(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 951 641**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **09 57572**

(51) Int Cl[8] : ***A 61 K 8/72*** *(2006.01), A 61 Q 1/06*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 28.10.09.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 29.04.11 Bulletin 11/17.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *L'OREAL Société anonyme* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** ILEKTI PHILIPPE.

(73) **Titulaire(s) :** L'OREAL Société anonyme.

(74) **Mandataire(s) :** L'OREAL.

(54) COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN POLYMERE SEQUENCE ET UNE RESINE SILICONEE.

(57) La présente invention concerne une composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin des matières kératiniques comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins:

a) un copolymère éthylénique séquencé (également appelé polymère éthylénique séquencé), contenant au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40°C, et au moins une deuxième séquence ayant 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 monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence, et ledit copolymère séquencé ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2, et au moins

b) une résine siliconée

c) une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles,

ladite composition comprenant de 0 à 10% en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention permet l'obtention d'un dépôt homogène et confortable sur les lèvres ou la peau, présentant notamment des propriétés de tenue de la couleur et de la brillance dans le temps améliorées.

FR 2 951 641 - A1

La présente invention se rapporte à une composition cosmétique de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau ou des lèvres, comprenant un polymère séquencé et une résine de silicone.

Dans le domaine cosmétique, la mise au point de formulations dotées à la fois de bonnes propriétés en termes d'application et de confort, et de propriétés satisfaisantes en termes de confort, de brillance, de tenue, notamment de tenue dans le temps, relève d'un objectif permanent.

Il est connu des documents EP 1 411 069 et EP 1 882 709, des compositions cosmétiques contenant des polymères séquencés éthyléniques connus pour obtenir après application sur les matières kératiniques, notamment les lèvres, un dépôt de maquillage présentant une bonne tenue. En particulier pour les rouges à lèvres, le maquillage présente une bonne tenue du dépôt dans le temps dudit rouge à lèvres sur les lèvres.

Cependant, de tels polymères séquencés sont véhiculés dans des huiles volatiles dont le point éclair est inférieur à 80°C (celles-ci pouvant par exemple être utilisées en tant que solvant de polymérisation du polymère filmogène), telles que l'idododécane. Or, ces huiles volatiles nuisent à la brillance du dépôt de maquillage obtenu et confèrent à la composition des sensations d'inconfort à l'application sur les lèvres ou la peau.

En effet, la présence d'une teneur élevée (c'est-à-dire supérieure à 10%) en huile volatile dont le point éclair est inférieur à 80°C engendre une sensation de sécheresse et de tiraillement sur les lèvres ou la peau (sensation d'inconfort).

De plus, la présence de cette huile volatile implique des contraintes en termes de procédé de préparation en particulier pour la préparation de rouges à lèvres comprenant des corps gras solides tels que des cires ayant un point de fusion élevé (en particulier supérieur ou égal à 45 °C), pour lesquels il est nécessaire de chauffer à une température généralement supérieure à celle du point éclair de l'huile volatile.

Par ailleurs, ces compositions contenant une huile volatile doivent être conditionnées dans un packaging (emballage) étanche afin de préserver toute évaporation du solvant (c'est-à-dire de l'huile volatile) de la composition pendant le stockage. Cette contrainte du packaging étanche représente un coût supplémentaire de fabrication.

Pour pallier ces problèmes rencontrés avec les huiles volatiles, la solution est d'utiliser une huile non volatile. Cependant la présence de cette dernière engendre une

perte de en termes de tenue dans le temps du dépôt de maquillage formé sur la peau ou les lèvres. En particulier, le dépôt formé à tendance à se fragiliser ou se fragmenter, et à s'accumuler dans les ridules sur la peau ou le contour des lèvres dès 1 heure après l'application, alors que l'on souhaite qu'il conserve son intégrité et reste homogène, notamment pendant une durée de 2 ou 3 heures, voire pendant 4 ou 6 heures. En particulier, le dépôt formé a tendance à se fragiliser au contact des matières grasses en particulier lors d'un repas, ou au contact de la salive.

Il a été envisagé de compenser la perte en tenue de la composition en ajoutant une résine hydrocarbonée de type copolymère styrène/méthyl styrène/ indène hydrogéné (comme par exemple la Régalite de chez EASTMAN CHEMICAL) à la composition. Cependant, la présence d'une telle résine permet d'améliorer la tenue de la brillance du dépôt formé sur la peau ou les lèvres, mais la tenue du dépôt dans le temps reste insuffisante, car on observe une fragmentation et une perte d'homogénéité du dépôt après 2 heures et donc une perte de la couleur du maquillage.

Il existe donc un besoin de disposer d'une composition cosmétique contenant un polymère filmogène séquencé permettant d'obtenir un dépôt sur les lèvres ou la peau présentant de bonnes propriétés de tenue dans le temps et un confort amélioré en présence d'huile non volatile, et ne présentant pas les contraintes de procédé de fabrication et de packaging citées précédemment.

Les inventeurs ont découvert qu'une telle composition pouvait être obtenue en associant le polymère séquencé à une résine siliconée en présence d'huile non volatile, et d'une teneur nulle ou faible en huile volatile dont le point éclair est inférieur à 80°C.

Une telle composition appliquée sur les matières kératiniques, notamment la peau ou les lèvres, permet d'obtenir un dépôt (notamment de maquillage) présentant, lorsqu'elle est appliquée sur la peau ou les lèvres, de bonnes propriétés de confort (absence de sensation de tiraillement, de sècheresse), de brillance, et dont le dépôt présente une tenue dans le temps (pas de fragilisation ou de fragmentation du dépôt qui reste homogène) satisfaisante, notamment pendant une durée de 2 ou 3 heures, voire pendant 4 ou 6 heures.

Lorsque la composition est un stick, on observe également des bonnes propriétés de glissant, de bon délitage, permettant de former un dépôt homogène et épais sur la peau ou les lèvres.

Par ailleurs, la résine siliconée est compatible avec les polymères éthyléniques séquencés et permet l'obtention d'une composition et d'un dépôt sur la peau ou les lèvres homogènes. Au contraire, les élastomères d'organopolysiloxane réticulés, tels que ceux vendus sous les dénominations KSG par la société Shin Etsu, sont incompatibles avec ces polymères séquencés : lorsqu'ils leur sont associés cela conduit à l'obtention d'une composition présentant la formation de grains, de grumeaux et/ou un déphasage de la composition.

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins :

a) un copolymère éthylénique séquencé, contenant au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) 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 a 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 a 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,

b) une résine siliconée,

c) une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles,

ladite composition comprenant de 0 à 10% en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, par rapport au poids total de la composition.

Dans le cadre de la présente invention, le terme « matières kératiniques » comprend la peau, les lèvres, les ongles, les cheveux, les cils et les sourcils.

L'invention a également pour objet, selon un autre aspect, un procédé cosmétique de maquillage des matières kératiniques, notamment de la peau ou des lèvres, comprenant l'application sur les matières kératiniques, notamment sur la peau ou les lèvres d'une composition telle que définie précédemment.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'une composition telle que décrite précédemment pour obtenir un maquillage des matières kératiniques présentant des propriétés de confort et/ou de tenue du dépôt dans le temps.

Un objet de la présente invention est également un produit de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques comprenant au moins une première composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une résine siliconée et au moins une seconde composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins :

a) un polymère éthylénique séquencé,

b) une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles,

ladite seconde composition comprenant de 0 à 10% en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, par rapport au poids total de la composition,

lesdites compositions étant conditionnées séparément dans des compartiments ou récipients indépendants.

Le produit de l'invention peut être en particulier un produit de maquillage de la peau, ou des lèvres.

Par produit de maquillage, on entend un produit contenant un agent colorant permettant le dépôt d'une couleur sur une matière kératinique (notamment la peau ou les lèvres) par l'application sur la matière kératinique de produits tels que des rouges à lèvres, des fards, des eye-liners, des fonds de teint ou des autobronzants.

Le produit selon l'invention comprend au moins deux compositions cosmétiquement acceptables conditionnées séparément ou ensemble dans un même article de conditionnement ou dans au moins deux articles de conditionnement séparés. De préférence, ces compositions sont conditionnées séparément et avantageusement, dans des articles de conditionnement séparés.

L'invention a aussi pour objet un kit de maquillage contenant un produit cosmétique tel que défini précédemment, dans lequel les différentes compositions sont conditionnées séparément et sont avantageusement accompagnées de moyens d'application appropriés. Ces moyens peuvent être des pinceaux, des brosses, des stylos, des crayons, des feutres, des plumes, des éponges, des tubes et /ou des embouts mousse.

Un objet de la présente invention est également un procédé cosmétique de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques :

d'au moins une première composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une résine siliconée,

et d'une deuxième composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins :

a) un polymère éthylénique séquencé,

b) une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles,

ladite seconde composition comprenant de 0 à 10% en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, par rapport au poids total de la composition.

La première composition du produit selon l'invention peut constituer une couche de base appliquée sur la matière kératinique et la seconde composition une couche de dessus. Il est possible d'appliquer sous la première couche une sous couche ayant la constitution ou non de la seconde couche.

En particulier la couche de base est un rouge à lèvres, un fond de teint, un mascara, un brillant à lèvres, un eye-liner, un produit de maquillage du corps, et la couche du dessus (ou « top coat ») un produit de soin ou de protection.

L'invention se rapporte aussi à un procédé de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau et/ou des lèvres, consistant à appliquer sur les matières kératiniques un produit cosmétique tel que défini précédemment.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin ou de maquillage des métières kératiniques, consistant à appliquer sur la peau, les lèvres et/ou les phanères une première couche

d'une première composition contenant une résine siliconée,

puis à appliquer, sur tout ou partie de la première couche,

une seconde couche d'une seconde composition comprenant au moins

a) un polymère éthylénique séquencé,

b) une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles,

ladite seconde composition comprenant de 0 à 10% en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, par rapport au poids total de la seconde composition.

