrement coloré. Ceci a montré que l'absence de l'application d'une composition top-coat a entraîné une absence de résistance du maquillage en présence d'eau.

[0520] Les essais ont montré que les échantillons traités avec la composition de maquillage

(base-coat) suivi de la composition de fixation (top-coat) selon les exemples de kit 1 et 2 selon l'invention ont conduit à une parfaite résistance au maquillage car aucune molécule de colorant n'a été retrouvé dans l'eau.

[0521] En revanche, l'exemple de kit 3 hors invention dans lequel la composition de fixation top-coat comprend un polymère filmogène du type copolymère acrylate siliconé présentait une résistance à l'eau insuffisante qui se traduisait par une diffusion du colorant dans le volume d'eau qui est devenu rosé. Il en est de même pour l'exemple de kit 4, dans lequel la composition de fixation (top-coat) comprend un latex filmogène.

[0522] Par conséquent, le procédé mettant en œuvre l'application de la composition de maquillage (base-coat) aqueuse suivi de l'application de la composition de fixation (top-coat) anhydre comprenant un polymère filmogène constitué du mélange polyamide siliconé/ résine siliconée ou constitué de la dispersion de l'exemple P₁ conduit à un maquillage ayant une bonne tenue à l'eau.

Revendications

- [Revendication 1] Kit de maquillage de matières kératiniques, en particulier des sourcils et de la peau autour des sourcils, comprenant :
- a) une première composition (A) de maquillage aqueuse base-coat comprenant au moins un colorant hydrosoluble ; et
 - b) une deuxième composition (B) de fixation top-coat comprenant une phase huileuse continue contenant :
 - i) au moins un polymère filmogène hydrophobe différent des co-polymères acrylates siliconés ; et
 - iii) au moins une huile volatile hydrocarbonée.
- [Revendication 2] Kit de maquillage selon la revendication 1, où le ou les colorants directs acides sont présents à une teneur totale inférieure à 5%, de préférence inférieure à 3%, et plus préférentiellement comprise entre 0,01 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition (A).
- [Revendication 3] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le colorant direct acide est choisi parmi ACID VIOLET 43 (CI 60730), ACID GREEN 25 (CI 61570), ACID BLUE 80 (CI 61785), ACID BLUE 62 (CI 62045), ACID VIOLET 50 (CI 50325), FD& C RED 4 (CI 14700), ACID RED 4 (CI 14720), ACID RED 88 (CI 15620), D & C RED 7 (CI 15850), FD & C RED 40 (CI 16035), ACID RED 27 (CI 16185), ACID RED 28 (CI 16255), ACID RED 41 (CI 16290), ACID RED 33 (CI 17200), ACID RED 1 (CI 18050), ACID RED 155 (CI 18130), ACID RED 180 (CI 18736), ACID RED 163 (CI 24790), ACID RED 73 (CI 27290), ACID ORANGE 6 (CI 14270), ACID ORANGE 7 (CI 15510), FOOD ORANGE 2 (CI 15980), FOOD YELLOW 3 (CI 15985), ACID ORANGE 10 (CI 16230), ACID ORANGE 24 (CI 20170), ACID BLACK 1 (CI 20470), FOOD BLACK 2 (CI 27755), FOOD BLACK 1 (CI 28440), ACID BLACK 2 (CI 50420), ACID YELLOW 9 (CI 13015), ACID YELLOW 11 (CI 18820), ACID YELLOW 17 (CI 18965), ACID YELLOW 23 (CI 19140), BETANIN, ACID, BROMOCRESOL GREEN , FOOD GREEN 3 (CI 42053), ACID GREEN 9 (CI 42100), ACID GREEN 22 (CI 42170), ACID GREEN 50 (CI 44090), BROMOTHYLOL BLUE, ACID BLUE 1 (CI 42045), ACID BLUE 7 (CI 42080), ACID BLUE 9 (CI 42090), ACID BLUE 104 (CI 42735), ACID VIOLET 9 (CI 45190), ACID RED 52 (CI 45100), ACID RED 50 (CI 45220), ACID RED 87 (CI 45380), ACID RED 98 (CI 45405), ACID RED 92 (CI 45410),

ACID RED 95 (CI 45425), ACID RED 51 (CI 45430), ACID ORANGE 11 (CI 45370), SOLVENT ORANGE 16 (CI 45396), ACID YELLOW 73 (CI 45350), ACID YELLOW 73 FLUOROSCEIN (CI 45340), ACID YELLOW 1 (CI 10316) et plus particulièrement un ou plusieurs colorants choisis parmi le FD & C RED 40 (CI 16035), le ACID RED 33 (CI 17200), le ACID BLUE 1 (CI 42045), le ACID YELLOW 23 (CI 19140), et leurs mélanges.

