

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 992 194**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **12 55879**

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/25 (2013.01), A 61 Q 1/06**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 21.06.12.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 27.12.13 Bulletin 13/52.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : ARDITTY STEPHANE et JACQUES
VERONIQUE.

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

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UNE HUILE, DES PARTICULES D'AEROGEL DE SILICE
HYDROPHOBE, UNE ARGILE LIPOPHILE ET UNE CIRE.

⑤⑦ La présente invention concerne une composition cos-
métique pour le maquillage et/ou le soin de la peau et/ou
des lèvres comprenant, dans un milieu physiologiquement
acceptable,

- au moins une huile, de préférence non volatile,
- au moins des particules d'aérogel de silice hydro-
phobe,
- au moins une argile lipophile,
- au moins une cire,
- ladite composition comprenant moins de 5% en poids
d'eau par rapport au poids total de la composition, de préfé-
rence étant anhydre.

FR 2 992 194 - A1



« Composition cosmétique comprenant une huile, des particules d'aérogel de silice hydrophobe, une argile lipophile et une cire »

5

La présente invention concerne une composition cosmétique destinée au maquillage et/ou au soin de la peau et/ou des lèvres comprenant des particules d'aérogel de silice hydrophobe, au moins une huile et au moins une cire de température de fusion supérieure à 60°C.

10

La mise au point de compositions dédiées au maquillage et/ou au soin de la peau et/ou des lèvres, notamment des lèvres, telles que des gloss (rouge à lèvres liquides) qui soient stables et dotées de propriétés satisfaisantes en termes d'application (glissant à l'application, facilité d'étalement), mais également en terme d'effet maquillage du dépôt sur les lèvres, tel que par exemple la brillance et/ou la rémanence de la brillance, la tenue

15

de la couleur, de préférence sans développer de collant relève d'un objectif permanent.

D'une manière générale, les formulations de maquillage, et en particulier celles correspondant à des galéniques liquides ou fluides, par exemple de type « gloss » dans le cas de compositions pour les lèvres, comprennent classiquement des charges, telles que de la silice, et en particulier des nanosilices, entre autres pour épaissir la composition obtenir

20

une texture fluide et stable, pouvant être appliquée aisément et de façon homogène sur la peau ou les lèvres.

25

En effet lors de la mise en œuvre de quantités élevées d'huiles, il est nécessaire de trouver un moyen d'épaissir ces huiles afin d'obtenir une texture stable dans le temps et de viscosité intermédiaire, c'est-à-dire qui ne soit pas trop liquide (car elle serait alors difficile à appliquer et/ou risquerait de baver et/ou de migrer dans les rides et ridules du contour des lèvres), ; et qui ne soit pas non plus trop épaisse, car elle s'avèrerait alors difficiles à étaler sur la peau et/ou les lèvres. On cherche également à obtenir une composition dont le dépôt sur la peau ou les lèvres ne génère ni de sensation de gras (cas d'un dépôt trop huileux)), ni de sensation de sécheresse ou de tiraillement (cas d'un dépôt sec).

30

Dans le cas de compositions destinées au maquillage de lèvres une des propriétés classiquement recherchée est la brillance. Les huiles, et en particulier les huiles à fort indice de réfraction et/ou de haute viscosité sont privilégiées dans le cas des rouges à

lèvres, mais en particulier dans le cas des gloss (rouges à lèvres liquides). Il est donc nécessaire de trouver un moyen d'épaissir ces huiles sans altérer cet effet brillant. .

D'une manière générale, les matières premières, et en particulier les charges utilisées classiquement aujourd'hui pour épaissir suffisamment une composition, notamment pour maintenir en suspension les pigments et nacres, sont les « nanosilices » (on entend par « nanosilices » des particules de taille nanométriques ou comprenant au moins une fraction de taille nanométrique), généralement choisies parmi les particules de silices pyrogénées de nom INCI Silica Dimethyl Silylate"; celles-ci pouvant être traitées hydrophiles ou hydrophobes, par exemple tels que le composé commercialisé sous la référence AEROSIL® R 972 par Evonik Degussa.

L'utilisation des nanosilices permet en outre généralement l'obtention de propriétés d'application optimisées telles que la déstructuration sous l'effet du cisaillement engendré par l'application, qui permet de déposer le produit de façon homogène sur les lèvres, puis restructuration du dépôt après application, permettant une tenue satisfaisante du résultat cosmétique, et/ou permettant d'éviter ou de limiter la migration inesthétique du produit dans les ridules du contour des lèvres. Ainsi, les compositions classiques de maquillage, et en particulier les gloss pour les lèvres comprennent classiquement entre 2% et 7% en poids de nanosilices (souvent traitées hydrophobe, afin d'épaissir efficacement les huiles.

Cependant, dès que l'on essaie de s'affranchir de la présence des « nanosilices », il est très compliqué d'obtenir un bon compromis en termes de gélification des huiles : En effet, une composition non suffisamment épaissie et/ou gélifiée ne présentera pas un bon maintien des nacres et des pigments, et aura une forte tendance à migrer dans les ridules du contour des lèvres. A l'inverse, une composition trop épaissie et/ou gélifiée ne possèdera pas de bonnes propriétés cosmétiques, notamment à l'application (elle sera difficile à déposer de façon homogène sur les lèvres) et présentera une faible brillance, du fait de la faible disponibilité des huiles, en particulier des huiles non volatiles.

Par ailleurs, ces compositions manifestent classiquement très souvent un caractère collant et/ou pâteux, pouvant être notamment induit par la présence d'huiles de viscosité élevée insuffisamment gélifiées (le caractère collant se traduisant notamment par un phénomène d'adhésion des lèvres maquillées entre elles et qui est donc désagréable en

termes de confort pour l'utilisateur) ou par l'épaississement trop important des huiles (les huiles trop fortement épaissies formant alors une pâte dépourvue d'onctuosité).

On cherche ainsi un moyen alternatif aux « nanosilices » utilisées jusqu'à présent pour obtenir une composition de maquillage et/ou de soin, en particulier de maquillage, dont les huiles sont suffisamment gélifiantes et/ou épaissies, pour ne pas présenter les inconvénients mentionnés précédemment, en particulier qui soit stable et qui présente de bonnes propriétés d'étalement et dont le dépôt sur la peau et/ou les lèvres, en particulier sur les lèvres, est brillant et/ou non migrant.

De préférence, on cherche également à obtenir des compositions dont le dépôt sur la peau et/ou les lèvres ne présente pas de caractère collant. En effet les dépôts obtenus avec les formulations comprenant une teneur importante en huile, en particulier dans le cas de compositions liquides telles que les gloss pour les lèvres, manifestent très souvent un caractère collant, notamment induit par la mise en œuvre de ces huiles, ce caractère collant se traduisant notamment par un phénomène d'adhésion des lèvres maquillées entre elles et qui est donc désagréable en termes de confort pour l'utilisateur.

De façon préférée, on cherche également à obtenir une composition dont le dépôt sur la peau et/ou les lèvres présente un bon niveau de tenue de la brillance et/ou de tenue de la couleur.

De manière surprenante, les inventeurs ont observé que l'utilisation d'une association de particules d'aérogel de silice hydrophobe, d'une argile lipophile, et d'au moins une cire avec des huiles permet d'obtenir des compositions cosmétiques, qui sont stables, qui présentent de bonnes propriétés d'application et dont le dépôt est doté d'une brillance satisfaisante, est confortable (pas de sensation grasse, pâteuse et/ou sèche), peu ou non migrant et/ou est peu collant.

25

Ainsi, la présente invention vise, selon l'un de ses aspects, une composition cosmétique, de préférence pour le maquillage et/ou le soin de la peau et/ou des lèvres, comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une phase grasse comprenant :

- 30
- au moins des particules d'aérogel de silice hydrophobe,
 - au moins une argile lipophile,

- au moins une cire, de préférence de température de fusion supérieure ou égale à 60°C,
- au moins une huile, de préférence non volatile,
- ladite composition comprenant moins de 5% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition, de préférence étant anhydre.

5

De manière surprenante, les inventeurs ont en effet constaté qu'une telle composition cosmétique de maquillage et/ou de soin des lèvres ou de la peau présente des propriétés satisfaisantes en terme stabilité, de facilité d'application, notamment d'étalement, et le dépôt obtenu sur la peau et/ou les lèvres est homogène, brillant, tout en étant dénuée d'un caractère collant et/ou migrant exacerbé.

10

Par ailleurs, la composition selon l'invention est homogène et stable à température ambiante. Par composition « stable », on entend notamment qu'elle ne présente pas de déphasage, ni d'exsudation, notamment après 72 h, voire 1 mois à 42°C. Par ailleurs, on entend notamment par « stable » que la composition selon l'invention ne doit pas présenter de sédimentation des particules présentes, par exemple des pigments et/ou des nacres lors que la composition comprend de tels composés, notamment après 72 h, voire 1 mois à 42°C.

15

20

De préférence, on ne doit pas observer de sédimentation des pigments et/ou des nacres dans une composition comprenant une teneur totale en pigment et/ou en nacre supérieure ou égale à 1% en poids, de préférence supérieure ou égale à 2 % en poids, par rapport au poids de la composition, après 72 heures à 25°C ou à 42°C, de préférence ni après 1 mois à 42°C.

25

Par ailleurs, par « stable » on entend également de préférence qu'on ne doit pas observer de sédimentation des pigments et/ou des nacres après que la composition selon l'invention a été soumise à une centrifugation à 450 g pendant 10 mn

30

Selon un premier mode de réalisation, la composition est sous forme solide à température ambiante (20-25°C).

En particulier selon ce mode de réalisation, la composition selon l'invention est aisée à appliquer sur la peau et/ou les lèvres. L'aisance d'application se traduit notamment en terme de glissant et/ou de facilité d'étalement Ou de délitage

5 Par composition cosmétique « solide », on entend la forme de la composition à 20 °C, et en particulier, par solide on entend une composition dont la dureté à 20 °C et à pression atmosphérique (760 mm de Hg) est supérieure ou égale à 30 Nm⁻¹ lorsqu'elle est mesurée selon le protocole décrit ci-après.

10 Selon un second mode de réalisation préféré, la composition est sous forme liquide à température ambiante (20-25°C). Par « liquide » ou « fluide » , au sens de la présente invention, caractériser l'état d'une composition à température ambiante (entre 20 et 25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg). Notamment, on entend par « liquide» une composition fluide, par opposition à solide.

15 De façon particulièrement préférée, la composition selon l'invention est une composition de maquillage, de préférence des lèvres, tel qu'un gloss pour les lèvres ou tel qu'un rouge à lèvres solide, pouvant par exemple être sous la forme d'un stick.

20 Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé cosmétique de maquillage et/ou de soin des lèvres comprenant l'application sur les lèvres et/ou la peau d'une composition cosmétique telle que définie précédemment. De façon particulièrement préférée, l'invention concerne un procédé de maquillage, de préférence des lèvres comprenant l'application sur les lèvres d'une composition cosmétique telle que définie précédemment.

25 Dans ce qui va suivre, l'expression « *au moins un(e)* » est équivalente à « un(e) ou plusieurs » et, à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine.

Milieu physiologiquement acceptable

30 Par « milieu physiologiquement acceptable », on entend désigner un milieu convenant particulièrement à l'application d'une composition de l'invention sur la peau ou les lèvres.

Le milieu physiologiquement acceptable est généralement adapté à la nature du support sur lequel doit être appliquée la composition, ainsi qu'à l'aspect sous lequel la composition doit être conditionnée.

La composition selon l'invention comprend moins de 5 % d'eau en poids, par rapport au poids total de la composition.

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend moins de 2% en poids d'eau, par rapport au poids total de la composition.

De façon particulièrement préférée, la composition selon l'invention est anhydre. Par « anhydre », on entend notamment que l'eau n'est de préférence pas ajoutée délibérément dans les compositions mais peut être présente à l'état de trace dans les différents composés utilisés dans les compositions.

AEROGELS DE SILICE HYDROPHOBES

La composition selon l'invention comprend au moins des particules d'aérogels de silice.

Les aérogels de silice sont des matériaux poreux obtenus en remplaçant (par séchage) la composante liquide d'un gel de silice par de l'air.

Ils sont généralement synthétisés par procédé sol-gel en milieu liquide puis séchés usuellement par extraction d'un fluide supercritique, le plus communément utilisé étant le CO₂ supercritique. Ce type de séchage permet d'éviter la contraction des pores et du matériau. Le procédé sol-gel et les différents séchages sont décrits en détail dans Brinker C.J., and Scherer G.W., Sol-Gel Science: New York: Academic Press, 1990.