RESINE SILICONEE

La composition selon l'invention, ou la première composition du produit selon l'invention, comprend au moins une résine siliconée.

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, une polydiméthylsiloxane n'est pas une résine de silicone.

La nomenclature des résines de silicone (également appelées résines de siloxanes ou résine 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.

La lettre « M » représente l'unité Monofonctionnelle de formule $R1R2R3SiO_{1/2}$, l'atome de silicium étant relié à un seul atome d'oxygène dans le polymère

comprenant cette unité.

La lettre « D » signifie une unité Difonctionnelle $R1R2SiO_{2/2}$ dans laquelle l'atome de silicium est relié à deux atomes d'oxygène

La lettre « T » représente une unité Trifonctionnelle de formule $R1SiO_{3/2}$.

De telles résines sont décrites par exemple dans « Encyclopedia of Polymer Science and Enginnering, 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.

Dans les motifs M, D, T définis précédemment, R, à savoir R1 et R2, représente un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényl, un groupe phénylalkyl ou bien encore un groupe hydroxyle.

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.

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.

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 :

A titre d'exemple de résines siliconées de type MQ, on peut citer les alkylsiloxysilicates de formule $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$ (unités MQ) dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80, et tel que le groupement R1 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 méthyl.

- Comme exemple de résines siliconées solides de type MQ de type triméthylsiloxysilicate 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.

- Comme résines siliconées comprenant des motifs MQ siloxysilicates, on peut également citer les résines phénylalkylesiloxysilicate, telle que la phénylpropyldiméthylsiloxysilicate (Silshine 151 commercialisée par la société General Electric). La préparation de telles résines est décrite notamment dans le brevet US5817302.

Résines T :

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.

De préférence, on peut utiliser les résines polyméthylsilsesquioxanes 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 :

A titre de résine comprenant des motifs MQT, on connaît notamment celles citées dans le document US 5 110 890.

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.

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

(i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$

(ii) $(R2_2SiO_{2/2})_b$

(iii) $(R3SiO_{3/2})_c$ et

(iv) $(SiO_{4/2})_d$

avec

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

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, 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.

De façon préférée la résine de siloxane comprend les unités :

(i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$

(iii) $(R3SiO_{3/2})_c$ et

(iv) $(SiO_{4/2})_d$

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.

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 $(R3SiO_{3/2})_c$,

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.

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 du fait de l'absence de percolation des particules rigides de résine MQ dans le dépôt.

Ainsi façon préférée, la résine siliconée est choisie parmi le groupe comprenant :

a) une résine de type MQ, notamment choisie parmi (i) les alkylsiloxysilicates, qui peuvent être des triméthylsiloxysilicates, de formule $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$, dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80, et tel que le groupement R1 représente un radical hydrocarboné ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényl, un groupe phénylalkyle ou bien un groupe hydroxyle, et de préférence est un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence, un groupe méthyl, et (ii) les résines phénylalkylesiloxysilicate, telle que la phénylpropyldiméthylsiloxysilicate, et/ou

b) une résine de type T, notamment choisie parmi les polysilsesquixanes de formule $(RSiO_{3/2})_x$, dans laquelle x est supérieur à 100 et le groupement R est un groupement alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple un groupe méthyle, lesdites polysilsesquioxanes pouvant en outre comprendre des groupes terminaux Si-OH, et/ou

c) une résine de type MQT, notamment de type MQT-propyl, pouvant comprendre les unités (i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$, (ii)$(R2_2SiO_{2/2})_b$, (iii) $(R3SiO_{3/2})_c$ et (iv) $SiO_{4/2})_d$,

avec R1, R2 et R3 représentant indépendamment un radical hydrocarboné, notamment alkyle, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényl, un groupe phénylalkyl ou bien encore un groupe hydroxyle et de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupement phényl,

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,

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

De façon préférée, la résine siliconée est présente dans la composition selon l'invention en une teneur totale en matière sèche de résine allant de 1 % à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 2 % à 30 % en poids, et mieux allant de 3 % à 25 % en poids.

De façon préférée, la résine siliconée et le copolymère éthylénique séquencé sont présents dans la composition selon l'invention en des teneurs telles que le ratio pondéral résine siliconée / copolymère éthylénique séquencé est compris entre 1/20 et 20/1, de préférence entre 1 /10 et 10/1, ou mieux entre 1/5 et 5/1.

COPOLYMERE ETHYLENIQUE SEQUENCE

La composition selon la présente invention, ou la seconde composition du produit selon l'invention, contient au moins un copolymère éthylénique séquencé (également appelé polymère éthylénique séquencé), contenant au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) 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 a 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 a 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.

Le polymère séquencé utilisé selon l'invention comprend ainsi au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence.

Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.

Par polymère "séquencé", on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences distinctes, de préférence au moins 3 séquences distinctes.

Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

Le polymère éthylénique séquencé utilisé selon l'invention est préparé exclusivement à partir de monomères monofonctionnels.

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.

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.

La première séquence et la deuxième séquence du polymère utilisé dans l'invention peuvent être avantageusement incompatibles l'une avec l'autre.

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 (20°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 au première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé +/- 15%.

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.

Bien entendu, dans le cas d'une polymérisation réalisée dans un solvant unique, ce dernier est le solvant majoritaire.

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 première et deuxième séquences.

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.

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.

De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.

Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux à 95% et encore mieux à 100%.

Le polymère séquencé selon l'invention est avantageusement un polymère éthylénique séquencé filmogène.

Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

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.

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.

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 inférieurs 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 (20°C).

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

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.

De manière plus spécifique, par "polymère non élastomére" on désigne un polymère ayant une recouvrance instantanée R_i < à 50% et une recouvrance retardée R_{2h} < 70% après avoir subi un allongement de 30%. De préférence, R_i est < à 30 %, et R_{2h} < 50%.

Plus précisément, le caractère non élastomérique du polymère est déterminé selon le protocole suivant :

On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée puis séchage pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à 23±5°C et 50±10 % d'humidité relative.

On obtient alors un film d'environ 100 µm d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et d'une longueur de 80 mm.

On impose à cet échantillon une sollicitation de traction à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour le séchage.

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale (I_0) de l'éprouvette.

On détermine la recouvrance instantanée Ri de la manière suivante :

- on étire l'éprouvette de 30 % (ε_{max}) c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale (I_0)

- on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 50 mm/min et on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage, après retour à contrainte charge nulle (ε_i).

La recouvrance instantanée en % (R_i) est donnée par la formule ci-après:

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

Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure après 2 heures le taux d'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage (ε_{2h}), 2 heures après retour à la contrainte charge nulle.

La recouvrance retardée en % (R_{2h}) est donnée par la formule ci-après:

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

A titre purement indicatif, un polymère selon un mode de réalisation de l'invention possède de préférence une recouvrance instantanée R_i de 10% et une recouvrance retardée R_{2h} de 30%.

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

Avantageusement, 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.

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.

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).

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

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

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

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 .

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 :

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

ϖ_i étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considerée et Tg_i étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i.

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

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.

On entend désigner dans la présente invention, par l'expression « compris entre … et … », un intervalle de valeurs dont les bornes mentionnées sont exclues, et « de … à … » et « allant de … à … », un intervalle de valeurs dont les bornes sont inclues.

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

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

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).

Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de 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.

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 :

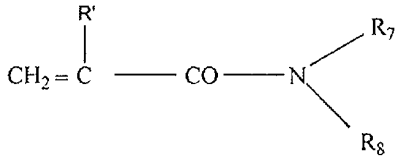
- les méthacrylates de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR_{11}$

dans laquelle R_{11} 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 R_{11} représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12}, de préférence un cycloalkyle C_8 à C_{12}, tel que le méthacrylate d'isobornyle,

- les acrylates de formule $CH_2 = CH\text{-}COOR_{12}$

dans laquelle R_{12} représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel qu'un groupe isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



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 isononyle ; 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.

La première séquence est avantageusement obtenue à partir d'au moins un monomère acrylate de formule $CH_2 = CH\text{-}COOR_{12}$ et d'au moins un monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR_{12}$ dans laquelle R_{12} représente un groupe

cycloalkyle C_4 à C_{12}, de préférence un cycloalkyle C_8 à C_{12}, 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.

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

i) d'au moins un monomère acrylate de formule $CH_2 = CH\text{-}COOR_{12}$ dans laquelle R_{12} représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12}, de préférence un groupe cycloalkyle en C_8 à C_{12}, tel que l'isobornyle,

- ii) et d'au moins un monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR'_{12}$ dans laquelle R'_{12} représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12}, de préférence un groupe cycloalkyle en C_8 à C_{12}, tel que l'isobornyle.

Selon un mode de mise en œuvre, la première séquence est obtenue à partir d'au moins un monomère acrylate de formule $CH_2 = CH\text{-}COOR_{12}$ dans laquelle R_{12} représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12}, tel que l'isobornyle, et d'au moins un monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR'_{12}$ dans laquelle R'_{12} représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12}, tel que l'isobornyle.

De façon préférée, R_{12} et R'_{12} représentent indépendamment ou simultanément un groupe isobornyle.

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.

La première séquence peut être obtenue exclusivement à partir dudit monomère acrylate et dudit monomère méthacrylate.

Le monomère acrylate et le monomère méthacrylate sont de préférence dans des propositions massiques comprises entre 30 :70 et 70 :30, de préférence entre 40 :60 et 60 :40, notamment de l'ordre de 50 :50.

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%.

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.

La deuxième séquence a avantageusement une température de transition vitreuse Tg inférieure ou égale à 20°C a par exemple une Tg 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.

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.

Cette séquence peut également être appelée « séquence souple ».