[Revendication 4] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes où dans la composition (A), l'eau est présente en une teneur supérieure ou égale à 40 % en poids, plus préférentiellement allant de 45 à 90% en poids, en particulier allant de 50 à 85 % en poids par rapport au poids total de la composition (A).

[Revendication 5] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où dans la composition (A), la phase aqueuse comprend au moins un solvant pro-pénétrant, de préférence choisi parmi les glycols comme le propanediol, le propylène glycol, le butylène glycol, le pentylène glycol ; les esters cycliques de glycol comme le propylène carbonate, le butylène carbonate, l'alcool benzylique, et leurs mélanges.

[Revendication 6] Kit de maquillage selon la revendication 5, où dans la composition (A), le solvant pro-pénétrant est présent en une teneur inférieure ou égale à 30 %, de préférence inférieure ou égale à 25 %, et plus préférentiellement allant de 4 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition (A).

[Revendication 7] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où dans la composition (A), le pH est inférieur à 6, plus préférentiellement allant de 2 à 6, et mieux encore allant de 2 à 5.

[Revendication 8] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où la composition (B) comprend au moins un polymère filmogène hydrophobe choisi parmi :

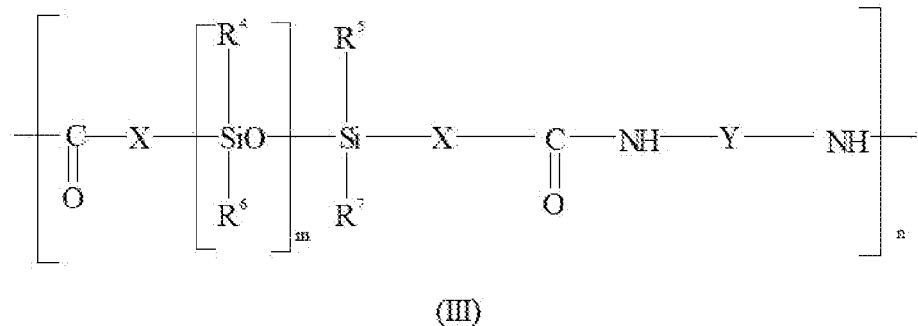
- i. Une résine siliconée
- ii. Un polyamide siliconé
- iii. Un copolymère éthylénique séquencé (également appelé polymère éthylénique séquencé), contenant au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 40°C et étant issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs premiers monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères à une

température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, et au moins une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C et étant issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs deuxièmes monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères à une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, ladite première séquence et ladite deuxième séquence étant reliées entre elles par un segments intermédiaire statistique comprenant au moins un desdits premiers monomères constitutifs de la première séquence et au moins un desdits deuxièmes monomères constitutifs de la deuxième séquence, et ledit copolymère séquencé ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.

- iv. Une dispersion huileuse comprenant au moins :
- i) des particule(s) comportant :
 - a) au moins un copolymère éthylénique de a_1) (C_1-C_4)(alkyl)acrylate de (C_1-C_4)alkyle, et de a_2) monomères éthyléniques comprenant un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle tel que benzyle ; en particulier a_2) est un acide (C_1-C_4)(alkyl)acrylique, plus particulièrement les copolymères de (méth)acrylate de (C_1-C_4)alkyle et d'acide (méth)acrylique ; et
 - ii) au moins un agent stabilisant polymérique choisi parmi :
 - b) les polymères de monomères (C_1-C_6)(alkyl)acrylate de (C_3-C_{12})cycloalkyle tels que les (méth)acrylates d'isobornyle ; et
 - c) les copolymères de c_1) (C_1-C_6)(alkyl)acrylate de (C_3-C_{12})cycloalkyle tels que les (méth)acrylate de (C_1-C_4)alkyle ; et
 - iii) au moins une huile hydrocarbonée, de préférence une huile hydrocarbonée volatile.