Les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention présentent une surface spécifique par unité de masse (S_M) allant de 500 à 1500 m²/g, de préférence de 600 à 1200 m²/g et mieux de 600 à 800 m²/g, et une taille exprimée en diamètre moyen en volume ($D[0,5]$) allant de 1 à 1500 μm, mieux de 1 à 1000 μm, de préférence de 1 à 100μm, en particulier de 1 à 30 μm, de préférence encore de 5 à 25 μm, mieux de 5 à 20 μm et encore mieux de mieux de 5 à 15 μm.

Selon un mode de réalisation, les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention présentent une taille exprimée en diamètre moyen en volume

(D[0,5]) allant de 1 à 30 μm , de préférence de 5 à 25 μm , mieux de 5 à 20 μm et encore mieux de mieux de 5 à 15 μm .

La surface spécifique par unité de masse peut être déterminée par la méthode d'absorption d'azote appelée méthode BET (BRUNAUER – EMMET – TELLER) décrite dans « The journal of the American Chemical Society », vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D). La surface spécifique BET correspond à la surface spécifique totale des particules considérées.

Les tailles des particules d'aérogel de silice peuvent être mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 2000 de chez Malvern. Les données sont traitées sur la base de la théorie de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., "Light Scattering by Small Particles," Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.

Selon un mode de réalisation avantageux, les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention présentent une surface spécifique par unité de masse (S_M) allant de 600 à 800 m^2/g et une taille exprimée en diamètre moyen en volume (D[0,5]) allant de 5 à 20 μm et encore mieux de mieux de 5 à 15 μm .

Les particules d'aérogel de silice utilisées dans la présente invention peuvent avantageusement présenter une densité tassée ρ allant de 0,02 g/cm^3 à 0,10 g/cm^3 , de préférence de 0,03 g/cm^3 à 0,08 g/cm^3 , de préférence de 0,05 g/cm^3 à 0,08 g/cm^3 .

Dans le cadre de la présente invention, cette densité peut être appréciée selon le protocole suivant, dit de la densité tassée :

On verse 40 g de poudre dans une éprouvette graduée; puis on place l'éprouvette sur l'appareil STAV 2003 de chez STAMPF VOLUMETER ; l'éprouvette est ensuite soumise à une série de 2500 tassements (cette opération est recommencée jusqu'à ce que la différence de volume entre 2 essais consécutifs soit inférieure à 2%); puis on mesure directement sur l'éprouvette le volume final V_f de poudre tassée. La densité tassée est déterminée par le rapport m/V_f , en l'occurrence 40/ V_f (V_f étant exprimé en cm^3 et m en g).

Selon un mode de réalisation préféré, les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention présentent une surface spécifique par unité de volume S_V allant de 5 à 60 m^2/cm^3 , de préférence de 10 à 50 m^2/cm^3 et mieux de 15 à 40 m^2/cm^3 .

La surface spécifique par unité de volume est donnée par la relation : $S_V = S_M \times \rho$; où ρ est la densité tassées exprimée en g/cm^3 et S_M est la surface spécifique par unité de masse exprimée en m^2/g , telles que définie plus haut.

De préférence, les particules d'aérogels de silice hydrophobe selon l'invention ont
5 une capacité d'absorption d'huile mesurée au WET POINT allant de 5 à 18 ml/g, de préférence de 6 à 15 ml/g et mieux de 8 à 12 ml/g.

La capacité d'absorption mesurée au Wet Point, et notée W_p , correspond à la quantité d'huile qu'il faut additionner à 100 g de particules pour obtenir une pâte homogène.

10 Elle est mesurée selon la méthode dite de Wet Point ou méthode de détermination de prise d'huile de poudre décrite dans la norme NF T 30-022. Elle correspond à la quantité d'huile adsorbée sur la surface disponible de la poudre et/ou absorbée par la poudre par mesure du Wet Point, décrite ci-dessous :

On place une quantité $m = 2$ g de poudre sur une plaque de verre puis on ajoute goutte à
15 goutte l'huile (isononyl isononanoate). Après addition de 4 à 5 gouttes d'huile dans la poudre, on mélange à l'aide d'une spatule et on continue d'ajouter de l'huile jusqu'à la formation de conglomerats d'huile et de poudre. A partir de ce moment, on ajoute l'huile à raison d'une goutte à la fois et on triture ensuite le mélange avec la spatule. On cesse l'addition d'huile lorsque l'on obtient une pâte ferme et lisse. Cette pâte doit se laisser étendre sur la plaque de verre sans
20 craquelures ni formation de grumeaux. On note alors le volume V_s (exprimé en ml) d'huile utilisé.

La prise d'huile correspond au rapport V_s / m .

Les aérogels utilisés selon la présente invention sont des aérogels de silice hydrophobe, de préférence de silice silylée (nom INCI silica silylate).

Par « silice hydrophobe », on entend toute silice dont la surface est traitée par des
25 agents de silylation, par exemple par des silanes halogénés tels que des alkylchlorosilanes, des siloxanes, en particulier des dimethylsiloxanes tel que l'hexamethyldisiloxane, ou des silazanes, de manière à fonctionnaliser les groupements OH par des groupements silyles $Si-R_n$, par exemple des groupements triméthylsilyles.

Concernant la préparation de particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiés en
30 surface par silylation, on peut se référer au document US 7,470,725 .

On utilisera de préférence des particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiée en surface par groupements triméthylsilyles.

A titre de d'aérogels de silice hydrophobe utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-2260 (nom INCI Silica silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne d'environ 1000 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m²/g.

5 On peut également citer les aérogels commercialisés par la société Cabot sous les références AEROGEL TLD 201, AEROGEL OGD 201, AEROGEL TLD 203, ENOVA® AEROGEL MT 1100, ENOVA AEROGEL MT 1200.

10 On utilisera de préférence l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-2270 (nom INCI Silica silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne allant de 5-15 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m²/g.

De façon préférée, les particules d'aérogels de silice hydrophobe sont présentes dans la composition selon l'invention en une teneur en matière active allant de 0,1 à 15 % en poids, de préférence de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

15 De façon préférée, les particules d'aérogels de silice hydrophobe sont présentes dans la composition selon l'invention en une teneur en matière active allant de 0,1 à 6 % en poids, de préférence encore de 0,2% à 4 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Les particules d'aérogels de silice hydrophobe peuvent, notamment dans le cadre de la composition selon l'invention être utilisées à une gamme de teneur inférieure à celle classiquement utilisée pour les charges classiquement utilisées, notamment dans les compositions de gloss pour les lèvres telles particules de nanosilices, telles que le composé dont le nom INCI est Silica Dimethyl Silylate, notamment commercialisé sous la référence AEROSIL® R 972 par Evonik Degussa. En effet, les particules de nanosilices sont classiquement utilisée dans une teneur en poids comprise entre 2 et 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.

25 Cela peut s'avérer intéressant en particulier dans le cas de compositions pour lesquelles il est important de pouvoir obtenir un dépôt brillant, en particulier dans le cas de compositions pour les lèvres, tels que des gloss pour les lèvres (ou stick pour compo solides). En effet, les charges ayant un effet matifiant sur les dépôts obtenus avec les compositions, il est intéressant de pouvoir
30 épaissir / et ou gélifier la formule de façon suffisante sans affecter pour autant le caractère de brillance du dépôt obtenu, ou le moins possible.

ARGILE LIPOPHILE

La composition selon l'invention comprend au moins une argile lipophile.

De préférence, on utilise à titre d'argiles lipophiles les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium en C₁₀ à C₂₂, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium telle que, par exemple, celle commercialisée sous la
5 dénomination de Bentone 38V[®] par la société ELEMENTIS.

Avantageusement, une composition selon l'invention comprend au moins une argile lipophile (telles que l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium), notamment en une teneur totale allant de 0,1 % à 15 %, en particulier de
10 0,5 % à 10 %, plus particulièrement de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

CIRE

La composition selon invention comprend au moins une cire.

De façon particulièrement préférée, la composition selon l'invention comprend au moins une cire de température de fusion supérieure ou égale à 60 °C, de préférence supérieure ou égale à 65°C.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend une teneur totale en cire(s), allant de 0,1 à 15 % en poids, et mieux de 0,5 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend une teneur totale en cire(s), allant de 1 à 10 % en poids, et mieux de 1 % à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend une teneur totale en cire(s) de température de fusion supérieure ou égale à 60 °C, de préférence supérieure ou égale à 65°C, allant de 0,1 à 15 % en poids, et mieux de 0,5 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend une teneur totale en cire(s) de température de fusion supérieure ou égale à 60 °C, de préférence supérieure ou égale à 65°C, allant de 1 à 10 % en poids, et mieux de 1 % à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Par « cire » considérée dans le cadre de la présente invention on entend d'une manière générale un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °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.

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 de la 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 cire 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 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.

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 de température supérieure ou égale à 60°C, 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, l'ozokérite; les cires de polyéthylène, l'acide 12-hydroxystéarique, le trihydroxystéarate de glycéryle, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch et les copolymères cireux ainsi que leurs esters, et leurs mélanges.

On peut aussi citer des cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C₈-C₃₂. 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 (C₃₀₋₄₅ 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 C₂₀-C₄₀ (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), seul ou en mélange.

5 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 cire on peut aussi utiliser un acide gras linéaire hydroxylé en C₁₈-C₂₄, comme par exemple l'acide 12-hydroxystéarique notamment commercialisé sous la
10 référence 12 HYDROXYSTEARIC ACID PREMIUM GRADE 12H-P par la société Thai Kawaken

De préférence, la ou lesdites cires de température de fusion supérieure ou égale à 60 °C est choisie parmi la cire de Carnauba, l'Ozokerite, la cire microcristalline, l'acide
15 12-hydroxystéarique, une cire de polyéthylène (par exemple celles vendues sous les dénominations Performalene 500 L polyéthylène ou Performalene 400L polyéthylène par New Phase Technologies, ou asensa sc 211 de honeywell), les cires de polyméthylène, (par exemple celle vendue sous la référence Cirebelle 108 par Cirebelle), la cire d'abeille, la cire de Candelilla, l'hydroxystéarate de l'hydroxyoctacosanyle, l'huile de Ricin
20 hydrogénée, l'huile de Jojoba hydrogénée, la cire de son de riz, la cire d'abeille polyglycérolée, le stéarate d'octacosanyle, la cire de cérésine, les cires (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀, l'acide 12-hydroxystéarique, la cire d'alcool polyéthylénée, la cire de Fischer-Tropsch, les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique, la cire d'Ouricury, la cire de Montan, le
25 trihydroxystéarate de glycéryle dont le nom INCI est trihydroxystearin (par exemple commercialisée par Elementis sous le nom de Thixcin R) et leurs mélanges.

De façon préférée, la cire de température de fusion supérieure ou égale à 60 °C est choisie parmi la cire de Carnauba, l'Ozokerite, la cire microcristalline, la cire de polyéthylène, la cire d'abeille, la cire de Candelilla, l'huile de jojoba hydrogénée, l'acide
30 12-hydroxystéarique, le trihydroxystéarate de glycéryle, et leurs mélanges.

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins une cire de température de fusion supérieure ou égale à 65 °C, de préférence choisie parmi la

cire de Carnauba, l'Ozokerite, la cire microcristalline, l'acide 12-hydroxystéarique, une cire de polyéthylène (par exemple celles vendues sous les dénominations Performalene 500 L polyéthylène ou Performalene 400L polyéthylène par New Phase Technologies), , la cire de Candelilla, l'hydroxystéarate de l'hydroxyoctasosanyle, l'huile de Ricin hydrogénée, l'huile de Jojoba hydrogénée, la cire de son de riz, la cire d'abeille polyglycérolée, le stéarate d'octacosanyle, la cire de cérésine, les cires (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀, la cire d'alcool polyéthylénée, la cire de Fischer-Tropsch, les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique, la cire d'Ouricury, la cire de Montan, le trihydroxystéarate de glycéryle dont le nom INCI est trihydroxystearin (par exemple commercialisée par Elementis sous le nom de Thixcin R) et leurs mélanges.

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins une cire de température de fusion supérieure ou égale à 65 °C, de préférence choisie parmi la cire de Carnauba, l'Ozokerite, la cire microcristalline, la cire de polyéthylène, l'acide 12-hydroxystéarique, la cire de Candelilla, l'huile de jojoba hydrogénée, le trihydroxystéarate de glycéryle, et leurs mélanges.

CIRE de température de fusion inférieure à 60 °C

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une cire de température de fusion inférieure à 60 °C. Une telle cire peut en particulier être choisie parmi la cire de paraffine, l'alcool stéarique, les coco-glycérides hydrogénés, la cire d'abeille synthétique (notamment celle commercialisée sous la référence CYCLOCHEM 326 A par Evonik Goldschmidt), le beurre de palme, la cire de Sumac, la cire d'abeille siliconée, le stéaryle de stéarate, la cire alkyle diméthicone, certaines cires de polyméthylène (comme la cirebelle 303 commercialisée par Cirebelle), la cire de Berry, la cire d'olive, la cire de citron, et leurs mélanges.