Le monomère ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C (appelé deuxième monomère) est, de préférence, choisi parmi les monomères suivants:

- les acrylates de formule $CH_2 = CHCOOR_{13}$,

R_{13} représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12}, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,

- les méthacrylates de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR_4$,

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 0, N et S;

- les esters de vinyle de formule $R_5\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH = CH_2$

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.

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

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

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

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.

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.

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 $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR_6$

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 $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR_9$,

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 0, 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 $CH_2 = CHCOOR_{10}$,

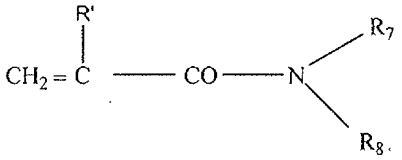
R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10} représente un alkyle en 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 polyoxyéthylèné comprenant de 5 à 10 motifs d'oxyde d'éthylène.

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 $CH_2 = C(CH_3)$-$COOR_{11}$

dans laquelle R_{11} 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 :



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 isononyle ; 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.

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.

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.

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 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.

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.

Selon un mode de réalisation, la première séquence ne comprend pas de monomère additionnel.

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.

Selon un mode de réalisation préféré, l'invention concerne une composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin des matières kératiniques comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins :

a) un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de formule $CH_2 = CH\text{-}COOR_{12}$ dans laquelle R_{12} représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12} et/ou au moins un monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR'_{12}$ dans laquelle R'_{12} représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12}, au moins un deuxième monomère acrylate de formule $CH_2 = CHCOOR_{13}$, dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12}, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, et au moins un monomère acide acrylique,

b) une résine siliconée,

c) une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles,

ladite composition comprenant de 0 à 10% en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, par rapport au poids total de la composition.

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.

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.

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.

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

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.

La formation de la deuxième séquence est initiée lorsque les premiers monomères ne réagissent plus ou ne s'incorporent plus dans la chaine polymérique soit parce qu'ils sont tous consommés soit parce que leur réactivité ne leur permet plus d'être.

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.

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.

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 :

Le copolymère éthylénique séquencé selon l'invention est préparé par polymérisation radicalaire libre, selon les techniques bien connues de ce type de polymérisation.

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.

En particulier, à titre d'amorceur à fonction peroxyde, on peut citer par exemple:

a. les péroxyesters, tel que le terbutyl-péroxyacétate, le perbenzoate de tertiobutyle, le tertbutyl péroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S d'Akzo Nobel), le 2,5-bis(2-éthylhexanoylpéroxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox 141 d'Akzo Nobel) ;
b. les péroxydicarbonates, tel que le di-isopropylpéroxydicarbonate ;
c. les péroxycetones, tel que le méthyléthylcétone péroxyde ;
d. hydropéroxydes, tel que l'eau oxygénée (H_2O_2), le terbutylhydropéroxyde ;
e. les péroxydes de diacyle, tel que l'acétyl péroxyde, le benzoyl péroxyde ;
f. les péroxydes de dialkyle, tel que le di-tertiobutyle péroxyde ;
g. les péroxydes inorganiques, tel que le péroxodisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$);

A titre d'amorceur sous forme de couple d'oxydoréduction, on peut citer le couple thiosulfate de potassium + peroxodisulfate de potassium par exemple.

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.

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.

Comme indiqué précédemment, 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).

Le copolymère séquencé peut être préparé par polymérisation radicalaire libre, et en particulier par un procédé consistant à mélanger, dans un même réacteur, un solvant de polymérisation, un amorceur, au moins un monomère de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C selon la séquence suivante :

- on verse dans le réacteur, une partie du solvant de polymérisation et éventuellement une partie de l'amorceur et des monomères de la première coulée, mélange que l'on chauffe à une température de réaction comprise entre 60 et 120 °C,
- on verse ensuite, en une première coulée, ledit au moins un premier monomère de Tg supérieure ou égale à 40°C et éventuellement une partie de l'amorceur que l'on laisse à réagir pendant une durée T correspondant à un taux de conversion desdits monomères de 90 % maximum,
- on verse ensuite dans le réacteur, en une deuxième coulée, à nouveau de l'amorceur de polymérisation, ledit au moins un deuxième monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C, qu'on laisse réagir pendant une durée T' au bout de laquelle le taux de conversion desdits monomères atteint un plateau,
- on ramène le mélange réactionnel à température ambiante.

De façon préférée, le copolymère peut être préparé par polymérisation radicalaire libre, en particulier par un procédé consistant à mélanger, dans un même réacteur, un solvant de polymérisation, un amorceur, un monomère acide acrylique, au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C, au moins un

monomère acrylate de formule $CH_2 = CH\text{-}COOR_{12}$ dans laquelle R_{12} représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12}, et au moins un monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR'_{12}$ dans laquelle R'_{12} représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12}, selon la séquence d'étape suivante :

- on verse dans le réacteur, une partie du solvant de polymérisation et éventuellement une partie de l'amorceur et des monomères de la première coulée, mélange que l'on chauffe à une température de réaction comprise entre 60 et 120 °C,
- on verse ensuite, en une première coulée, ledit au moins monomère acrylate de formule $CH_2 = CH\text{-}COOR_{12}$ et ledit au moins monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR'_{12}$ en tant que monomères de Tg supérieure ou égale à 40°C, et éventuellement une partie de l'amorceur que l'on laisse à réagir pendant une durée T correspondant à un taux de conversion desdits monomères de 90 % maximum,
- on verse ensuite dans le réacteur, en une deuxième coulée, à nouveau de l'amorceur de polymérisation, le monomère acide acrylique et ledit au moins monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C, qu'on laisse réagir pendant une durée T' au bout de laquelle le taux de conversion desdits monomères atteint un plateau,
- on ramène le mélange réactionnel à température ambiante.

Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. En particulier, à titre de solvant de polymérisation utilisable on peut citer :

- les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ;
- les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ;
- les esters à chaîne courte (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, l'acétate d'isopentyle ;
- les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ;
- les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane, l'isohexadécane ;

- les composés cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ; les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.

Classiquement, le solvant de polymérisation est une huile volatile de point éclair inférieur à 80°C. Le point éclair est mesuré en particulier selon la Norme Iso 3679.

Le solvant de polymérisation peut être choisi notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que l'isododécane et leurs mélanges. De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol ou l'isododécane.

Selon un autre mode de mise en œuvre, le copolymère peut être préparé par polymérisation radicalaire libre selon un procédé de préparation, consistant à mélanger, dans un même réacteur, un solvant de polymérisation, un amorceur, au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C, et au moins un monomère de Tg supérieure ou égale à 40°C, selon la séquence d'étape suivante :

- on verse dans le réacteur, une partie du solvant de polymérisation et éventuellement une partie de l'amorceur et des monomères de la première coulée, mélange que l'on chauffe à une température de réaction comprise entre 60 et 120 °C,
- on verse ensuite, en une première coulée, ledit au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C et éventuellement une partie de l'amorceur que l'on laisse à réagir pendant une durée T correspondant à un taux de conversion desdits monomères de 90 % maximum,
- on verse ensuite dans le réacteur, en une deuxième coulée, à nouveau de l'amorceur de polymérisation, ledit au moins un monomère de Tg supérieure ou égale à 40°C, qu'on laisse réagir pendant une durée T' au bout de laquelle le taux de conversion desdits monomères atteint un plateau,
- on ramène le mélange réactionnel à température ambiante.

Selon un mode préféré de mise en œuvre, le copolymère peut être préparé par polymérisation radicalaire libre selon un procédé de préparation, consistant à mélanger, dans un même réacteur, un solvant de polymérisation, un amorceur, un monomère acide acrylique, au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C, au moins un monomère de Tg supérieure ou égale à 40°C, et en particulier en tant que

monomères de Tg supérieure ou égale à 40°C, au moins un monomère acrylate de formule $CH_2 = CH\text{-}COOR_{12}$ dans laquelle R_{12} représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12}, et au moins un monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR'_2$ dans laquelle R'_{12} représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12}, selon la séquence d'étape suivante :

- on verse dans le réacteur, une partie du solvant de polymérisation et éventuellement une partie de l'amorceur et des monomères de la première coulée, mélange que l'on chauffe à une température de réaction comprise entre 60 et 120 °C,
- on verse ensuite, en une première coulée, le monomère acide acrylique et ledit au moins monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C et éventuellement une partie de l'amorceur que l'on laisse à réagir pendant une durée T correspondant à un taux de conversion desdits monomères de 90 % maximum,
- on verse ensuite dans le réacteur, en une deuxième coulée, à nouveau de l'amorceur de polymérisation, ledit au moins un monomère acrylate de formule $CH_2 = CH\text{-}COOR_{12}$ et ledit au moins un monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR'_{12}$, en tant que monomère de Tg supérieure ou égale à 40°C, qu'on laisse réagir pendant une durée T' au bout de laquelle le taux de conversion desdits monomères atteint un plateau,
- on ramène le mélange réactionnel à température ambiante.

La température de polymérisation est de préférence de l'ordre de 90 °C.

La durée de réaction après la deuxième coulée est de préférence comprise entre 3 et 6 heures.

Des copolymères séquencés tels que ceux décrits précédemment sont notamment décrits dans les demandes de brevet EP-A-1411069 et EP-A-1882709.

Distillation du solvant de synthèse

Pour la mise en œuvre du polymère séquencé dans une composition selon l'invention, et lorsque le polymère est préparé dans un solvant volatil ou une huile volatile ayant un point éclair inférieur à 80°C, il est nécessaire de procéder à une étape d'élimination totale ou partielle dudit solvant ou huile volatile. On procède en particulier par distillation, éventuellement sous vide, et ajout d'huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles.

volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles.

Cette technique est connue de l'homme du métier et l'exemple 2 décrit ci-après illustre cette technique.