- [Revendication 9] Kit de maquillage selon la revendication 8, où la résine siliconée est de type MQ et choisie parmi une résine de type Trimethylsiloxysilicate.
- [Revendication 10] Kit de maquillage selon la revendication 8 ou 9, où la résine siliconée est présente dans la composition (B) en une teneur en matière sèche de résine allant de 4 à 35 % en poids par rapport au poids total de la composition ; ou allant de 6 à 30 % en poids ; ou allant de 8 à 25 % en poids par rapport au poids de la composition (B).

[Revendication 11] Kit de maquillage selon la revendication 8 où le polyamide siliconé répond à la formule (III) suivante :



dans laquelle R4, R5, R6 et R7 représentent indépendamment, un groupe alkyle en C1 à C40, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH3, C2H5, n-C3H7 ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle, et m va de 1 à 700, ou de 15 à 500, ou de 50 à 200 et n va de 1 à 500, ou de 1 à 100 et mieux encore de 4 à 25 ; de préférence un polyamide siliconé a pour nom INCI : NYLON-611/DIMETHICONE COPOLYMER.

[Revendication 12] Kit de maquillage selon la revendication 8 ou 11, où la teneur en polyamide siliconé varie de 5 à 30 % en poids ; ou de 8 à 25 % en poids ; ou de 10 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition (B).

[Revendication 13] Kit de maquillage selon la revendication 8 où la composition (B) comprend au moins une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique (11,7/75,6/12,7) stabilisées par un stabilisant copolymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4) ; la dispersion huileuse contenant au total (stabilisant ii) + particules i)) 10 % d'acide acrylique, 10% d'acrylate de méthyle, 60 % d'acrylate d'éthyle et 20% d'acrylate d'isobornyle.

[Revendication 14] Kit de maquillage selon la revendication 8 ou 13, où la quantité de dispersion huileuse dans la composition (B) selon l'invention comprend de préférence une teneur en matière sèche (ou matière active) de polymères de particule i) + polymères dispersant ii) selon l'invention, allant de 20 % à 45 % en poids, par rapport au poids total de la composition (B), et plus préférentiellement allant de 25 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition (B).

[Revendication 15] Kit de maquillage selon l'une des revendications précédentes où l'huile

hydrocarbonée volatile dans la composition (B) de l'invention est choisie parmi :

- les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les isoalcanes en C₈-C₁₆ d'origine pétrolière ;
- les alcanes linéaires en C₁₁-C₁₄, et leurs mélanges ; plus préférentiellement est l'isododécane.

- [Revendication 16] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où la teneur en huile(s) volatile hydrocarbonée(s) dans la composition (B) selon l'invention est supérieure ou égale à 20 % en poids ; ou de 30 à 70 % en poids ; ou de 35 à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition (B).
- [Revendication 17] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où la composition (B) est anhydre.
- [Revendication 18] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, où la composition (B) est une émulsion eau-dans-huile, de préférence comprenant au moins un tensioactif émulsionnant de HLB inférieur ou égal à 8, et plus particulièrement allant de 3 à 8.
- [Revendication 19] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où la compositions (A) et/ou la composition (B) comprennent en plus au moins une matière colorante, en particulier choisie parmi les pigments, les nacres et leurs mélanges.
- [Revendication 20] Procédé cosmétique de maquillage des matières kératiniques, en particulier des sourcils et de la peau autour des sourcils, comprenant :
- au moins une première étape d'application d'une première couche de composition (A) telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes, sur lesdites matières kératiniques, et
 - au moins une deuxième étape d'application sur la couche formée par la composition (A) d'au moins une seconde couche de composition (B) telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 898928
FR 2109496

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 936 420 A1 (OREAL [FR]) 2 avril 2010 (2010-04-02) * page 26, ligne 35 – page 27, ligne 1; revendications; exemples * -----	1-20	A61K8/40 A61K8/72 A61Q1/02 A61Q1/10 A61K8/49
A	FR 3 088 206 A1 (OREAL [FR]) 15 mai 2020 (2020-05-15) * le document en entier * -----	1-20	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61Q A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 mai 2022		Donovan-Beermann, T	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2109496 FA 898928**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **23-05-2022**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2936420	A1	02-04-2010	BR	PI0919783 A2		17-07-2012
			CN	101711727 A		26-05-2010
			EP	2168569 A2		31-03-2010
			FR	2936420 A1		02-04-2010
			JP	2010083889 A		15-04-2010
			RU	2009136284 A		10-04-2011
			US	2010080766 A1		01-04-2010

FR 3088206	A1	15-05-2020	FR	3088206 A1		15-05-2020
			WO	2020099109 A1		22-05-2020