En particulier, selon un premier mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre une teneur en cire(s) de température de fusion inférieure à 60 °C allant de 0,1 à 10 % en poids, et mieux de 0,5 % à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

En particulier, selon un second mode de réalisation, la composition selon l'invention peut être exempte des cire(s) de température de fusion inférieure à 60 °C.

PHASE GRASSE LIQUIDE

La composition selon l'invention comprend au moins une huile, en particulier, de préférence au moins une huile non volatile.

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

En particulier, l'huile (de préférence non volatile) peut être choisie parmi les huiles hydrocarbonées, les huiles siliconées et/ou les huiles fluorées, et leurs mélanges.

Préférentiellement, l'huile peut être choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou les huiles siliconées.

10

Huiles Non volatiles

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins une huile non volatile.

15 Par huile « *non volatile* », on entend une huile dont la pression de vapeur, à température ambiante et pression atmosphérique, est non nulle et inférieure à 0,02 mm de Hg (2,66 Pa) et mieux inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).

Les huiles non volatiles peuvent être des huiles hydrocarbonées notamment d'origine végétale, des huiles d'origine synthétique ou minérale, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.

20

Huiles apolaires

Selon un premier mode de réalisation, ladite huile non volatile peut être une huile apolaire, de préférence hydrocarbonée.

Ces huiles peuvent être d'origine végétale, minérale ou synthétique.

25 Par « huile apolaire » au sens de la présente invention, on entend une huile dont le paramètre de solubilité à 25 °C, δ_a , est égal à $0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

La définition et le calcul des paramètres de solubilité dans l'espace de solubilité tridimensionnel de HANSEN sont décrits dans l'article de C. M. HANSEN : "The three dimensionnal solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

30

Selon cet espace de Hansen :

- δ_D caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires ;

- δ_p caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents ainsi que les forces d'interactions de KEESOM entre dipôles induits et dipôles permanents;

- δ_h caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.) ; et

5 - δ_a est déterminé par l'équation : $\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$.

Les paramètres δ_p , δ_h , δ_D et δ_a sont exprimés en $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

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. Elle peut contenir des groupes
10 alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

De façon préférée, l'huile hydrocarbonée apolaire non volatile peut être choisie parmi les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que :

- l'huile de paraffine ou ses dérivés,

15 - le squalane,

- l'isoeicosane,

- l'huile de naphthalène,

- 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

20 (MW=2160g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société AMOCO,

- les polyisobutènes

- 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
25 société SYNTEAL (MW=6000 g/mol), le REWOPAL PIB 1000 commercialisé ou fabriqué par la société WITCO (MW=1000 g/mol), ou encore le PARLEAM LITE commercialisé par NOF Corporation,

- les copolymères décène/butène, les copolymères polybutène/polyisobutène notamment l'Indopol L-14,

30 - 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, ou encore le PURESYN 6 commercialisé par EXXONMOBIL CHEMICAL),

- et leurs mélanges.

5 De préférence la composition selon l'invention comprend au moins une huile apolaire, de préférence choisie parmi les polybutènes, les polyisobutènes, les polyisobutènes hydrogénés, les polydécènes et/ou les polydécènes hydrogénés, et leurs mélanges.

10 Une composition selon l'invention peut comprendre une teneur en huile(s) apolaire(s), de préférence non volatile(s), allant de 5 % à 60 %, par exemple de 10 % à 45 % en poids, de préférence de 15 % à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

15 Selon un mode de réalisation préféré, une composition conforme à l'invention comprend au moins une huile hydrocarbonée apolaire, de préférence choisie parmi le polyisobutylène hydrogéné et le polydécène hydrogéné.

Huiles polaires

20 Selon un mode de réalisation particulier, la composition comprend au moins une huile polaire non volatile. Ladite huile peut être hydrocarbonée, siliconée ou fluorée.

Préférentiellement, ladite huile non volatile est une huile polaire hydrocarbonée.

Par « *huile siliconée* », on entend une huile contenant au moins un atome de silicium, et notamment contenant des groupes Si-O.

25 Par « *huile fluorée* », on entend une huile contenant au moins un atome de fluor.

Ces huiles peuvent être d'origine végétale, minérale ou synthétique.

30 Par « *huile hydrocarbonée* », on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

Par « *huile polaire* » au sens de la présente invention, on entend une huile dont

le paramètre de solubilité à 25 °C, δ_a , est différent de 0 (J/cm³)^{1/2}.

En particulier, l'huile polaire non volatile hydrocarbonée peut être choisie parmi la liste d'huiles ci-dessous, et leurs mélanges :

- 5 - les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras ayant de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou l'huile de jojoba ;
- les huiles esters, de préférence choisies parmi:
- les esters d'acide gras, en particulier de 4 à 22 atomes de carbone, et notamment
- 10 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 R₁COOR₂ dans laquelle R₁ représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 4 à 40 atomes de
- 15 carbone et R₂ représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 4 à 40 atomes de carbone à condition que R₁ + R₂ soit ≥ 16, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C₁₂ à C₁₅, le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le néopentanoate d'octyldodécyle, le stéarate d'octyl-2 dodécyle, l'érucate d'octyl-2 dodécyle, l'érucate d'oleyle, l'isostéarate
- 20 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 R₁
- 25 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 4 à 40 atomes de carbone et R₂ représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 4 à 40 atomes de carbone sont tels que R₁ et R₂ soient ≥ 20 ;
- 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) ;
- 30 - les esters de glycéryle comme le CAPRYLIC/CAPRIC GLYCERIDE commercialisé sous la référence CAPMUL MCM par la société ABITEC,

- les esters hydroxylés, de préférence ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70, comme le triisostéarate de polyglycérol-2 (MW=965 g/mol), le lactate d'isostéaryle, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le malate de diisostéaryle, le stéarate de glycérine; le diisononanoate de diéthylèneglycol ;

5 - les esters d'acides aromatiques et d'alcools comprenant 4 à 22 atomes tels que le tridécyl trimellitate (MW=757 g/mol) ;

- les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C₂₄-C₂₈ 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
10 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) ;

- les polyester résultant de l'estérification d'au moins un triglycéride d'acide(s)
15 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 isostérique commercialisée sous la référence Zénigloss par Zénitech ;

- les esters de dimère diol et de dimère diacide de formule générale HO-R¹-(-OCO-
20 R²-COO-R¹-)_h-OH, dans laquelle :

R¹ représente un reste de dimère diol obtenu par hydrogénation du diacide dilinoléique,

R² 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
25 commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL sous la dénomination commerciale LUSPLAN DD-DA5[®] et DD-DA7[®], et

- les polyesters obtenu par condensation de dimère et/ou trimère d'acide gras insaturé et de diol tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR 0 853 634, tels qu'en particulier de l'acide dilinoléique et du 1,4-butanediol. On peut notamment citer à ce titre
30 le polymère commercialisé par Biosynthis sous la dénomination Viscoplast 14436H (nom INCI : dilinoleic acid/butanediol copolymer), ou encore les copolymères de polyols et de dimères diacides, et leurs esters, tels que le Hailuscent ISDA ;

- les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone, de préférence ramifiés, comme l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyl décanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool oléique ;

5 - les acides gras supérieurs en C₁₂-C₂₂, tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, et leurs mélanges ;

- les huiles d'origine végétale telles que l'huile de sésame (820,6 g/mol) ; et le C18-36 acide triglycérider (DUB TGI 24 de steinerie dubois) ;

- les acides gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'acide oléique ;

10 - les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate commercialisé sous la dénomination Cetiol CC®, par Cognis ; et

- 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).

15

Selon un mode de réalisation particulier, une composition conforme à l'invention comprend au moins un copolymère vinylpyrrolidone/1-héxadécène et/ou au moins du myristate d'isopropyle.

20 De façon préférée, l'huile non volatile hydrocarbonée polaire est choisie parmi les huiles hydrocarbonées végétales ou d'origine végétale, les huiles esters, les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone, les acides gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone, les copolymères de la vinylpyrrolidone, et leurs mélanges.

25 De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins une huile non volatile choisie parmi les esters de synthèse de formule R₁COOR₂ dans laquelle R₁ représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 4 à 40 atomes de carbone et R₂ représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 4 à 40 atomes de carbone à condition que R₁ + R₂ soit ≥ 16.

30 De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins une huile ester non volatile choisie parmi l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C₁₂ à C₁₅, le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le néopentanoate d'octyldodécyle, le stéarate d'octyl-2 dodécyle, l'érucate d'octyl-2

dodécyle, l'érucate d'oleyle, 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, la composition selon l'invention comprend au moins une huile non volatile choisie parmi les esters d'acide néopentanoïque, de préférence l'octyldodécyle néopentanoate.

De façon préférée, la composition comprend une teneur en huile ester non volatile allant de 5 % à 40 %, de préférence allant de 10 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Selon un autre mode de réalisation, l'huile non volatile polaire peut être une huile fluorée.

Par « *huile fluorée* », on entend une huile comprenant au moins un atome de fluor.

Les huiles fluorées utilisables selon l'invention peuvent être choisies parmi des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrites dans le document EP-A-847752 et des composés perfluorés.

Par composés perfluorés, on entend selon l'invention des composés dont tous les atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de fluor.

Selon un mode de réalisation préféré, l'huile fluorée selon l'invention est choisie parmi les huiles perfluorées.

A titre d'exemple d'huiles perfluorées utilisables dans l'invention, on peut citer les perfluorodécylines, les perfluopérhydrophénanthrènes.

Selon un mode de réalisation préféré, l'huile fluorée choisie parmi les perfluopérhydrophénanthrènes, et notamment les produits Fiflow[®] commercialisés par la société Créations Couleurs. En particulier on peut utiliser l'huile fluorée dont le nom INCI est perfluoperhydrophénanthrène, commercialisée sous la référence FIFLOW 220 par la société F2 Chemicals.

Selon un autre mode de réalisation, l'huile non volatile polaire peut être une huile siliconée.

L'huile non volatile siliconée utilisable dans l'invention peut notamment être choisie parmi les huiles siliconées ayant notamment une viscosité à 25 °C supérieure ou égale à 9 centistokes (cSt) ($9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et inférieure à 800 000 cSt, de préférence entre 50 et 600 000 cSt, de préférence entre 100 et 500 000 cSt. La viscosité de cette silicone peut être mesurée selon la norme ASTM D-445.

En particulier, l'huile siliconée non volatile peut être choisie parmi :

- les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils, linéaires ou ramifiés ;
- 10 - les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone, comme par exemple la cetyl diméthicone commercialisée sous la référence ABIL WAX 9801 par Evonik Goldschmidt ;
- les huiles siliconées phénylées, en particulier choisies parmi :
 - 15 - les phényl triméthicones, notamment telle que la PHENYL TRIMETHYLSILOXY TRISILOXANE, notamment vendue sous la référence DOW CORNING 556 COSMETIC GRADE FLUID ;
 - les phényl diméthicones ;
 - les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes ;
 - 20 - les diphényl diméthicones ;
 - les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes ;
 - les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ; et
 - les triméthyl pentaphényl trisiloxane, notamment telle que l'huile siliconée commercialisée par Dow Corning sous la référence PH-1555 HRI ou encore Dow Corning
 - 25 555 Cosmetic Fluid (nom chimique : 1,3,5-triméthyl 1,1,3,5,5-pentaphényl trisiloxane, nom INCI : triméthyl pentaphényl trisiloxane) ; et
 - les triméthyl siloxyphényl diméthicones, notamment telle que celle vendue sous la référence BELSIL PDM 1000 par la société Wacker.

30

De façon préférée, ladite huile non volatile présente dans la composition choisie parmi :

- les huiles hydrocarbonée, de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées apolaires telles que les polybutènes, les polyisobutènes, les polyisobutènes hydrogénés, les polydécènes et/ou les polydécènes hydrogénés, et leurs mélanges, et les huiles hydrocarbonées polaires, de préférence choisies parmi les huiles hydrocarbonées végétales ou d'origine végétales, les huiles esters, les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone, les acides gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone, les copolymères de la vinylpyrrolidone, et leurs mélanges,
- les huiles siliconées, de préférence choisie parmi les polydiméthylsiloxanes non volatiles, linéaires ou ramifiés et/ou les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone, comme par exemple la cetyl diméthicone et/ou les huiles siliconées phénylées, de préférence non volatiles ;
- les huiles fluorées,
- et leurs mélanges.