La distillation du solvant de synthèse (classiquement l'isododécane) est réalisée avec ajout simultané ou en présence dans le mélange avant la distillation d'une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole. Cette étape est réalisée à chaud et éventuellement sous vide pour distiller un maximum d'isododécane (et plus généralement de solvant de synthèse), si celui-ci a été utilisé en tant que solvant de polymérisation, ou plus généralement pour distiller un maximum d'huile volatile dont le point éclair est inférieur à 80°C. L'huile ester non volatile peut également être ajoutée en partie ou intégralement au polymère dans le solvant volatil avant la distillation.

L'élimination de l'huile volatile de point éclair inférieur à 80°C (classiquement l'isododécane), permet de limiter la teneur de celle-ci dans la solution de copolymère séquencé et ainsi de réaliser une composition cosmétique contenant moins de 10% en poids d'isododécane (et plus généralement de solvant volatil) et de préférence moins de 5 % en poids d'isododécane (et plus généralement de solvant volatil), par rapport au poids total de la composition.

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.

Huile ester hydrocarbonée non volatile :

La composition selon l'invention, ou la seconde composition du produit selon l'invention, comprend une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole.

De façon avantageuse, la première composition du produit selon l'invention comprend également une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole.

La présence de l'huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole permet d'obtenir un dépôt de maquillage sur les matières kératiniques (notamment les lèvres) présentant de bonnes propriétés de confort (pas de sensation de tiraillement ou de déssèchement et de brillance.)

Par « huile », on entend un composé non aqueux, liquide à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur les matières kératiniques à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa). On peut également définir une huile non volatile comme ayant une vitesse d'évaporation telle que dans les conditions définies précédemment, la quantité évaporée au bout de 30 minutes est inférieure à 0,07mg/cm^2.

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. Par « huile ester hydrocarbonée », on entend une huile hydrocarbonée comprenant au moins un groupe ester.

Comme huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole, on peut notamment citer :

- les esters d'acide gras, en particulier de 4 à 22 atomes de carbone, et notamment d'acide octanoïque, d'acide heptanoïque, d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique comme le dioctanoate de propylène glycol, le monoisostéarate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol,

- les esters de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 4 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 4 à 40 atomes de carbone à condition que $R_1 + R_2$ soit ≥ 16, comme par exemple l'huile de

Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C_{12} à C_{15}, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, le néopentanoate d'octyledodécyle, le stéarate d'octyl-2 dodécyle, l'érucate d'octyl-2 dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le benzoate d'octyl-2 dodécyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyldodécyle, le succinate de 2-diéthyl-hexyle; de façon préférée, les esters de synthèse R1COOR2 préférés dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 4 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 4 à 40 atomes de carbone sont tels que R1 et R2 soit ≥ 20 ;

- les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le stéarate de glycérine; le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et
- les esters du pentaérythritol ; les esters d'acides aromatiques et d'alcools comprenant 4 à 22 atomes de carbone, notamment le trimellitate de tridécyle.

Selon un mode de réalisation, huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole ne porte pas de groupe hydroxyle (OH) libre.

Selon un mode de réalisation préféré, l'huile ester hydrocarbonée non volatile comprend au moins 20 atomes de carbone a une masse molaire inférieure à 650 g/mole.

Selon un mode de réalisation préféré, l'huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone a une masse molaire inférieure à 600g/mole.

L'huile ester hydrocarbonée non volatile peut notamment comprendre une huile hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée ayant une masse molaire comprise entre 100 et 650 g/mole et plus particulièrement entre 200 et 600 g/mole.

Le choix de ces huiles non volatiles permet en effet d'optimiser la quantité d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C évaporée, c'est-à-dire de distiller la majeure partie du solvant de polymérisation (tel que l'isododécane), voire essentiellement tout le solvant de polymérisation (c'est-à-dire d'huile volatile dont le point

éclair est inférieur ou égal à 80°C), celui-ci ne subsistant qu'à l'état de trace dans la composition.

L'utilisation d'autres solvants ne permet pas d'éliminer suffisamment d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C. Au cours de la distillation, le mélange devient très visqueux et non manipulable et il n'est plus possible de continuer la distillation.

Selon un mode de réalisation préféré, l'huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone (de préférence au moins 20 atomes de carbone) et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole est le néopentanoate d'octyledodécyle (notamment le néopentanoate de 2-octyledodécyle). Cette huile ester permet en effet de distiller la totalité de l'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C.

La composition selon l'invention peut comprendre de 2 à 80% en poids d'huile non volatile, notamment de 5 à 70 %, par rapport au poids total de la composition. Selon un mode de réalisation préféré, le ratio en poids de copolymère éthylénique séquencé par rapport au poids d'huile ester hydrocarbonée non volatile est inférieur à 1, de préférence inférieur à 0,9, ou mieux inférieur à 0,8.

Huile non volatile additionnelle

La composition selon l'invention (ou la première et/ou la seconde composition du produit selon l'invention) peut avantageusement comprendre au moins une autre huile non volatile additionnelle, différente de ladite huile ester hydrocarbonée comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole,

Cette huile additionnelle peut être choisie parmi toutes les huiles cosmétiquement acceptables, notamment les huiles minérales, végétales, synthétiques ; en particulier les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées, volatiles ou non volatiles et leurs mélanges.

Au sens de la présente invention, on entend par « huile siliconée », une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O.

On entend par "huile fluorée", une huile comprenant au moins un atome de fluor.

Plus précisément, par « huile hydrocarbonée », on entend une huile formée principalement, voir constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor, et comprenant éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther ou carboxylique.

A titre d'exemple d'huile hydrocarbonée non volatile additionnelle on peut citer :

1/ les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que :

- l'huile de paraffine ou ses dérivés,
- la vaseline,
- les polybutylènes tels que L'INDOPOL H-100 (de masse molaire ou MW=965 g/mol), L'INDOPOL H-300 (MW=1340 g/mol), L'INDOPOL H-1500 (MW=2160g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société AMOCO,
- les polyisobutylènes hydrogénés tels que le Parléam® commercialisé par la société NIPPON OIL FATS, le PANALANE H-300 E commercialisé ou fabriqué par la société AMOCO (MW =1340 g/mol), le VISEAL 20000 commercialisé ou fabriqué par la société SYNTEAL (MW=6000 g/mol), le REWOPAL PIB 1000 commercialisé ou fabriqué par la société WITCO (MW=1000 g/mol),
- les polydécènes et les polydécènes hydrogénés tels que : le PURESYN 10 (MW=723 g/mol), le PURESYN 150 (MW=9200 g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société MOBIL CHEMICALS,

2/ les copolymères de la vinylpyrrolidone tels que : le copolymère vinylpyrrolidone/1-héxadécène, ANTARON V–216 commercialisé ou fabriqué par la société ISP (MW=7300 g/mol),

3/ les huile ester hydrocarbonée ayant une masse molaire supérieure à 650 g/mole, tels que

- les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70 comme le tétrapélargonate de pentaérythrityle (MW=697 g/mol),
- les esters hydroxylés tels que le triisostéarate de polyglycérol-2 (MW=965 g/mol),
- les esters aromatiques tels que le tridécyl trimellitate (MW=757 g/mol),

- les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C_{24}-C_{28} tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0 955 039, et notamment le citrate de triisoarachidyle (MW=1033,76 g/mol), le tétraisononanoate de pentaérythrityle (MW=697 g/mol), le triisostéarate de glycéryle (MM=891 g/mol), le tri décyl-2 tétradécanoate de glycéryle (MW=1143 g/mol), le tétraisostéarate de pentaérythrityle (MW=1202 g/mol), le tétraisostéarate de polyglycéryle –2 (MW=1232 g/mol) ou encore le tétra décyl -2 tétradécanoate de pentaérythrityle (MW=1538 g/mol),
- un polyester résultant de l'estérification d'au moins un triglycéride d'acide(s) carboxylique(s) hydroxylé(s) par un acide monocarboxylique aliphatique et par un acide dicarboxylique aliphatique, éventuellement insaturé comme l'huile de ricin d'acide succinique et d'acide isostéarique commercialisée sous la référence Zénigloss par Zénitech,
- les esters résultant de l'estérification d'un polyol et d'un dimer diacide tel que le copolymère d'isostéarate de polyglyceryle-2 dimerdilinoléate (Hailucent ISDA),
- les esters de dimère diol et de dimère diacide de formule générale HO-R^1-(-OCO-R^2-COO-R^1-)$_h$-OH, dans laquelle :

  R^1 représente un reste de dimère diol obtenu par hydrogénation du diacide dilinoléique

  R^2 représente un reste de diacide dilinoléique hydrogéné, et

  h représente un entier variant de 1 à 9,

  notamment les esters de diacides dilinoléiques et de dimères diols dilinoléiques commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL sous la dénomination commerciale LUSPLAN DD-DA5® et DD-DA7®,

4/ les huiles siliconées telles que les silicones phénylées (également appelée huile siliconée phénylée) comme la BELSIL PDM 1000 de la société WACKER (MW=9000 g/mol), les phényl triméthicones (telles que la phényl triméthicone vendue sous le nom commercial DC556 par Dow Corning), les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphényl siloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone ;

5/ les huiles d'origine végétale telles que l'huile de sésame (MW=820 g/mol),
- et leurs mélanges.

De façon préférée, la composition selon l'invention contient avantageusement de 1 à 80%, en poids, en particulier de 5 à 70 % en poids, de préférence de 10 à 65 % en poids total d'huile additionnelle non volatile, par rapport au poids total de la composition.

Huiles dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C :

La composition selon l'invention (ou la seconde composition du produit selon l'invention) contient moins de 10% en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C.

De façon préférée, la composition selon l'invention (ou la seconde composition du produit selon l'invention) comprend moins de 5 % par rapport au poids total de la composition ou encore est exempte d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, telles que l'isododécane.

Le point éclair est en particulier mesuré selon la Norme iso 3679.

Par " huile volatile", on entend au sens de l'invention une huile susceptible de s'évaporer au contact des matières kératiniques en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique (760 mm de Hg). Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg).

Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.

En particulier, comme huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, on peut citer :

Des huiles hydrocarbonées volatiles telles les huiles hydrocarbonées ayant de 8

à 14 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C_8-C_{14} comme les isoalcanes en C_8-C_{14} d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, et leurs mélanges. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone et leurs mélanges.

Comme autres huiles hydrocarbonés volatiles dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, on peut également citer, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, l'acétone; les esters à chaîne courte (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 ; les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther; les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol.

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention contient au moins une huile volatile dont le point éclair est supérieur à 80°C, telle que l'isohexadécane.

Corps gras solides

La composition selon l'invention (ou la première et/ou la seconde composition du produit selon l'invention) comprend de préférence au moins un corps gras solide choisi parmi les cires et les corps gras pâteux, et leur mélange.

Corps gras pâteux

La composition selon l'invention (ou la première et/ou la seconde composition du produit selon l'invention) comprend de préférence au moins un corps gras pâteux.

Par "corps gras pâteux" (également appelé corps gras pâteux) au sens de la présente invention, on entend un composé gras lipophile à changement d'état solide/liquide réversible, présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope, et comportant à la température de 23°C une fraction liquide et une fraction solide.

En d'autres termes, la température de fusion commençante du composé pâteux peut être inférieure à 23°C. La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 23°C peut représenter 9 à 97% en poids du composé. Cette fraction liquide à 23°C représente de préférence entre 15 et 85%, de préférence encore entre 40 et 85% en poids.

Au sens de l'invention, la température de fusion correspond à la température du pic le plus endothermique observé en analyse thermique (DSC) telle que décrite dans la norme ISO 11357-3 ; 1999. Le point de fusion d'un pâteux ou d'une cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination « MDSC 2920 » par la société TA Instruments.

Le protocole de mesure est le suivant :

Un échantillon de 5 mg de pâteux ou de cire (selon le cas) disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de -20 °C à 100 °C, à la vitesse de chauffe de 10 °C/minute, puis est refroidi de 100 °C à -20 °C à une vitesse de refroidissement de 10 °C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de -20 °C à 100 °C à une vitesse de chauffe de 5 °C/minute. Pendant la deuxième montée en température, on mesure la variation de la différence de puissance absorbée par le creuset vide et par le creuset contenant l'échantillon de pâteux ou de cire en fonction de la température. Le point de fusion du composé est la valeur de la température correspondant au sommet du pic de la courbe représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la température.

La fraction liquide en poids du composé pâteux à 23°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 23°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux.

L'enthalpie de fusion du composé pâteux est l'enthalpie consommée par le composé pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le composé pâteux est dit à l'état solide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme solide cristalline. Le composé pâteux est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide.

L'enthalpie de fusion du composé pâteux est égale à l'aire sous la courbe du thermogramme obtenu à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D. S. C), tel que le calorimètre vendu sous la dénomination MDSC 2920 par la société TA instrument, avec une montée en température de 5 ou 10°C par minute, selon la norme ISO 11357-3:1999.

L'enthalpie de fusion du composé pâteux est la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le composé de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.

L'enthalpie de fusion consommée à 23°C est la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon pour passer de l'état solide à l'état qu'il présente à 23°C constitué d'une fraction liquide et d'une fraction solide.

La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C représente de préférence de 30 à 100% en poids du composé, de préférence de 50 à 100%, de préférence encore de 60 à 100% en poids du composé. Lorsque la fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C est égale à 100%, la température de la fin de la plage de fusion du composé pâteux est inférieure ou égale à 32°C.

La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 32°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux. L'enthalpie de fusion consommée à 32°C est calculée de la même façon que l'enthalpie de fusion consommée à 23°C.

Le composé pâteux est de préférence choisi parmi les composés synthétiques et les composés d'origine végétale. Un composé pâteux peut être obtenu par synthèse à partir de produits de départ d'origine végétale.

Le composé pâteux est avantageusement choisi parmi

- la lanoline et ses dérivés
- les éthers de polyol choisi parmi les éthers de pentaérythritol et de polyalkylène glycol, les éthers d'alcool gras et de sucre, et leurs mélanges. l'éther pentaérythritol et de polyéthylène glycol comportant 5 motifs oxyéthylénés (5 OE) (nom CTFA : PEG-5 Pentaerythrityl Ether), l'éther de pentaérythritol et de polypropylène glycol comportant 5 motifs oxypropylénés (5 OP) (nom CTFA : PPG-5 Pentaerythrityl Ether), et leurs mélanges et plus spécialement le mélange PEG-5 Pentaerythrityl Ether, PPG-5 Pentaerythrityl Ether et huile de soja, commercialisé sous la dénomination « Lanolide » par la société Vevy, mélange où les constituants se trouvent dans un rapport en poids 46/46/8 : 46 % de PEG-5 Pentaerythrityl Ether, 46 % de PPG-5 Pentaerythrityl Ether et 8 % d'huile de soja.
- les composés siliconés polymères ou non

- les composés fluorés polymères ou non
- les polymères vinyliques, notamment:
    - les homopolymères et les copolymères d'oléfines
    - les homopolymères et copolymères de diènes hydrogénés
    - les oligomères linéaires ou ramifiés, homo ou copolymères de (méth)acrylates d'alkyles ayant de préférence un groupement alkyle en C_8-C_{30}
    - les oligomères homo et copolymères d'esters vinyliques ayant des groupements alkyles en C_8-C_{30}
    - les oligomères homo et copolymères de vinyléthers ayant des groupements alkyles en C_8-C_{30},
- les polyéthers liposolubles résultant de la polyéthérification entre un ou plusieurs diols en C2-C100, de préférence en C2-C50,
- les esters,
- et/ou leurs mélanges.

Le composé pâteux est de préférence un polymère, notamment hydrocarboné.

Parmi les polyéthers liposolubles, on préfère en particulier les copolymères d'éthylène-oxyde et/ou de propylène-oxyde avec des alkylènes-oxydes à longue chaîne en C6-C30, de préférence encore tels que le rapport pondéral de l'éthylène-oxyde et/ou de propylène-oxyde avec alkylènes-oxydes dans le copolymère est de 5:95 à 70:30. Dans cette famille, on citera notamment les copolymères tels que les alkylènes-oxydes à longue chaîne sont disposés en blocs ayant un poids moléculaire moyen de 1.000 à 10.000, par exemple un copolymère bloc de polyoxyethylène/polydodécyle glycol tel que les éthers de dodécanediol (22 mol) et de polyéthylène glycol (45 OE) commercialisés sous la marque ELFACOS ST9 par Akzo Nobel.

Parmi les esters, on préfère notamment :

- les esters d'un glycérol oligomère, notamment les esters de diglycérol, en particulier les condensats d'acide adipique et de glycérol, pour lesquels une partie des groupes hydroxyles des glycérols ont réagi avec un mélange d'acides gras tels que l'acide stéarique, l'acide caprique, l'acide stéarique et l'acide isostéarique et l'acide 12-

hydroxystéarique, à l'image notamment de ceux commercialisé sous la marque Softisan 649 par la société Sasol

- le propionate d'arachidyle commercialisé sous la marque Waxenol 801 par Alzo,
- les esters de phytostérol,
- les triglycérides d'acides gras et leurs dérivés,
- les esters de pentaérythritol,
- les polyesters non réticulés résultant de la polycondensation entre un acide dicarboxylique ou un polyacide carboxylique linéaire ou ramifié en C4-C50 et un diol ou un polyol en C2-C50,

les esters aliphatiques d'ester résultant de l'estérification d'un ester d'acide hydroxycarboxylique aliphatique par un acide carboxylique aliphatique. De préférence, l'acide carboxylique aliphatique comprend de 4 à 30 et de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Il est de préférence choisi parmi l'acide héxanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide éthyl-2 héxanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide undécanoïque, acide dodécanoïque, l'acide tridécanoïque, l'acide tétradécanoïque, l'acide pentadécanoïque, l'acide héxadécanoïque, l'acide héxyldécanoïque, l'acide heptadécanoïque, l'acide octadécanoïque, l'acide isostéarique, l'acide nonadécanoïque, l'acide eicosanoïque, l'acide isoarachidique, l'acide octyldodécanoïque, l'acide henéicosanoïque, l'acide docosanoïque, et leurs mélanges. L'acide carboxylique aliphatique est de préférence ramifié. L'ester d'acide hydroxy carboxylique aliphatique est avantageusement issu d'un acide carboxylique aliphatique hydroxylé comportant de 2 à 40 atomes de carbone, de préférence de 10 à 34 atomes de carbone et mieux de 12 à 28 atomes de carbone, et de 1 à 20 groupes hydroxyle, de préférence de 1 à 10 groupes hydroxyle et mieux de 1 à 6 groupes hydroxyle. L'ester d'acide hydroxy carboxylique aliphatique est choisi parmi :

a) les esters partiels ou totaux d'acides monocarboxyliques aliphatiques mono hydroxylés linéaires, saturés ;

b) les esters partiels ou totaux d'acides monocarboxyliques aliphatiques mono hydroxylés insaturés ;

c) les esters partiels ou totaux de polyacides carboxyliques aliphatiques mono hydroxylés saturés ;

d) les esters partiels ou totaux de polyacides carboxyliques aliphatiques poly hydroxylés saturés ;

e) les esters partiels ou totaux de polyols aliphatiques en C_2 à C_{16} ayant réagi avec un mono ou un poly acide carboxylique aliphatique mono ou poly hydroxylé,

et leurs mélanges.