Une composition selon l'invention peut comprendre une teneur totale en huile(s) polaire(s) non volatile, de préférence hydrocarbonée, allant de 5 % à 60 %, par exemple de 10 % à 45 % en poids, de préférence de 15 % à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la ou les huile(s) non volatile(s), de préférence hydrocarbonée(s), est/sont présente(s) en une teneur totale allant de 15 % à 90 % en poids, en particulier de 25 % à 80 % en poids, de préférence de 35 à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

HUILE NON VOLATILE DE MASSE MOLECULAIRE SUPERIEURE A 400 G/MOL

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins une huile non volatile de masse moléculaire supérieure à 400 g/mol, de préférence telles que définies ci-dessus.

De façon préférée, la composition selon l'invention peut comprendre une teneur totale en huile(s) de masse moléculaire supérieure à 400 g/mol, allant de 5 à 80 % en poids

par rapport au poids total de la composition cœur, par exemple de 5 à 60 % en poids et de préférence de 5 à 50 %.

Plus précisément, une telle huile peut être une huile hydrocarbonée ou siliconée de masse moléculaire supérieure à 400 g/mol, voire à 500 g/mol, notamment à 650 g/mol.

5 En particulier, cette huile brillante peut présenter une masse molaire allant de 400 à 10 000 g/mol, en particulier de 650 à 10 000 g/mol.

De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins une huile hydrocarbonée ou siliconée de masse moléculaire variant de 650 à 5000 g/mol.

10 Cette huile masse moléculaire supérieure à 400 g/mol peut être polaire ou apolaire.

Cette huile masse moléculaire supérieure à 400 g/mol est avantageusement une huile choisie parmi les huiles de masse molaire élevée ayant, en particulier, une masse molaire allant de 500 à 10 000 g/mol, en particulier de 500 à 8 000 g/mol et plus particulièrement de 550 à 7500 g/mol.

15 De préférence, l'huile de masse moléculaire supérieure à 400 g/mol a un indice de réfraction supérieur ou égal à 1,45 et notamment allant de 1,45 à 1,6.

L'huile de masse moléculaire supérieure à 400 g/mol est de préférence une huile non volatile.

20 Avantageusement, une huile hydrocarbonée de masse moléculaire supérieure à 400 g/mol utilisable dans la présente invention peut être choisie parmi :

- les huiles polymériques apolaires, de préférence choisies parmi :

25 - les polybutylènes tels que par exemple 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, et/ou

30 - les polyisobutylènes hydrogénés tels que par exemple 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), et/ou

- les polydécènes et les polydécènes hydrogénés tels que par exemple : le PURESYN 10 (MW=723 g/mol) et le PURESYN 150 (MW=9200 g/mol), commercialisés ou fabriqués par la société MOBIL CHEMICALS,
- et leurs mélanges.

- 5 - les huiles esters, de préférence choisies parmi
- les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70 comme par exemple le tétrapélargonate de pentaérythrityle (MW=697 g/mol),
 - les esters hydroxylés tels que par exemple le triisostéarate de polyglycérol-2 (MW=965 g/mol), le citrate de triisocétyle (MW=864 g/mol), le diisostéaryl malate (MW=639 g/mol),
 - les esters aromatiques tels que par exemple le tridécyl trimellitate tel que commercialisé par la société Lipo Chemicals sous la dénomination LIPONATE TDTM (MW=757 g/mol),
 - les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C₂₄-C₂₈ tels que par exemple 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 par exemple l'huile de ricin d'acide succinique et d'acide isostéarique commercialisée sous la référence Zénigloss par Zénitech,
 - les esters de dimère diol et de dimère diacide de formule générale HO-R¹-(-OCO-R²-COO-R¹-)_n-OH, dans laquelle R¹ représente un reste de dimère diol obtenu par hydrogénation du diacide dilinoléique, R² 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[®],

- les huiles d'origine végétale telles que par exemple l'huile de sésame (MW=820 g/mol),

- 5 - les copolymères de la vinylpyrrolidone tels que par exemple : le copolymère vinylpyrrolidone/1-héxadécène, ANTARON V-216 commercialisé ou fabriqué par la société ISP (MW=7300 g/mol),
- et leurs mélanges.

10 L'huile de masse moléculaire supérieure à 400 g/mol peut être également une huile choisie parmi les huiles siliconées et en particulier les huiles choisies parmi les polydiméthylsiloxanes (PDMS); les huiles siliconées phénylées comme les phényl triméthicones (telles que la phényl triméthicone vendue sous le nom commercial DC556 par Dow Corning), les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphenyl siloxanes,

15 les diphenyl diméthicones, le diphenyl méthyldiphenyl trisiloxane, le triméthyl pentaphényl trisiloxane (notamment le 1,3,5-triméthyl 1,1,3,5,5-pentaphényl trisiloxane commercialisé sous le nom PH-1555 HRI COSMETIC FLUID par Dow Corning) et leurs mélanges.

20 Huile non volatile de masse moléculaire inférieure à 400 g/mol

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une huile non volatile de masse moléculaire inférieure à 400 g/mol. Cette huile peut être hydrocarbonée ou siliconée.

De façon préférée, l'huile non volatile de masse moléculaire inférieure à 400 g/mol est choisie parmi ;

- les esters de synthèse notamment d'acides gras comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras supérieur linéaire ou ramifié comportant de 1 à 30 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 30 atomes de carbone avec
- 30 $13 < R_1 + R_2 < 30$ comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en C_{12} à C_{15} , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, le palmitate d'éthyl

2-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle; les octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octyl hydroxy stéarate; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentyl glycol, le diisonanoate de diéthylène glycol ; et/ou

- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 8 à 26 atomes de carbone comme l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linoléinique, l'alcool isostérique ou l'octyl dodécanol tel que commercialisé sous la référence commerciale Eutanol G ® par la société Cognis ; et/ou

- les acides gras d'acide oléique ou linoléique, tels que par exemple l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléinique ; et/ou

- les huiles siliconées comme les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ;

- et leurs mélanges.

15 **Huiles volatiles**

Selon un premier mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre une huile volatile.

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, on peut citer les huiles hydrocarbonées volatiles, et notamment les huiles hydrocarbonées volatiles dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C (le point éclair est en particulier mesuré selon la Norme iso 3679), telles que les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone, et notamment :

- les alcanes ramifiés en C₈-C₁₄ comme les isoalcanes en C₈-C₁₄ 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,
- 5 - les alcanes linéaires, par exemple tels que le n-dodécane (C₁₂) et le n-tétradécane (C₁₄) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C₁₁) et de n-tridécane (C₁₃) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059
10 de la Société Cognis, 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, et notamment comme huiles volatile hydrocarbonée dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, on peut également
15 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
20 ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol. Comme huile hydrocarbonée volatile dont le point éclair est supérieur à 80°C, on peut citer l'isohexadécane.

Selon un second mode de réalisation, la composition selon l'invention est
25 exempte d'huile volatile.

CORPS GRAS PÂTEUX

La composition selon l'invention comprend de préférence au moins un corps gras pâteux.

30 Par « *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 corps gras pâteux peut être inférieure à 23 °C. La fraction liquide du corps gras pâteux mesurée à 23 °C peut
5 représenter 9 à 97 % en poids du corps gras pâteux. 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 corps gras pâteux peut être mesuré à
10 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 corps gras pâteux disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de -20 °C à 100 °C, à la vitesse de
15 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 corps gras pâteux en fonction de
20 la température. Le point de fusion du corps gras pâteux 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 corps gras pâteux à 23 °C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 23 °C sur l'enthalpie de fusion du corps gras pâteux.

25 L'enthalpie de fusion du corps gras pâteux est l'enthalpie consommée par ce dernier pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le corps gras pâteux est dit à l'état solide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme solide cristalline. Le corps gras pâteux est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide.

L'enthalpie de fusion du corps gras pâteux est égale à l'aire sous la courbe du
30 thermogramme obtenu à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), 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 corps gras pâteux est la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le corps gras pâteux de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.

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

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

Le corps gras pâteux peut en particulier être choisi parmi les corps gras synthétiques et les corps gras d'origine végétale. Un corps gras pâteux peut être obtenu par synthèse à partir de produits de départ d'origine végétale.

Le corps gras pâteux peut être choisi parmi :

- 20
- la lanoline et ses dérivés,
 - la vaseline (également appelée petrolatum),
 - les éthers de polyol choisis 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
25 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
30 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,
 - 5 ▪ les oligomères linéaires ou ramifiés, homo ou copolymères de (méth)acrylates d'alkyles ayant de préférence un groupement alkyle en C₈-C₃₀,
 - les oligomères homo et copolymères d'esters vinyliques ayant des groupements alkyles en C₈-C₃₀, et
 - 10 ▪ les oligomères homo et copolymères de vinyléthers ayant des groupements alkyles en C₈-C₃₀,
- les polyéthers liposolubles résultant de la polyéthérification entre un ou plusieurs diols en C₂-C₁₀₀, de préférence en C₂-C₅₀,
- les esters,
- 15 - et/ou leurs mélanges.

Parmi les polyéthers liposolubles, on considère 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

20 famille, on citera notamment les copolymères tels que les alkylènes-oxydes à longue chaîne disposés en blocs ayant un poids moléculaire moyen de 1000 à 10000, par exemple un copolymère bloc de polyoxyéthylène/polydodécyle glycol tel que les éthers de dodécane-1,2-diol (22 mol) et de polyéthylène glycol (45 OE) commercialisés sous la marque ELFACOS ST9 par AKZO NOBEL.

25 Parmi les esters, on considère 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, l'acide isostéarique et l'acide
- 30 12-hydroxystéarique comme par exemple le bis-diglyceryl polyacyladipate-2 commercialisé sous la référence SOFTISAN[®] 649 par la société Sasol,

- les homopolymères de vinyl ester ayant des groupements alkyles en C₈-C₃₀, tel que le polyvinyl laurate (notamment vendu sous la référence Mexomère PP par la société Chimex),
- 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 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 dilinoléate; de tels esters peuvent être notamment choisis parmi les esters de nomenclature INCI suivante : le bis-béhényl/isostéaryl/phytostéaryl dimerdilinoléyle dimerdilinoléate (Plandool G), le phytostéaryl/isostéaryl/cétyl/stéaryl/béhényl dimerdilinoléate (Plandool H ou Plandool S) et leurs mélanges,
- le beurre de mangue, tel que celui commercialisé sous la référence Lipex 203 par la société AARHUSKARLSHAMN,
- l'huile de soja hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de colza hydrogénée, les mélanges d'huiles végétales hydrogénées tels que le mélange d'huile végétale hydrogénée de soja, coprah, palme et colza, par exemple le mélange commercialisé sous la référence Akogel[®] par la société AARHUSKARLSHAMN (nom INCI Hydrogenated Vegetable Oil),
- le beurre de karité, en particulier celui dont le nom INCI est Butyrospermum Parkii Butter, tel que celui commercialisé sous la référence Sheasoft[®] par la société AARHUSKARLSHAMN,
- et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, le corps gras pâteux est choisi parmi les esters et en particulier les esters de diglycérol et leurs mélanges.

- Parmi les composés pâteux, on choisira de préférence le bis-béhényl/isostéaryl/phytostéaryl dimère dilinoléyl, le bis-diglycéryl polyacyladipate-2, l'huile de ricin hydrogénée dimère dilinoléate par exemple le RISOCAS-DA-L vendu par KOKYU ALCOHOL KOGYO, l'isostéarate d'huile de ricin hydrogénée par exemple le SALACOS HCIS (V-L) vendu par NISSHIN OIL, le polyvinyl laurate, le beurre de

mangue, le beurre de karité, l'huile de soja hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de colza hydrogénée, les copolymères de vinylpyrrolidone/eicosène ou leur mélange.

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend une teneur en corps gras pâteux allant de 0,1 à 50 % en poids, notamment allant de 1 à 45 % en poids, et en particulier allant de 5 à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Selon un autre mode de réalisation, la composition est exempte de corps gras pâteux.

10 **ESTER DE DEXTRINE**

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un ester(s) de dextrine et d'acide gras, de préférence en C₁₂ à C₂₄, en particulier en C₁₄-C₁₈.

De préférence l'ester de dextrine est un ester de dextrine et d'acide gras en C₁₂-C₁₈, en particulier en C₁₄-C₁₈.

15 De préférence l'ester de dextrine est choisi parmi le myristate de dextrine et/ou le palmitate de dextrine, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, l'ester de dextrine est le myristate de dextrine, tel que celui notamment commercialisé sous le nom de Rheopearl MKL-2 par la société CHIBA FLOUR.