- les esters de dimère diol et dimère diacide, le cas échéant, estérifiés sur leur(s) fonction(s) alcool(s) ou acide(s) libre(s) par des radicaux acides ou alcools, notamment les esters dimer dilinoleate, de tels esters peuvent être notamment choisis parmi les esters de nomenclature INCI suivante : le bis-béhényl/isostéaryl/phytostéryl dimerdilinoléyle dimerdilinoléate (Plandool G), le phytostéryl/isostéryl/cétyl/stéaryl/béhényl dimerdilinoléate (Plandool H ou Plandool S), et leurs mélanges.
- les esters de rosinate hydrogénée, tel que les dimères dilinoleyl de rosinate hydrogéné (Lusplan DD-DHR ou DD-DHR de Nippon Fine Chemical)
- et leurs mélanges.

De façon avantageuse, le (ou les) composé pâteux représente de préférence 0,1 à 80%, mieux 0,5 à 60%, mieux 1 à 30% et mieux encore 1 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

Cire(s)

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention (ou la première et/ou la seconde composition du produit selon l'invention) comprend au moins une cire.

La cire considérée dans le cadre de la présente invention est d'une manière générale un composé lipophile, solide à température ambiante (20 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 200 °C et notamment jusqu'à 120 °C.

En particulier, les cires convenant à l'invention peuvent présenter un point de fusion supérieur ou égal à 45 °C, et en particulier supérieur ou égal à 55 °C.

Les cires susceptibles d'être utilisées dans les compositions selon l'invention sont choisies parmi les cires, solides, à température ambiante d'origine animale, végétale, minérale ou de synthèse et leurs mélanges.

A titre illustratif des cires convenant à l'invention, on peut notamment citer les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeille, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine, la cire de son de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire d'Alfa, la cire de berry, la cire de shellac, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires d'orange et de citron, les cires microcristallines, les paraffines et l'ozokérite; les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch et les copolymères cireux ainsi que leurs esters.

On peut aussi citer des cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C_8-C_{32}. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba isomérisée telle que l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans fabriquée ou commercialisée par la société DESERT WHALE sous la référence commerciale Iso-Jojoba-50®, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de lanoline hydrogénée, et le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination de Hest 2T-4S® par la société HETERENE.

On peut encore citer les cires de silicone (C_{30-45} ALKYL DIMETHICONE), les cires fluorées.

On peut également utiliser les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique vendues sous les dénominations de Phytowax ricin 16L64® et 22L73® par la société SOPHIM. De telles cires sont décrites dans la demande FR-A- 2792190.

Comme cire, on peut utiliser un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C_{20}-C_{40} (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), seul ou en mélange.

Une telle cire est notamment vendue sous les dénominations « Kester Wax K 82 P® », « Hydroxypolyester K 82 P® » et « Kester Wax K 80 P® » par la société KOSTER KEUNEN.

Comme micro cires pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention, on peut citer notamment les micro cires de carnauba telles que celle commercialisée sous la dénomination de MicroCare 350® par la société MICRO

POWDERS, les micro cires de cire synthétique telles que celle commercialisée sous la dénomination de MicroEase 114S® par la société MICRO POWDERS, les micro cires constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire de polyéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de Micro Care 300® et 310® par la société MICRO POWDERS, les micro cires constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire synthétique telles que celle commercialisée sous la dénomination Micro Care 325® par la société MICRO POWDERS, les micro cires de polyéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de Micropoly 200®, 220®, 220L® et 250S® par la société MICRO POWDERS et les micro cires de polytétrafluoroéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de Microslip 519® et 519 L® par la société MICRO POWDERS.

La composition selon l'invention peut comprendre une teneur en cires allant de 0,1 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier elle peut en contenir de 0,5 à 20 %, plus particulièrement de 1 à 15 %.

Selon un premier mode de réalisation, la composition selon l'invention est liquide à température ambiante (20°C).

Selon un second mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention est solide, et présente de préférence, à température ambiante (20°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg), une dureté supérieure à 30 Nm^{-1}, de préférence supérieure à $40Nm^{-1}$.Selon ce mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend de préférence au moins un corps gras solide, tel qu'une cire ou un corps gras pâteux.

Protocole de mesure de la dureté :

La dureté de la composition est mesurée selon le protocole suivant :

Le stick de rouge à lèvres est conservé à 20 °C pendant 24 heures avant la mesure de la dureté.

La dureté peut être mesurée à 20 °C par la méthode dite « du fil à couper le beurre », qui consiste à couper transversalement un bâton de produit, de préférence cylindrique de révolution, à l'aide d'un fil rigide de tungstène de diamètre 250 µm en déplaçant le fil relativement au stick à une vitesse de 100 mm/min.

La dureté des échantillons de compositions de l'invention, exprimée en Nm^{-1}, est mesurée au moyen d'un dynamomètre DFGS2 commercialisé par la société INDELCO-CHATILLON.

La mesure est reproduite trois fois puis moyennée. La moyenne des trois valeurs lues au moyen du dynamomètre mentionné ci-dessus, notée Y, est donnée en grammes. Cette moyenne est convertie en Newton puis divisée par L qui représente la dimension la plus élevée traversée par le fil. Dans le cas d'un bâton cylindrique, L est égal au diamètre (en mètres).

La dureté est convertie en Nm^{-1} par l'équation ci-dessous :

$(Yx\ 10^{-3}\ x9.8)/L$

Pour une mesure à une température différente, on conserve le stick 24 heures à cette nouvelle température avant la mesure.

Selon cette méthode de mesure, la composition selon l'invention présente une dureté à 20°C supérieure ou égale à 30 Nm^{-1}, de préférence supérieure à 40 Nm^{-1} ,de préférence supérieure à 50 Nm^{-1}.

De façon préférée, la composition selon l'invention présente notamment une dureté à 20°C inférieure à 500 Nm^{-1} notamment inférieure à 400 Nm^{-1}de préférence inférieure à 300 Nm^{-1}.

En particulier, une composition dont la dureté est supérieure à 30 Nm^{-1} est une composition dite « solide » à température ambiante (20°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg).

Milieu Physiologiquement acceptable

Par « milieu physiologiquement acceptable », on entend un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme les huiles ou les solvants organiques couramment employés dans les compositions cosmétiques.

Le milieu physiologiquement acceptable de la composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques ou les corps gras solides, physiologiquement acceptables (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

Polymère filmogène additionnel

La composition peut comprendre, outre le copolymère décrit précédemment, un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène.

Selon la présente invention, on entend par « polymère filmogène », 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.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. Comme polymère filmogène, on peut citer en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.

Le polymère peut être associé à un ou des agents auxiliaires de filmification. Un tel agent de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment être choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

Gélifiants lipophiles

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention (ou la première et/ou la seconde composition du produit selon l'invention) peut comprendre au moins un gélifiant. Les gélifiants utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être des gélifiants lipophiles organiques ou minéraux, polymériques ou moléculaires.

Comme gélifiant lipophile minéral, on peut citer les argiles éventuellement modifiées comme les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium en C_{10} à C_{22}, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium telle que, par exemple, celle commercialisée sous la dénomination de Bentone 38V® par la société ELEMENTIS.

On peut également citer la silice pyrogénée éventuellement traitée hydrophobe en surface dont la taille des particules est inférieure à 1 µm. Il est en effet possible de modifier chimiquement la surface de la silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanol présents à la surface de la silice. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxyle, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthyldisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées « Silica silylate » selon le CTFA (8ème édition, 2000). Elles sont par exemple commercialisées sous les références Aerosil R812® par la société DEGUSSA, CAB-O-SIL TS-530® par la société CABOT,

- des groupements diméthylsilyloxyle ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthyldichlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées « Silica diméthyl silylate » selon le CTFA (8ème édition, 2000). Elles sont par exemple commercialisées sous les références Aerosil R972®, et Aerosil R974® par la société DEGUSSA, CAB-O-SIL TS-610® et CAB-O-SIL TS-720® par la société CABOT.

Parmi les gélifiants lipophiles pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, on peut encore citer les esters de dextrine et d'acide gras, tels que les palmitates de dextrine, notamment tels que ceux commercialisés sous les dénominations Rheopearl TL® ou Rheopearl KL® par la société CHIBA FLOUR.

Matière colorante

La composition selon l'invention (ou la première et/ou la seconde composition du produit selon l'invention) peut en outre comprendre une matière colorante choisie parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en

surface, 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, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

On peut également citer les pigments à effet tels les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique, le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphtalate, les céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.

Les pigments nacrés peuvent être choisis 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 recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. On peut également utiliser les pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

Charges

La composition selon l'invention (ou la première et/ou la seconde composition du produit selon l'invention) peut comprendre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning), le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend moins de 3%, ou mieux, moins de 1% d'eau en poids par rapport au poids total de la composition. De façon encore préférée la composition est totalement anhydre. Par anhydre, on entend notamment que l'eau n'est de préférence pas ajoutée délibérément dans la composition mais peut être présente à l'état de trace dans les différents composés utilisés dans la composition.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte, d'une part, de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part, de l'application envisagée pour la composition.

La composition selon l'invention peut être destinée au soin et/ou au maquillage des matières kératiniques, notamment des lèvres et de la peau, tel qu'un rouge à lèvres, un mascara, un eye liner ou un fond de teint.

La composition selon l'invention peut également être sous forme d'un gloss liquide.

De façon préférée, la composition selon l'invention est sous forme solide, en stick ou coulé en coupelle par exemple.

Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative l'invention.

Les quantités sont exprimées en pourcentage massique.

Exemples

Exemple 1 : préparation d'un copolymère de poly (acrylate d'isobornyle / méthacrylate disobornyle / acrylate isobutyle / acide acrylique)

300 g d'isododécane ont été introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on a augmenté la température de façon à passer de la température ambiante (20 °C) à 90 °C en 1 heure.

On a ensuite ajouté, à 90 °C et en 1 heure, 105 g de méthacrylate d'isobornyle, 105 g d'acrylate d'isobornyle et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange a été maintenu 1h30 à 90 °C.

On a ensuite introduit au mélange précédent, toujours à 90 °C et en 30 minutes, 75 g d'acrylate d'isobutyle, 15 g d'acide acrylique et 1,2 g de 2.5-Bis (2-ethylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange a été maintenu 3 heures à 90 °C, puis l'ensemble a été refroidi.

On a ainsi obtenu une solution contenant 50% en matière sèche de copolymère dans 50% d'isododécane comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 128 °C, une deuxième séquence poly (acrylate d'isobutyle/acide acrylique) ayant une Tg de -9 °C et une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle/acide acrylique.

La Tg du copolymère est de 74 °C.

Il s'agit de Tg théoriques calculées par la loi de Fox.

Exemple 2: Distillation du solvant de synthèse (l'isododécane) par ajout du néopentanoate d'octyldodécyle

On chauffe la solution obtenue dans l'exemple 1 à 130°C sous un vide de 100 mbar pour évaporer l'isododécane en ajoutant simultanément le néopentanoate

d'octyldodécyle. L'intégralité de l'isododécane a été substituée par autant de néopentanoate d'octyldodécyle en poids.

L'utilisation du néopentanoate d'octyldodécyle permet d'évaporer la totalité de l'isododécane, celui-ci ne subsistant éventuellement qu'à l'état de traces résiduelles. On obtient ainsi une solution à 50 % de matière sèche en copolymère dans 50% de néopentanoate d'octyldodécyle.

Exemples 3 et 4 : Rouges à lèvres en stick

On a préparé une composition 4 de rouge à lèvres selon l'invention comprenant une résine siliconée et un polymère éthylénique séquencé et une composition 3 comparative ne faisant pas partie de l'invention dans laquelle la résine siliconée (SR 1000 de Momentive Performance Materials), de l'exemple 3 a été remplacée poids pour poids par une résine hydrocarbonée (REGALITE R1100 de chez Eastman Chemical). Les compositions 3 et 4 comprennent les ingrédients suivants (quantités en pourcentage en poids) :

	Matières premières (Nom INCI et référence commerciale)	**Composition 3 comparative (hors invention)**	**Composition 4 selon l'invention**
Phase A	NEOPENTANOATE D'OCTYLDODECYL	7,42	7,42
	POLYISOBUTENE HYDROGENE (PARLEAM de chez NOF Corporation)	6,53	6,53
	Copolymère VinylPyrrolidone/Hexadécène (Antaron V216 de chez ISP)	8,21	8,21
Phase B	ISOHEXADECANE	18,30	18,30
	COPOLYMERE STYRENE/METHYL STYRENE/INDENE HYDROGENE (REGALITE R1100 de chez EASTMAN CHEMICAL)	7,91	-
	TRIMETHYLSILOXYSILICATE (SR 1000 de MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS)	-	7,91
	Poly(méthacrylate d'isobornyle-co-	9,89	9,89

	acrylate d'isobornyle-co-acrylate d'isobutyle-co-acide acrylique) à 50 % en matière active dans 50% d'octyldodécyl néopentanoate selon l'exemple 2 ci-dessus		
Phase C	COPOLYMERE VinylPyrrolidone /EICOSENE (Antaron V220F de chez ISP)	1,98	1,98
	CIRE DE POLYETHYLENE (Performalene 500-L de New Phase Technologies)	10,88	10,88
Phase D	Oxydes de fer	3,39	3,39
	Colorant bleu	1,04	1,04
	Dioxyde de titane	1,41	1,41
	colorant rouge	2,06	2,06
Phase E	TRIMETHYLSILOXYPHENYL DIMETHICONE (BELSIL 1000 de chez Wacker)	20,97	20,97
	Total :	100	100
	Dureté	115,7 $N.m^{-1}$	110 $N.m^{-1}$

Les compositions 3 et 4 sont obtenues selon le protocole suivant :

Dans un premier temps, les charges et les pigments de la phase D sont broyés à la broyeuse tri-cylindre dans une partie de la phase huileuse.

Le reste des ingrédients liposolubles sont ensuite mélangés à une température de l'ordre de 100 °C. Le broyat ou les actifs pré-dispersés sont alors ajoutés dans la phase huileuse.

Enfin, la composition est coulée dans un moule permettant l'obtention de sticks de 12,7 mm de diamètre et le tout est laissé refroidir dans un congélateur environ une heure.

La dureté des compositions 3 et 4 est mesurée selon le protocole décrit précédemment.

Les compositions 3 et 4 ont été appliquées en demi-lèvres pour être comparées. La composition 3 a été appliquée sur la demi-lèvre supérieure et inférieure gauche, et la composition 4 a été appliquée sur la demi-lèvre supérieure et inférieure droite.

La composition 4 selon l'invention, lors de son application sur les lèvres est plus onctueuse et forme un dépôt plus épais et plus confortable, en comparaison avec la composition 3 ne faisant pas partie de l'invention.

De plus, on observe que le dépôt sur les lèvres réalisé avec la composition 4 présente une meilleure tenue dans le temps que celui réalisé avec la composition 3, en particulier, 2 heures après l'application sur les lèvres, le dépôt de maquillage reste plus homogène sur les lèvres, par plus homogène on entend, on entend que le dépôt ne se fragilise pas et ne se fragment pas. En conséquence, la répartition de la couleur du dépôt reste plus uniforme.

Exemples 5 et 6: Produit de rouge à lèvres comprenant 2 compositions distinctes (basecoat/ topcoat):

Basecoat :

	Matières premières (Nom INCI et référence commerciale)	**Composition 5 de Basecoat (solide)**
Phase A	OCTYLDODECYL NEOPENTANOATE ref ELEFAC I-205 de BERNEL CHEMICAL (ALZO)	7,00
	POLYISOBUTENE HYDROGENE (PARLEAM de chez NOF Corporation)	5,00
	Copolymère VinylPyrrolidone/Hexadécène (Antaron V216 de chez ISP)	10,00
Phase B	ISOHEXADECANE	23,00
	Poly(méthacrylate d'isobornyle-co-acrylate d'isobornyle-co-acrylate d'isobutyle-co-acide acrylique) à 50 % en matière active dans 50% d'octyldodécyl néopentanoate selon l'exemple 2 ci-dessus	10,00
Phase C	COPOLYMERE VinylPyrrolidone /EICOSENE (Antaron V220F de chez ISP)	2,00
	CIRE DE POLYETHYLENE (Performalene 500-L de New Phase Technologies)	12,00

Phase D	IRON OXIDES	3,43
	BLUE 1 LAKE	1,05
	TITANIUM DIOXIDE	1,44
	RED 28 LAKE ; RED 28 AL LAKE	2,08
Phase E	TRIMETHYLSILOXYPHENYL DIMETHICONE (ref BELSIL PDM 1000 DE WACKER)	23,00
	TOTAL	**100,00**

La composition de basecoat 5 est préparée selon le protocole décrit dans l'exemple précédent pour les compositions 3 et 4.

Topcoat (composition liquide):

Matières premières (Nom INCI et référence commerciale)	**Composition 6 de Topcoat**
TRIMETHYLSILOXYSILICATE ref SR 1000 de MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS	25
ISODODECANE	40
BENTONE GEL ISD V de ELEMENTIS	20
POLYETHYLENE PERFORMALENE 400 de NEW PHASE TECHNOLOGIES	5
Nacre	10

Mode Opératoire :

La résine MQ et le gel de bentone sont dispersés dans l'isododécane. Puis on ajoute la cire et le tout est chauffé à 80°C sous agitation Rayneri , jusqu'à complète dissolution de cette cire et jusqu'à ce que le mélange soit homogène. La nacre est ensuite ajoutée au mélange.

On laisse le mélange refroidir à température ambiante.

La composition 5 de basecoat est appliquée sur les lèvres. Après 15 minutes d'attentes, on applique une couche de la composition 6 de topcoat à l'aide d'un applicateur (de préférence un pinceau) sur les lèvres. On obtient un résultat maquillage confortable, homogène et présentant un bon niveau de tenue.

Exemples 7 et 8: Produit de rouge à lèvres comprenant 2 compositions distinctes (basecoat/ topcoat):

Basecoat

Matières premières (Nom INCI et référence commerciale)	Composition 7 de Basecoat
TRIMETHYLSILOXYSILICATE ref SR 1000 de MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS	25
ISODODECANE	40,8
BENTONE GEL ISD V de ELEMENTIS	20
POLYETHYLENE PERFORMALENE 400 de NEW PHASE TECHNOLOGIES	6
IRON OXIDES	3,50
BLUE 1 LAKE	1,10
TITANIUM DIOXIDE	1,50
RED 28 LAKE RED 28 AL LAKE	2,10
Total :	100

Mode Opératoire :

La résine MQ et le gel de bentone sont dispersés dans l'isododécane. Puis on ajoute la cire et le tout est chauffé à 80°C sous agitation Rayneri, jusqu'à complète dissolution de cette cire et jusqu'à ce que le mélange soit homogène. Les pigments sont ensuite ajoutés au mélange.

On laisse le mélange refroidir à température ambiante.