20 Selon un mode de réalisation préféré, l'ester de dextrine est le palmitate de dextrine. Celui-ci peut par exemple être choisi parmi ceux commercialisés sous les dénominations Rheopearl TL[®] ou Rheopearl KL[®] par la société CHIBA FLOUR

De façon particulièrement préférée, la composition selon l'invention peut comprendre entre 0,1 % et 10 % en poids total d'ester(s) de dextrine, de préférence entre 25 0,5% et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

De façon particulièrement préférée, la composition selon l'invention peut comprendre entre 0,1 % et 10 % en poids total de palmitate de dextrine, de préférence entre 0,5% et 5% en poids par rapport au poids total de la composition, notamment tels que ceux commercialisés sous les dénominations Rheopearl TL[®] ou Rheopearl KL[®] par la société 30 CHIBA FLOUR.

ESTER D'ACIDE CARBOXYLIQUE EN C₂-C₆ ET DE SACCHAROSE

Une composition selon l'invention peut également comprendre au moins un ester d'acide carboxylique en C₂-C₆ et de saccharose.

Plus particulièrement, cet ester d'acide carboxylique en C₂-C₆ et de saccharose est choisi parmi les esters mixtes d'acide acétique, d'acide isobutyrique et de saccharose, et en particulier est le di-acétate-hexa-(2-méthyl-propanoate) de saccharose, tel que celui commercialisé sous la dénomination Sustane SAIB food grade kosher par la Société EASTMAN CHEMICAL (nom INCI : sucrose acétate isobutyrate).

Avantageusement, une composition de l'invention peut comprendre de 1 à 15 % en poids, et de préférence de 3 à 10 % en poids d'ester(s) d'acide carboxylique en C₂-C₆ et de saccharose, par rapport au poids total de ladite composition.

AGENT HYDRATANT :

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un agent hydratant. De préférence, l'agent hydratant peut être choisi parmi : le sorbitol, les alcools polyhydriques, de préférence en C₂-C₈, et de façon encore préférée en C₃-C₆, tels que de préférence la glycérine, le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, la diglycérine, le glycérol et leurs mélanges.

Selon un mode particulier, l'agent hydratant est la glycérine.

L'agent hydratant est de préférence présent dans la phase grasse en une teneur comprise entre 0,1 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Résine hydrocarbonée

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins une résine hydrocarbonée.

De préférence, la résine hydrocarbonée (également appelée résine tackifiante) a un poids moléculaire moyen en nombre inférieure ou égale à 10 000 g/mol, notamment allant de 250 à 5 000 g/mol, mieux, inférieure ou égale à 2 000 g/mol notamment allant de 250 à 2 000 g/mol.

On détermine les poids moléculaires moyens en nombre (M_n) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

La résine de la composition selon l'invention est avantageusement une résine dite tackifiante. De telles résines sont notamment décrites dans le Handbook of Pressure Sensitive Adhesive, edited by Donatas Satas, 3rd ed., 1989, p. 609-619.

5 De façon préférée la résine hydrocarbonée est choisie parmi les polymères de faible poids moléculaire qui peuvent être classifiés, selon le type de monomère qu'elles comprennent, en :

- résines hydrocarbonées indéniques, de préférence telles que les résines issues de la polymérisation en proportion majoritaire de monomère indène et en proportion
10 minoritaire de monomère choisi parmi le styrène, le méthylindène, le méthylstyrène et leurs mélanges. Ces résines pouvant éventuellement être hydrogénées. Ces résines peuvent présenter un poids moléculaire allant de 290 à 1150 g/mol ;

Comme exemples de résines indéniques, on peut citer celles commercialisées sous la référence ESCOREZ 7105 par la société Exxon Chem., NEVCHEM 100 et
15 NEVEX 100 par la société Neville Chem., NORSOLENE S105 par la société Sartomer, PICCO 6100 par la société Hercules et RESINALL par la société Resinall Corp., ou les copolymères indène/méthylstyrène/styrène hydrogéné commercialisées sous la dénomination « REGALITE » par la société Eastman Chemical, en particulier REGALITE R 1100, REGALITE R 1090, REGALITE R-
20 7100, REGALITE R1010 HYDROCARBON RESIN, REGALITE R1125 HYDROCARBON RESIN ;

- les résines aliphatiques de pentanediène telles que celle issues de la polymérisation majoritairement du monomères 1,3-pentanediène (trans ou cis pipérylène) et de
25 monomère minoritaire choisi parmi l'isoprène, le butène, le 2-méthyl-2-butène, le pentène, le 1,4-pentanediène et leurs mélanges. Ces résines peuvent présenter un poids moléculaire allant de 1000 à 2500 g/mol ;

De telles résines du 1,3-pentanediène sont commercialisées par exemple sous les références PICCOTAC 95 par la société Eastman Chemical, ESCOREZ 1304 par la
société Exxon Chemicals, NEVTAC 100 par la société Neville Chem. ou
30 WINGTACK 95 par la société Goodyear ;

- les résines mixtes de pentanediène et d'indène, qui sont issues de la polymérisation d'un mélange de monomères de pentanediène et d'indène tels que ceux décrits ci-

dessus, comme par exemple les résines commercialisées sous la référence ESCOREZ 2101 par la société Exxon Chemicals., NEVPENE 9500 par la société Neville Chem., HERCOTAC 1148 par la société Hercules., NORSOLENE A 100 par la société Sartomer, WINGTACK 86, WINGTACK EXTRA et WINGTACK PLUS par la société Goodyear,

5
- les résines diènes des dimères du cyclopentadiène telles que celles issues de la polymérisation de premier monomère choisi parmi l'indène et le styrène, et de deuxième monomère choisi parmi les dimères du cyclopentadiène tels que le dicyclopentadiène, le méthylidicyclopentadiène, les autres dimères du pentadiène, et leurs mélanges. Ces résines présentent généralement un poids moléculaire allant de 500 à 800 g/mol, telles que par exemple celles commercialisées sous la référence BETAPRENE BR 100 par la société Arizona Chemical Co., NEVILLE LX-685-125 et NEVILLE LX-1000 par la société Neville Chem., PICCODIENE 2215 par la société Hercules, PETRO-REZ 200 par la société Lawter ou RESINALL 760 par la société Resinall Corp. ;

10
15
- les résines diènes des dimères de l'isoprène telles que les résines terpéniques issues de la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi α -pinène, le β -pinène, le limonène, et leurs mélanges. Ces résines peuvent présenter un poids moléculaire allant de 300 à 2000 g/mol. De telles résines sont commercialisées par exemple sous la dénomination PICCOLYTE A115 et S125 par la société Hercules, ZONAREZ 7100 ou ZONATAC 105 LITE par la société ARIZONA Chem.

20
25
30
On peut également citer certaines résines modifiées telles que les résines hydrogénées comme celles commercialisées sous la dénomination EASTOTAC C6-C20 POLYOLEFINE par la société Eastman Chemical Co., sous la référence ESCOREZ 5300 par la société Exxon Chemicals ou encore les résines NEVILLAC HARD ou NEVROZ proposées par la société Neville Chem., les résines PICCOFYN A-100, PICCOTEX 100 ou PICCOVAR AP25 proposées par la société Hercules ou la résine SP-553 proposée par société Schenectady Chemical Co.

Selon un mode préféré de réalisation, la résine hydrocarbonée est choisie parmi les résines hydrocarbonées indéniques, les résines aliphatiques de pentadiène, les résines mixtes de pentanediène et d'indène, les résines diènes des dimères du cyclopentanediène, les résines diènes des dimères de l'isoprène ou leurs mélanges.

5 De façon préférée, la composition comprend au moins un composé choisi parmi les résines hydrocarbonées telles que décrites précédemment, notamment les résines hydrocarbonées indéniques, les résines aliphatiques de pentadiène ou leurs mélanges. Selon un mode préféré de réalisation, la résine hydrocarbonée est choisie parmi les résines hydrocarbonées indéniques.

10 Selon un mode préféré de réalisation, la résine est choisie parmi les copolymères indène/méthylstyrène/styrène hydrogéné.

En particulier on peut utiliser les copolymères indène/méthylstyrène/styrène hydrogéné, tels que ceux commercialisées sous la dénomination « REGALITE » par la société Eastman Chemical, tels que la REGALITE R 1100, REGALITE R 1090,
15 REGALITE R-7100, REGALITE R1010 HYDROCARBON RESIN, REGALITE R1125 HYDROCARBON RESIN.

De façon préférée, la résine hydrocarbonée est présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 1 à 45 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 3 à 30 % en poids, plus préférentiellement allant de 5
20 à 25 % en poids.

De façon préférée, lorsque la composition est sous forme solide, la résine hydrocarbonée est présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 3 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, plus préférentiellement allant de 5 à 15% en poids.

25 De façon préférée, lorsque la composition est sous forme liquide, la résine hydrocarbonée est présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 5 à 25 % en poids, par rapport au poids total de la composition, plus préférentiellement allant de 8 à 20 % en poids.

30 **COPOLYMERE SEQUENCE HYDROCARBONE**

De façon préférée, la composition selon l'invention peut comprendre un copolymère séquencé hydrocarboné appelé également copolymère bloc, de préférence un

copolymère séquencé soluble ou dispersible dans une phase grasse liquide telle que définie précédemment.

Un tel composé est capable d'épaissir ou de gélifier la phase organique de la composition. De préférence, le copolymère séquencé hydrocarboné est un polymère
5 amorphe, on entend par là un polymère qui n'a pas de forme cristalline. Un tel composé a des propriétés filmogènes, c'est-à-dire qu'il est capable de former un film lors de son application sur la peau.

De préférence, le copolymère séquencé hydrocarboné est obtenu à partir d'au moins un monomère styrène.

10 Le copolymère bloc hydrocarboné peut être notamment un copolymère dibloc, tribloc, multibloc, radial, étoile, ou leurs mélanges.

De tels copolymères blocs hydrocarbonés sont décrits dans la demande US-A-2002/005562 et dans le brevet US-A-5 221 534.

Le copolymère peut présenter au moins un bloc dont la température de
15 transition vitreuse, est de préférence inférieure à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 0°C, de préférence inférieure ou égale à -20°C, de préférence encore inférieure ou égale à -40°C. La température de transition vitreuse dudit bloc peut être comprise entre -150°C et 20°C, notamment entre -100°C et 0°C.

Le copolymère bloc hydrocarboné présent dans la composition selon
20 l'invention est un copolymère amorphe formé par polymérisation d'une oléfine. L'oléfine peut être notamment un monomère à insaturation éthylénique élastomérique.

Comme exemple d'oléfine, on peut citer les monomères de carbure
éthylénique, ayant notamment une ou deux insaturations éthylénique, ayant de 2 à 5
25 atomes de carbone tels que l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'isoprène, ou le pentadiène.

Avantageusement, le copolymère bloc hydrocarboné est un copolymère bloc amorphe de styrène et d'oléfine.

On préfère notamment les copolymères séquencés comprenant au moins un
30 bloc styrène et au moins un bloc comprenant des motifs choisis parmi le butadiène, l'éthylène, le propylène, le butylène, l'isoprène ou un de leurs mélanges.

Selon un mode préféré de réalisation, le copolymère bloc hydrocarboné est hydrogéné pour réduire les insaturations éthyléniques résiduelles après la polymérisation des monomères.

En particulier, le copolymère bloc hydrocarboné est un copolymère, éventuellement hydrogéné, à blocs styrène et à blocs éthylène/alkylène en C3-C4.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un copolymère dibloc, de préférence hydrogéné, de préférence choisi parmi les copolymères de styrène-éthylène/propylène, les copolymères de styrène-éthylène/butadiène, les copolymères de styrène-éthylène/butylène. Des polymères diblocs sont notamment vendus sous la dénomination Kraton® G1701E par la société Kraton Polymers.

Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un copolymère tribloc, de préférence hydrogéné, de préférence choisi parmi les copolymères de styrène-éthylène/propylène-styrène, les copolymères de styrène-éthylène/butadiène-styrène, les copolymères de styrène-isoprène-styrène, les copolymères de styrène-butadiène-styrène. Des polymères triblocs sont notamment vendus sous les dénominations Kraton® G1650, Kraton® G1652, Kraton® D1101, Kraton® D1102, Kraton® D1160 par la société Kraton Polymers.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère bloc hydrocarboné est un copolymère tribloc styrène-éthylène/butylène-styrène.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on peut notamment utiliser un mélange d'un copolymère tribloc styrène-butylène/éthylène-styrène et d'un copolymère dibloc styrène-éthylène/butylène, notamment ceux vendus sous la dénomination Kraton® G1657M par la société Kraton Polymers.

Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend un mélange de copolymère hydrogéné tribloc styrène-butylène/éthylène-styrène et de polymère étoile hydrogéné éthylène-propylène-styrène, un tel mélange pouvant notamment être dans l'isododécane ou dans une autre huile. De tels mélanges sont par exemple vendus par la société PENRECO sous les dénominations commerciales VERSAGEL® M5960 et VERSAGEL® M5670.

Avantageusement, on utilise comme gélifiant polymérique un copolymère dibloc tel que ceux décrits précédemment, en particulier un copolymère dibloc de styrène-éthylène/propylène, ou un mélange de dibloc et de tribloc, tel que décrit précédemment.

5 Le copolymère bloc hydrocarboné (ou le mélange de copolymères blocs hydrocarbonés) peut être présent en une teneur allant de 0,1 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 10 % en poids.

De façon préférée, lorsque la composition est sous forme solide, le copolymère bloc hydrocarboné est présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de
10 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, plus préférentiellement allant de 1 à 5 % en poids.

De façon préférée, lorsque la composition est sous forme liquide, le copolymère bloc hydrocarboné est présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de
15 3 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition, plus préférentiellement allant de 5 à 10 % en poids.

De façon préférée, le rapport pondéral de la résine hydrocarbonée sur le copolymère bloc hydrocarboné est compris entre 1 et 10.

De façon encore préférée, le rapport pondéral de la résine hydrocarbonée sur le
20 copolymère bloc hydrocarboné est compris entre 1 et 8.

De façon encore préférée, lorsque la composition est sous forme liquide, le rapport pondéral de la résine hydrocarbonée sur le copolymère bloc hydrocarboné est compris entre 1 et 5, de préférence entre 1 et 3.

De façon encore préférée, lorsque la composition est sous forme solide, le
25 rapport pondéral de la résine hydrocarbonée sur le copolymère bloc hydrocarboné est compris entre 2 et 8, de préférence entre 3 et 5.

COPOLYMERE ETHYLENIQUE SEQUENCE

30 Selon un mode de réalisation, la composition selon la présente invention peut comprendre au moins un copolymère éthylénique séquencé (également appelé polymère éthylénique séquencé), contenant au moins une première séquence ayant une température

de transition vitreuse (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.

30

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.

5 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 (25°C) et pression atmosphérique (10⁵ 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 :

- 15 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.

25 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

30 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 (25°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 élastomère" on désigne un polymère ayant une recouvrance instantanée $R_i < 50\%$ et une recouvrance retardée $R_{2h} < 70\%$ après avoir subi un allongement de 30%. De préférence, R_i est $< 30\%$, 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 $23 \pm 5^\circ\text{C}$ et $50 \pm 10\%$ d'humidité relative.

On obtient alors un film d'environ $100\ \mu\text{m}$ 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 R_i 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:

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

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:

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

5 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.

10

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.

15

L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids M_w sur la masse moyenne en nombre M_n .

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

20

La masse moyenne en poids (M_w) 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 (M_n) 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.

25

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.

30

Première séquence ayant une T_g 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 .

5 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 :

10

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

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

15

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.

20

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 incluses.

25

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

30

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.

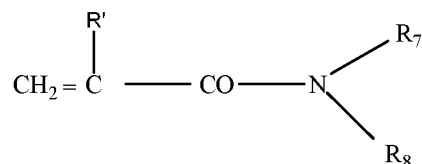
Les premiers monomères dont les homopolymères ont une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, appelés aussi monomères principaux :

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$
dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 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 $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

dans laquelle R_2 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 :

5



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,

10

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 ,

15

- et leurs mélanges.

La première séquence est avantageusement obtenue à partir d'au moins un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$ et d'au moins un monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_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 .

20

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

i) d'au moins un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , de préférence un groupe cycloalkyle en C_8 à C_{12} , tel que l'isobornyle,

25

- ii) et d'au moins un monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ dans laquelle R'_2 représente un groupe cycloalkyle C_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 $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12} , tel que l'isobornyle, et d'au moins un
5 monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ dans laquelle R'_2 représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12} , tel que l'isobornyle.

De façon préférée, R_2 et R'_2 représentent indépendamment ou simultanément un groupe isobornyle.

De façon préférée, le copolymère séquencé comprend de 50 à 80 % en poids de
10 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
15 des proportions massiques comprises entre 30 :70 et 70 :30, de préférence entre 40 :60 et 60 :40, notamment de l'ordre de 50 :50.

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
20 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 T_g inférieure ou égale à 20°C a par exemple une T_g allant de -100°C à 20°C, de
25 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
30 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:

- 5 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,
 R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,
- 10 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,
 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 O, N et S;
- 15 - les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$
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.

20

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.

25 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.

30 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.

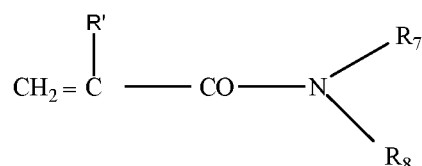
Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

- 5 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$
- 10 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
- 15 de trifluoroéthyle,
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,
- R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis
- 20 parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;
- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$,
- R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-
- 25 hydroxyéthyle, ou R_{10} représente un alkyle en C_1 à C_{12} -O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 10 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_8 représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 10 motifs d'oxyde d'éthylène.
- 30 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 tertio-butyle
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

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

- les (méth)acrylamides de formule :



10 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,

15 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.

20 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.

25 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, la composition selon l'invention comprend au moins un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12} et/ou au moins un monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ dans laquelle R'_2 représente un groupe cycloalkyle C_8 à C_{12} , au moins un deuxième monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$, dans laquelle R_3 représente un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertio-butyle, et au moins un monomère acide acrylique.

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 chaîne 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 peroxyesters, tel que le tertbutyl-péroxyacétate, le perbenzoate de tertibutyle, le tertbutyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S d'Akzo Nobel), le 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox 141 d'Akzo Nobel) ;
- b. les peroxydicarbonates, tel que le di-isopropylperoxydicarbonate ;
- c. les peroxyketones, tel que le méthyléthylcétone peroxyde ;
- d. hydroperoxydes, tel que l'eau oxygénée (H₂O₂), le tertbutylhydroperoxyde ;
- e. les peroxydes de diacycle, tel que l'acétyl peroxyde, le benzoyl peroxyde ;
- f. les peroxydes de dialkyle, tel que le di-tertibutyle peroxyde ;
- g. les peroxydes inorganiques, tel que le peroxydisulfate de potassium (K₂S₂O₈);

30

A titre d'amorceur sous forme de couple d'oxydoréduction, on peut citer le couple thiosulfate de potassium + peroxydisulfate 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,

5 - 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 $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , et au moins un monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ dans laquelle R'_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , selon la séquence d'étape suivante :

15 - 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 $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ et ledit au moins monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ 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 :

30 - 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,

5 - 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
10 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 $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , et au moins un monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ dans laquelle R'_2
15 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
20 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
25 $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ et ledit au moins un monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$, 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.

30 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.

Le solvant de synthèse utilisé pour la polymérisation du copolymère filmogène est généralement choisi parmi les huiles volatiles dont le point éclair est inférieur à 80°C, tel que l'isododécane par exemple.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, la composition contient une huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles, de préférence l'octyldodécylnéopentanoate.

En particulier, le copolymère éthylénique séquencé peut être mis en œuvre dans la composition en présence de cette huile ester, notamment lors de la synthèse de ce copolymère séquencé, il est ainsi possible de procéder par distillation du solvant de synthèse, éventuellement sous vide et à l'ajout de l'huile ester hydrocarbonée non volatile.

Cette technique de distillation 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) peut être 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.

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.

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins 2% en poids de matière active (c'est-à-dire en matière sèche) de copolymère éthylénique séquencé, par rapport au poids total de la composition.

5 **PHASE PULVERENTE :**

La composition selon l'invention comprend au moins une phase pulvérulente comprenant au moins des particules d'aérogel de silice et au moins une argile lipophile, de préférence choisie parmi les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium en C₁₀ à C₂₂.

10 De préférence, la phase pulvérulente représente entre 0,1% et 25% en poids, de préférence entre 0,1 et 20% en poids, de préférence entre 0,5% et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

De façon préférée, la phase pulvérulente représente entre 1% et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

15 Outre les particules d'aérogel de silice hydrophobes et l'argile lipophile, la phase pulvérulente de la composition selon l'invention comprend de préférence des composés additionnels sous forme de particules.

De préférence, la phase pulvérulente selon l'invention peut comprendre en outre au moins une charge additionnelle, (différente desdites particules d'aérogel de silice hydrophobes et de l'argile modifiée) et/ou au moins une matière colorante choisie parmi les nacres et/ou les pigments, et leurs mélanges.

20

MATIERES COLORANTES

La composition selon l'invention comprend de préférence au moins une matière colorante (également appelée « agent de coloration ») qui peut être choisi parmi les colorants hydrosolubles ou liposolubles, les pigments, les nacres et leurs mélanges.

25

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier.

30

De façon particulièrement préférée la composition selon l'invention comprend au moins une matière colorante choisie parmi les pigments et/ou les nacres.

Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 20 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,1 % à 15 % en poids.

Par « pigments », il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans une solution aqueuse, destinées à colorer et/ou opacifier le film résultant.

Les pigments peuvent être présents à raison de 0,01 à 20 % en poids, notamment de 0,1 à 15 % en poids, et en particulier de 0,2 à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique.

Comme pigments minéraux utilisables dans l'invention, on peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, le violet de manganèse, le bleu outremer et l'hydrate de chrome.

Il peut également s'agir de pigment ayant une structure qui peut être par exemple de type séricite/oxyde de fer brun/dioxyde de titane/silice. Un tel pigment est commercialisé par exemple sous la référence COVERLEAF NS ou JS par la société CHEMICALS AND CATALYSTS et présente un rapport de contraste voisin de 30.

La matière colorante peut encore comporter un pigment ayant une structure qui peut être par exemple de type microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer. Un exemple de pigment présentant cette structure est celui commercialisé par la société MIYOSHI sous la référence PC BALL PC-LL-100 P, ce pigment étant constitué de microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer jaune.

Parmi les pigments organiques utilisables dans l'invention, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium ou encore les dicéto pyrrolopyrrole (DPP) décrits dans les documents EP-A-542669, EP-A-787730, EP-A-787731 et WO-A- 96/08537.

Par « nacres », il faut comprendre des particules colorées de toute forme, irisées ou non, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées et qui présentent un effet de couleur par interférence optique.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica titane recouvert d'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant

organique ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.

On peut également citer, à titre d'exemple de nacres, le mica naturel recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth.

Parmi les nacres disponibles sur le marché, on peut citer les nacres TIMICA, FLAMENCO et DUOCHROME (sur base de mica) commercialisées par la société ENGELHARD, les nacres TIMIRON commercialisées par la société MERCK, les nacres sur base de mica PRESTIGE commercialisées par la société ECKART et les nacres sur base de mica synthétique SUNSHINE commercialisées par la société SUN CHEMICAL.

Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.

A titre illustratif des nacres pouvant être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous le nom de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Copper 340A (Timica) ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres roses notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Tan opale G005 (Gemtone) ; les nacres

noires à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société
5 MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

De façon préférée, les pigments et/ou les nacres peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur totale allant de 0,01 % à 20 % en poids, par rapport au poids de
10 la composition, de préférence de 0,1 % à 15 % en poids.

Par « colorants », il faut comprendre des composés généralement organiques solubles dans les corps gras comme les huiles ou dans une phase hydroalcoolique.

La composition cosmétique selon l'invention peut comprendre également des
15 colorants hydrosolubles ou liposolubles. Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le β -carotène, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

20 La composition cosmétique selon l'invention peut également contenir au moins un matériau à effet optique spécifique à titre de matière colorante.

Cet effet est différent d'un simple effet de teinte conventionnel, c'est-à-dire unifié et stabilisé tel que produit par les matières colorantes classiques comme par exemple les pigments monochromatiques. Au sens de l'invention, « stabilisé » signifie dénué d'effet
25 de variabilité de la couleur avec l'angle d'observation ou encore en réponse à un changement de température.

Par exemple, ce matériau peut être choisi parmi les particules à reflet métallique, les agents de coloration goniochromatiques, les pigments diffractants, les agents thermochromes, les agents azurants optiques, ainsi que les fibres, notamment
30 interférentielles. Bien entendu, ces différents matériaux peuvent être associés de manière à procurer la manifestation simultanée de deux effets, voire d'un nouvel effet conforme à l'invention.

CHARGES

Une composition selon l'invention peut contenir outre les particules d'aérogel hydrophobes et l'argile lipophile, au moins une ou plusieurs charge(s) additionnelle(s) différentes desdites particules d'aérogel hydrophobes et de ladite argile lipophile.

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).