Topcoat :

	Matières premières (Nom INCI et référence commerciale)	**Composition 8 de Basecoat (solide)**
Phase A	OCTYLDODECYL NEOPENTANOATE ref ELEFAC I-205 de BERNEL CHEMICAL (ALZO)	7,00
	POLYISOBUTENE HYDROGENE (PARLEAM de chez NOF Corporation)	5,00
	Copolymère VinylPyrrolidone/Hexadécène (Antaron V216 de chez ISP)	10,00
Phase B	ISOHEXADECANE	23,00
	Poly(méthacrylate d'isobornyle-co-acrylate d'isobornyle-co-acrylate d'isobutyle-co-acide acrylique) à 50 % en matière active dans 50% d'octyldodécyl néopentanoate selon l'exemple 2 ci-dessus	10,00
Phase C	COPOLYMERE VinylPyrrolidone /EICOSENE (Antaron V220F de chez ISP)	2,00
	CIRE DE POLYETHYLENE (Performalene 500-L de New Phase Technologies)	12,00
Phase D	Nacres	8
Phase E	TRIMETHYLSILOXYPHENYL DIMETHICONE (ref BELSIL PDM 1000 DE WACKER)	23,00
	TOTAL	**100,00**

La composition de Topcoat 8 est préparée selon le protocole décrit dans l'exemple précédent pour les compositions 3 et 4.

La composition 7 de basecoat est appliquée sur les lèvres à l'aide d'un applicateur (de préférence un pinceau). Puis une couche de la composition 8 de topcoat est appliquée sur les lèvres. On obtient un résultat maquillage confortable, homogène et présentant un bon niveau de tenue.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin des matières kératiniques comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins :

a) un copolymère éthylénique séquencé (également appelé polymère éthylénique séquencé), contenant au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) 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 a 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 a 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, et

b) une résine siliconée,

c) une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles,

ladite composition comprenant de 0 à 10% en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, par rapport au poids total de la composition.

2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend moins de 5% en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, ou en ce qu'elle est exempte d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou lesdits premiers monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une températures de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, sont choisis parmi :

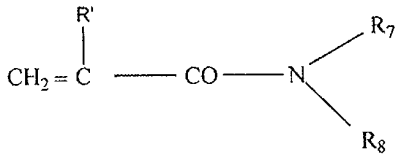
- les méthacrylates de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR_{11}$

dans laquelle R_{11} représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12},

- les acrylates de formule $CH_2 = CH\text{-}COOR_{12}$

dans laquelle R_{12} représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12},

- les (méth)acrylamides de formule :



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, ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl,

et R' désigne H ou méthyle.

et en ce que le ou lesdits deuxièmes monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une températures de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, sont choisis parmi :

- les acrylates de formule $CH_2 = CHCOOR_{13}$,

R_{13} représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12}, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,

- les méthacrylates de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR_4$,

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 0, N et S;

- les esters de vinyle de formule $R_5\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH = CH_2$

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.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère séquencé est tel que ladite première séquence est

obtenue à partir d'au moins un monomère acrylate de formule $CH_2 = CH\text{-}COOR_{12}$ dans laquelle R_{12} représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} et d'au moins un monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR'_2$ dans laquelle R'_{12} représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12}, et ladite deuxième séquence étant obtenue à partir d'au moins un deuxième monomère température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C et d'un monomère additionnel.

5. Composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin des matières kératiniques comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins

a) un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de formule $CH_2 = CH\text{-}COOR_{12}$ dans laquelle R_{12} représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12} et/ou au moins un monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)\text{-}COOR'_{12}$ dans laquelle R'_{12} représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12}, au moins un deuxième monomère acrylate de formule $CH_2 = CHCOOR_{13}$, dans laquelle R_{13} représente un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12}, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, et au moins un monomère acide acrylique,

b) une résine siliconée,

c) une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles ;

ladite composition comprenant de 0 à 10% en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, par rapport au poids total de la composition.

6. Composition selon l'une quelconques des revendications 4 à 5, caractérisée en ce que R_{12} et R'_{12} représentent indépendamment ou simultanément un groupe isobornyle.

7. Composition selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère est obtenu à partir d'au moins un monomère méthacrylate d'isobornyle, au moins un monomère acrylate d'isobornyle, au moins un monomère acrylate d'isobutyle et au moins un monomère d'acide acrylique.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,5 à 40 % en poids de matière active de copolymère 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 de copolymère par rapport au poids total de la composition.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine siliconée est choisie parmi le groupe comprenant :

a) une résine de type MQ, notamment choisie parmi (i) les alkylsiloxysilicates, qui peuvent être des triméthylsiloxysilicates, de formule $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$, dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80, et tel que le groupement R1 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 méthyl, et (ii) les résines phénylalkylesiloxysilicate, telle que la phénylpropyldiméthylsiloxysilicate, et/ou

b) une résine de type T, notamment choisie parmi les polysilsesquioxanes de formule $(RSiO_{3/2})_x$, dans laquelle x est supérieur à 100 et le groupement R est un groupement alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple un groupe méthyle, lesdites polysilsesquioxanes pouvant en outre comprendre des groupes terminaux Si-OH, et/ou

c) une résine de type MQT, notamment de type MQT-propyl, pouvant comprendre les unités (i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$, (ii)$(R2_2SiO_{2/2})_b$, (iii) $(R3SiO_{3/2})_c$ et (iv) $SiO_{4/2})_d$,

avec R1, R2 et R3 représentant indépendamment un radical hydrocarboné, notamment alkyle, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényl, un groupe phénylalkyl ou bien encore un groupe hydroxyle et de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupement phényl,

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 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.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine siliconée est présente dans la composition en une teneur totale en matière sèche de résine allant de 1 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 2 à 30 % en poids, et mieux allant de 3 à 25% en poids.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins

16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles est l'octyldodécyl néopentanoate.

12. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une cire, et/ou un corps gras pâteux, et/ou une huile non volatile additionnelle, et/ou une charge et/ou une matière colorante.

13. Procédé cosmétique de maquillage et/ou le soin des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques, et notamment les lèvres ou la peau, d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes.

14. Procédé cosmétique de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques :

d'au moins une première composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une résine siliconée telle que définie dans l'une quelconque des revendications 9 à 10,

et d'une deuxième composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins :

a) un polymère éthylénique séquencé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 8,

b) une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles,

ladite seconde composition comprenant de 0 à 10% en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, par rapport au poids total de la composition.

15. Produit de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques comprenant au moins une première composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une résine siliconée telle que définie dans l'une quelconque des revendications 9 à 10

et au moins une seconde composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins :

a) un polymère éthylénique séquencé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 8,

b) une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles,

ladite seconde composition comprenant de 0 à 10% en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, par rapport au poids total de la composition,

lesdites compositions étant conditionnées séparément dans des compartiments ou récipients indépendants.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement national

FA 730364
FR 0957572

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 411 069 A2 (OREAL [FR]) 21 avril 2004 (2004-04-21) * le document en entier *	1,13-15	A61K8/72 A61Q1/06
X	EP 1 882 709 A1 (OREAL [FR]) 30 janvier 2008 (2008-01-30) * le document en entier *	1,13-15	
X	EP 1 944 015 A2 (OREAL [FR]) 16 juillet 2008 (2008-07-16) * alinéas [0001], [0004]; revendications 1,15; exemples 8,9 *	1,13-15	
X	US 2008/025934 A1 (LEBRE CAROLINE [FR] ET AL) 31 janvier 2008 (2008-01-31) * alinéas [0006], [0007], [0009], [0114] - [0118], [0241]; revendications 1,10,11,15-17,29 *	1,13-15	
A	US 2009/004132 A1 (NICHOLSON JOHN RICHARD [US] ET AL) 1 janvier 2009 (2009-01-01) * alinéa [0006] *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
13 juillet 2010	Yon, Jean-Michel

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0957572 FA 730364

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 13-07-2010
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
EP 1411069 A2	21-04-2004	BR 0303891 A	08-09-2004
		CN 1504488 A	16-06-2004
		JP 2004149772 A	27-05-2004
		JP 2008069362 A	27-03-2008
		KR 20040027429 A	01-04-2004
		MX PA03008714 A	10-09-2004
		US 2004120920 A1	24-06-2004
		US 2008014158 A1	17-01-2008
EP 1882709 A1	30-01-2008	AT 449801 T	15-12-2009
		BR PI0702106 A	01-04-2008
		CN 101113193 A	30-01-2008
		ES 2335367 T3	25-03-2010
		FR 2904320 A1	01-02-2008
		JP 2008031479 A	14-02-2008
		KR 20080011121 A	31-01-2008
		US 2008031837 A1	07-02-2008
EP 1944015 A2	16-07-2008	JP 2008189663 A	21-08-2008
		US 2008171006 A1	17-07-2008
US 2008025934 A1	31-01-2008	BR PI0703123 A	11-03-2008
		CN 101112352 A	30-01-2008
		EP 1884229 A1	06-02-2008
		FR 2904218 A1	01-02-2008
		JP 2008044937 A	28-02-2008
		KR 20080011089 A	31-01-2008
		RU 2379024 C2	20-01-2010
US 2009004132 A1	01-01-2009	WO 2009002498 A2	31-12-2008

EPO FORM P0465

RECHERCHE INCOMPLÈTE
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C

Numéro de la demande
FA 730364
FR 0957572

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Revendications susceptibles de faire l'objet de recherches complètes:
7

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:
1-6, 8-15

Raison pour la limitation de la recherche:

La présente revendication 1 couvre un nombre extrêmement important de composés
potentiels. Cependant, il n'est possible de trouver un fondement et un exposé que pour un nombre très limité des composés revendiqués (page 20, lignes 20-22).
La demande n'est pas conforme aux dispositions de fond au point qu'une recherche significative n'a pu être effectuée au regard de l'ensemble de l'objet revendiqué. L'étendue de la recherche a par conséquent été limitée.
La recherche portant sur la revendication 1 a été circonscrite aux composés revendiqués qui semblent avoir un fondement, c'est à dire ceux objet des exemples de la présente demande, de la page 20, lignes 20 à 22 de la présente description, ainsi que ceux objet de la revendication dépendante 7.