De préférence, la ou lesdites charges additionnelles sont choisies parmi le talc, le mica, la silice, le kaolin, la bentone, les particules de silice pyrogénée, éventuellement traitées hydrophile ou hydrophobe, 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), les microbilles de résine de silicone (Tospearls[®] de TOSHIBA, par exemple), 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 particules de polyorganosiloxanes élastomères, 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, 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 préférence, la ou lesdites charges additionnelles sont choisies parmi 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), les microbilles de résine de silicone (Tospearls[®] de TOSHIBA, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le carbonate et
5 l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads[®] de Maprecos), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, 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, les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes
10 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.

On peut également utiliser à titre de charge additionnelle des particules comprenant un copolymère, ledit copolymère comprenant du triméthylol hexyllactone. En particulier, il peut s'agir d'un copolymère d'hexaméthylène di-isocyanate/triméthylol
15 hexyllactone. De telles particules sont notamment disponibles dans le commerce, par exemple sous la dénomination de plastic powder D-400[®] ou plastic powder D-800[®] de la société TOSHIKI.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention peut comprendre des particules de silice pyrogénées, éventuellement traitées hydrophile ou
20 hydrophobe, à titre de charge additionnelle. De préférence, la composition comprend au moins une charge dénommée « Silica diméthyl silylate » (selon le CTFA).

Les groupements hydrophobes peuvent notamment être des groupements diméthylsilyloxy ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des
25 silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R972[®]", "AEROSIL R974[®]" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-610[®]", "CAB-O-SIL TS-720[®]" par la société Cabot.

Ces particules classiquement de taille nanométrique et peuvent être appelée des
30 "nanosilices".

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition est exempte de particules de silice pyrogénées, notamment traitées hydrophobes. En

particulier, selon un mode de réalisation particulier, la composition est exempte de particules silices pyrogénées dont des le nom INCI Silica Dimethyl Silylate.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la composition selon l'invention est exempte de silice de taille nanométrique.

5

De façon préférée, la composition contient entre 0, 1 % et 20 % en poids, en particulier entre 0,1 % et 15 % en poids total de charges (c'est-à-dire en particules d'aérogel de silice hydrophobe + les charges additionnelles), par rapport au poids total de la composition.

10

De façon préférée, lorsque la composition est sous forme liquide, elle comprend au moins une charge additionnelle, de préférence choisie parmi le kaolin, la bentone, la lauroyl-lysine et l'amidon.

AGENT STRUCTURANT DE LA PHASE GRASSE

15

L'agent structurant est choisi parmi les polymères structurants et les gélifiants lipophiles c'est-à-dire gélifiants des huiles, encore appelés « organogélateurs », et leurs mélanges.

La phase grasse peut également comprendre plusieurs agents structurants choisis parmi les polymères structurants et les gélifiants lipophiles, on parlera alors de « système structurant ».

20

ORGANOGELEATEUR NON POLYMERIQUE

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un organogélateurs non polymériques. Par « organogélateur^o » on entend un gélifiant des huiles.

25

Selon l'invention, « un organogélateur^o » est défini ici comme comprenant un composé organique dont les molécules peuvent être capables d'établir, entre elles, au moins une interaction physique conduisant à une auto-agrégation des molécules avec formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel qui peut être responsable de la gélification de la phase grasse liquide. Le réseau peut résulter de la formation d'un réseau de fibrilles (due à l'empilement ou l'agrégation des molécules de gélification organique), immobilisant les molécules de la phase grasse liquide. Selon la nature de l'organogélateur, les fibrilles interconnectées ont des dimensions variables qui peuvent aller de quelques nanomètres

30

jusqu'à 1 μm ou même plusieurs micromètres. Ces fibrilles peuvent occasionnellement se combiner pour former des rubans ou des colonnes.

Le terme "gélification" signifie une structuration, ou plus généralement un épaissement du milieu qui peut conduire selon l'invention à une consistance fluide à
5 pâteuse voire solide.

La capacité à former ce réseau de fibrilles, et ainsi la gélification de la composition, dépend de la nature (ou de la catégorie chimique) de l'organogélateur, la nature des substituants portés par ses molécules pour une catégorie chimique donnée, et la nature de la phase grasse liquide.

10 Par exemple, cette gélification est réversible sous l'action d'un stimulus externe tel que la température.

Les interactions physiques sont diverses mais peuvent inclure la co-cristallisation. Ces interactions physiques sont par exemple des interactions choisies parmi des interactions hydrogène autoccomplémentaires, des interactions π entre noyaux insaturés,
15 des interactions dipolaires, et des liaisons de coordination avec des dérivés organométalliques. L'établissement de ces interactions peut souvent être favorisé par l'architecture de la molécule, par exemple par des noyaux, des insaturations, et la présence de carbone asymétrique. En général, chaque molécule d'un organogélateur peut établir plusieurs types d'interaction physique avec une molécule voisine. Ainsi, dans un mode de
20 réalisation, les molécules de l'organogélateur selon l'invention peuvent comprendre au moins un groupe capable d'établir une liaison hydrogène, par exemple au moins deux groupes capables d'établir une liaison hydrogène ; au moins un noyau aromatique, par exemple au moins deux noyaux aromatiques ; au moins une liaison avec insaturation éthylénique ; et/ou au moins un carbone asymétrique. Les groupes capables de former une
25 liaison hydrogène peuvent être choisis, par exemple, parmi les groupes hydroxyle, carbonyle, amine, acide carboxylique, amide, benzyle, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, thiourée, oxamido, guanidino et biguanidino.

Les organogélateurs de l'invention peuvent être solides ou liquides à la température ambiante (20 °C) et à la pression atmosphérique.

30 De façon préférée, l'organogélateur non polymérique est choisi parmi :

- un dialkyl N-acylglutamide à chaîne alkyle linéaire de bas poids moléculaire, notamment choisi parmi les dialkyl ($\text{C}_2\text{-C}_6$) N-acylglutamides dans lesquels le

groupe acyle comprend une chaîne alkyle linéaire en C₈ à C₂₂, de préférence tel que le dibutylamide de l'acide lauroylglutamique (ou « dibutyl lauroyl glutamide »), et/ou

- un dialkyl N-acylglutamide à chaîne alkyle ramifiée de bas poids moléculaire, notamment choisi parmi les dialkyl (C₂-C₆) N-acylglutamides dans lesquels le groupe acyle comprend une chaîne alkyle ramifiée en C₈ à C₂₂, de préférence tel que le dibutylamide de l'acide N-2-éthylhexanoyl glutamique (ou « dibutyl éthylhexanoyl glutamide »),
- et leurs mélanges.

10

De façon préférée, on peut utiliser à titre d'organogélateur non polymérique les combinaisons d'au moins un dialkyl N-acylglutamide à chaîne alkyle linéaire de bas poids moléculaire, notamment choisi parmi les dialkyl (C₂-C₆) N-acylglutamides dans lesquels le groupe acyle comprend une chaîne alkyle linéaire en C₈ à C₂₂ tel que le dibutylamide de l'acide lauroylglutamique (ou « dibutyl lauroyl glutamide »), avec au moins un dialkyl N-acylglutamide à chaîne alkyle ramifiée de bas poids moléculaire, notamment choisi parmi les dialkyl (C₂-C₆) N-acylglutamides dans lesquels le groupe acyle comprend une chaîne alkyle ramifiée en C₈ à C₂₂ tel que le dibutylamide de l'acide N-2-éthylhexanoyl glutamique (ou « dibutyl éthylhexanoyl glutamide ») et de préférence avec un solvant capable de former des liaisons hydrogène avec ces deux gélifiants lipophiles de bas poids moléculaire.

De préférence, le dialkyl N-acylglutamide à chaîne alkyle linéaire est utilisé en une teneur allant de 0,1 à 20 %, de préférence 0,1 à 10 % et de manière encore préférée 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la phase grasse.

De préférence, le dialkyl N-acylglutamide à chaîne alkyle ramifiée est utilisé en une quantité allant de 0,1 à 20 %, de préférence 0,1 à 10 %, de manière encore préférée 0,5 à 5 % en poids par rapport au poids total de la phase grasse.

De manière encore préférée, la quantité totale des gélifiants lipophiles de type diamide d'acide N-acylglutamique de bas poids moléculaire est de préférence inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids total de la phase grasse.

Le dibutylamide de l'acide lauroylglutamique est vendu ou fabriqué par la compagnie AJINOMOTO sous le nom GP-1 de nom INCI : Dibutyl Lauroyl Glutamide et

le dibutylamide de l'acide N-2-ethylhexanoyl glutamique est vendu ou fabriqué par la compagnie AJINOMOTO sous le nom EB-21, de nom INCI : Dibutyl Ethylhexanoyl Glutamide. Un tel composé est décrit dans la demande JP2005-298635.

Selon une variante préférée, le rapport des diamides d'acide N-acylglutamique à chaîne
5 linéaire de bas poids moléculaire : diamide d'acide N-acylglutamique à chaîne ramifiée de bas poids moléculaire est compris entre 1:1 et 5:1, de préférence compris entre 1,5 :1 et 3 :1 et de manière préférée entre 1,7:1 et 2 :1.

Le solvant capable de former des liaisons hydrogènes avec les gélifiants lipophiles est un solvant protique préférentiellement choisi par exemple parmi les alcools
10 notamment les monoalcools comprenant plus de 8 atomes de carbone, les dialcools, les acides, les esters.

De préférence, le solvant capable de former des liaisons hydrogènes entre les gélifiants lipophiles est choisi parmi les glycols en C₂-C₅ tels que le propylène glycol, les butylène glycols et pentène glycols. Ce solvant peut également être choisi parmi
15 l'octyldodécanol, l'alcool isostéarylique. La quantité de solvants capable de former des liaisons hydrogène va de 3 à 50 % en poids, de préférence entre 5 et 40 %, de manière encore préférée de 7 à 20 % en poids par rapport au poids total de la base.

Préférentiellement, le solvant est un alcool gras et, particulièrement choisi parmi les alcools gras ayant une longueur de chaîne grasse comprise entre 12 et 28 atomes
20 de carbone, préférentiellement entre 14 et 22, encore mieux entre 16 et 20 atomes de carbone.

Encore plus particulièrement, le solvant est un alcool à chaînes grasses ramifiées.

25

POLYMERES STRUCTURANTS

A titre de polymères structurant, outre les résines hydrocarbonées indéniques et les copolymères séquencés comprenant au moins un monomère styrène, on peut citer les polyamides hydrocarbonés, les polyamides siliconés les polyuréthanes de nom INCI
30 DILINOLEYL DIMER DIOL BASED POLYURETHANE ou leurs mélanges.

POLYAMIDES

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un polyamide choisi parmi les polyamides hydrocarbonés, les polyamides siliconés, et leurs mélanges.

De façon préférée, la teneur totale en polyamide(s) est comprise entre 0,1 % et 30 % en poids, de préférence entre 0,1% et 20% en poids, de préférence entre 0,5 et 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

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

Par « polyamide » on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition amide, de préférence au moins 3 motifs de répétition amide et mieux encore 10 motifs de répétition amide.

15 **Polyamide hydrocarboné**

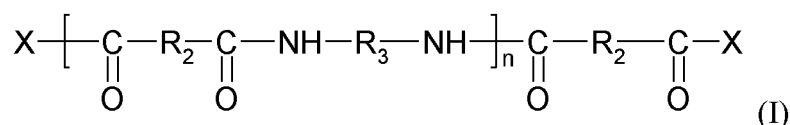
Par « polyamide hydrocarboné », on entend un polyamide formé essentiellement, voire constitué, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Il peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

20 Par « chaînes fonctionnalisées » au sens de l'invention, on entend une chaîne alkyle comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels ou réactifs notamment choisis parmi les groupes hydroxyle, éther, les esters, oxyalkylène ou polyoxyalkylène.

Avantageusement, ce polyamide de la composition selon l'invention présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000 g/mol notamment allant de 1000 à 100 000 g/mol, en particulier inférieure à 50 000 g/mol notamment allant de 1000 à 50 000 g/mol, et plus particulièrement allant de 1000 à 30 000 g/mol, de préférence de 2000 à 20 000 g/mol, et mieux de 2000 à 10 000 g/mol.

Ce polyamide, est non soluble dans l'eau, notamment à 25 °C.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention le polyamide utilisé est un polyamide de formule (I) :

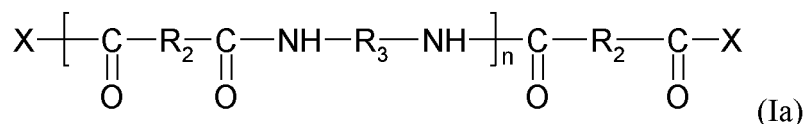


dans laquelle X représente un groupe $-\text{N}(\text{R}_1)_2$ ou un groupe $-\text{OR}_1$ dans lequel R_1 est un radical alkyl linéaire ou ramifié en C_8 à C_{22} , pouvant être identique ou différents l'un de l'autre, R_2 est un résidu de dimère diacide en C_{28} - C_{42} , R_3 est un radical éthylène diamine, n

5 est compris entre 2 et 5 ;

- et leurs mélanges ;

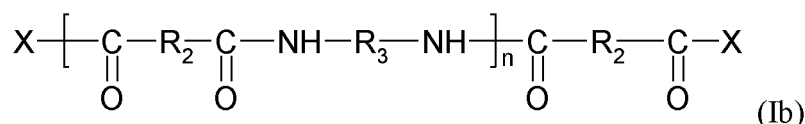
Selon un mode particulier, le polyamide utilisé est un polyamide à terminaison amide de formule (Ia)



10 dans laquelle X représente un groupe $-\text{N}(\text{R}_1)_2$ dans lequel R_1 est un radical alkyl linéaire ou ramifié en C_8 à C_{22} , pouvant être identique ou différents l'un de l'autre, R_2 est un résidu de dimère diacide en C_{28} - C_{42} , R_3 est un radical éthylène diamine, n est compris entre 2 et 5;

- et leurs mélanges ;

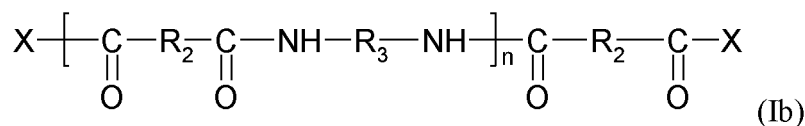
15 La composition peut comprendre en outre, de façon additionnelle dans ce cas, au moins un polyamide additionnel de formule (Ib)



dans laquelle X représente un groupe $-\text{OR}_1$ dans lequel R_1 est un radical alkyl linéaire ou ramifié en C_8 à C_{22} , de préférence en C_{16} à C_{22} , pouvant être identique ou différents l'un de

20 l'autre, R_2 est un résidu de dimère diacide en C_{28} - C_{42} , R_3 est un radical éthylène diamine, n est compris entre 2 et 5.

A titre de composés de polyamides de formule (Ib)

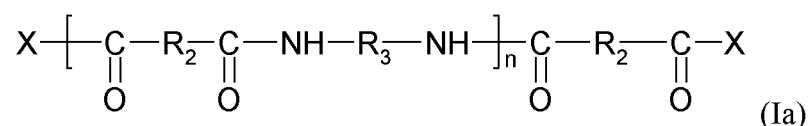


dans laquelle X représente un groupe –OR₁ dans lequel R₁ est un radical alkyl linéaire ou ramifié en C₈ à C₂₂, de préférence en C₁₆ à C₂₂, pouvant être identique ou différents l'un de l'autre, R₂ est un résidu de dimère diacide en C₂₈-C₄₂, R₃ est un radical éthylène diamine, n est compris entre 2 et 5, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société

5 Arizona Chemical sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100 ou encore Uniclear 80 V, Uniclear 100 V et Uniclear 100 VG, dont le nom INCI est « éthylènediamine/stéaryl dimère dilinoléate copolymère ». Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % en matière active dans une huile minérale et à 100 % en matière active. Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94 °C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymères

10 d'un diacide en C₃₆ condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne en poids d'environ 6000 g/mol. Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

15 A titre de composés polyamides à terminaison amide tels que ceux décrits dans la demande US2009/0280076, et en particulier un polyamide à terminaison amide de formule de formule (Ia)



dans laquelle X représente un groupe –N(R₁)₂ dans lequel R₁ est un radical alkyl linéaire

20 ou ramifié en C₈ à C₂₂, de préférence en C₈ à C₂₀, de préférence C₁₄ à C₂₀ et préférentiellement encore C₁₄ à C₁₈ et mieux en C₁₈, pouvant être identique ou différents l'un de l'autre, R₂ est un résidu de dimère diacide en C₂₈-C₄₂, de préférence un résidu de dimère d'acide dilinoléique, R₃ est un radical éthylène diamine, n est compris entre 2 et 5, de préférence entre 3 et 4 ; on peut citer le composé de formule (Ia) dont le nom INCI est

25 bis-dioctadecylamide dimer dilinoleic acide/ethylene diamine copolymer.

Comme exemple spécifique de polyamide à terminaison amide pouvant être utilisée on peut citer le composé Haimalate PAM commercialisé par la société KOKYU ALCOHOL KOGYO, qui est en association avec le diisostéaryle malate et dont le nom INCI est diisostéaryle malate (and) bis-dioctadecylamide dimer dilinoleic acide/ethylene

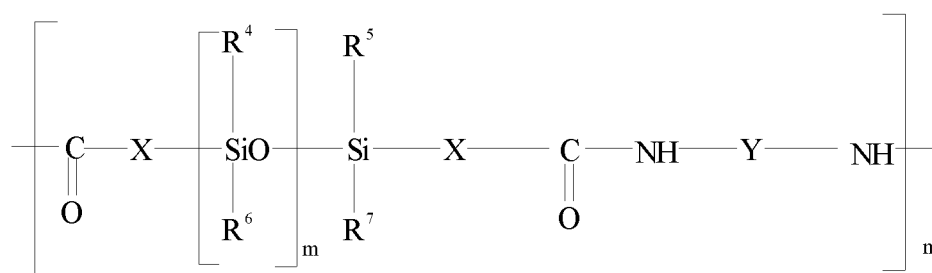
30 diamine copolymer.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention le polyamide est un polyamide siliconé.

5 Polyamide siliconé

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

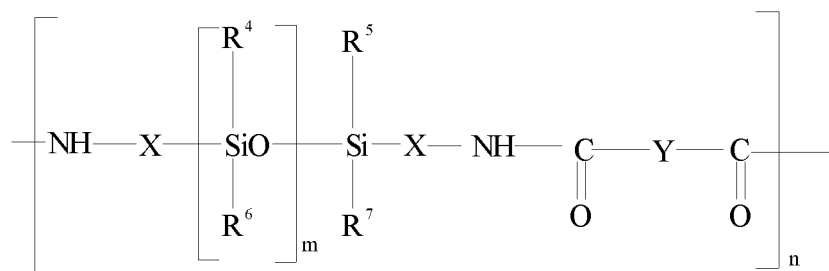
Les polyamides siliconés peuvent plus particulièrement être des polymères comprenant au moins un motif de formule (III) ou (IV) :



(III)

10

ou



(IV)

dans lesquelles :

- 15
- R^4 , R^5 , R^6 et R^7 , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :
 - les groupes hydrocarbonés, linéaires, ramifiés ou cycliques, en C_1 à C_{40} , saturés ou insaturés, pouvant contenir dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène,

de soufre et/ou d'azote, et pouvant être substitués en partie ou totalement par des atomes de fluor,

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

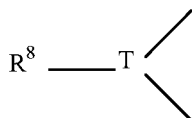
5 - les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote,

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

10 • Y est un groupe divalent alkylène linéaire ou ramifié, arylène, cycloalkylène, alkylarylène ou arylalkylène, saturé ou insaturé, en C₁ à C₅₀, pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme substituant l'un des atomes ou groupes d'atomes suivants : fluor, hydroxy, cycloalkyle en C₃ à C₈, alkyle en C₁ à C₄₀, aryle en C₅ à C₁₀, phényle

15 éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C₁ à C₃, hydroxyalkyle en C₁ à C₃ et amino alkyle en C₁ à C₆, ou

Y représente un groupe répondant à la formule :



dans laquelle

20 - T représente un groupe hydrocarboné trivalent ou tétravalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₃ à C₂₄ éventuellement substitué par une chaîne polyorganosiloxane, et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S, ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et

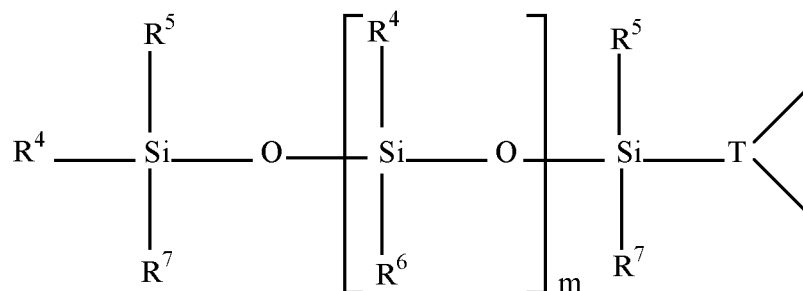
25 - R⁸ représente un groupe alkyle en C₁ à C₅₀, linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane, pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou sulfonamide qui peut être lié ou non à une autre chaîne du polymère,

- n est un nombre entier allant de 2 à 500, de préférence de 2 à 200 et m est un nombre entier allant de 1 à 1000, de préférence de 1 à 700 et mieux encore

30 de 6 à 200.

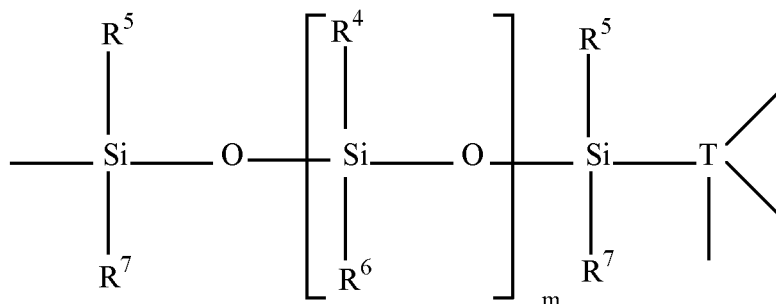
Selon un mode de réalisation de l'invention, 80 % des R^4 , R^5 , R^6 et R^7 , du polymère sont choisis de préférence parmi les groupes méthyle, éthyle, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle. Selon un autre mode, 80 % des R^4 , R^5 , R^6 et R^7 , du polymère sont des groupes méthyle.

- 5 Selon l'invention, Y peut représenter divers groupes divalents, comportant éventuellement de plus une ou deux valences libres pour établir des liaisons avec d'autres motifs du polymère ou copolymère. De préférence, Y représente un groupe choisi parmi :
- a) les groupes alkylène linéaires en C_1 à C_{20} , de préférence en C_1 à C_{10} ,
 - b) les groupes alkylène ramifiés pouvant comporter des cycles et des
 - 10 insaturations non conjuguées, en C_{30} à C_{50} ,
 - c) les groupes cycloalkylène en C_5 - C_6 ,
 - d) les groupes phénylène éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_4 ,
 - e) les groupes alkylène en C_1 à C_{20} , comportant de 1 à 5 groupes amides,
 - 15 f) les groupes alkylène en C_1 à C_{20} , comportant un ou plusieurs substituants, choisis parmi les groupes hydroxyle, cycloalcane en C_3 à C_8 , hydroxyalkyle en C_1 à C_3 et amino alkyles en C_1 à C_6 ,
 - g) les chaînes polyorganosiloxane de formule :



20

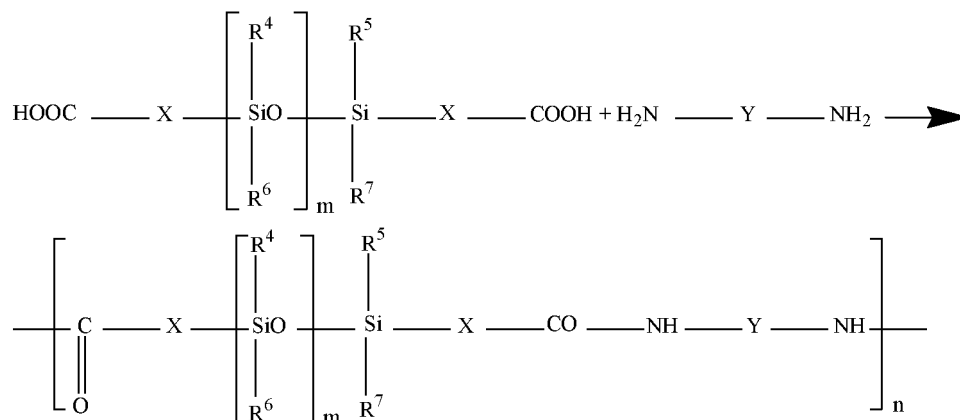
ou



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

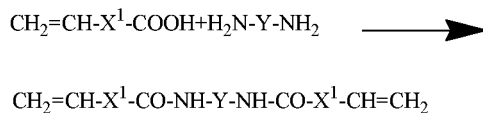
Un tel motif peut être obtenu :

- soit par une réaction de condensation entre un silicone à extrémités α , ω -acides carboxyliques et une ou plusieurs diamines, selon le schéma réactionnel suivant :



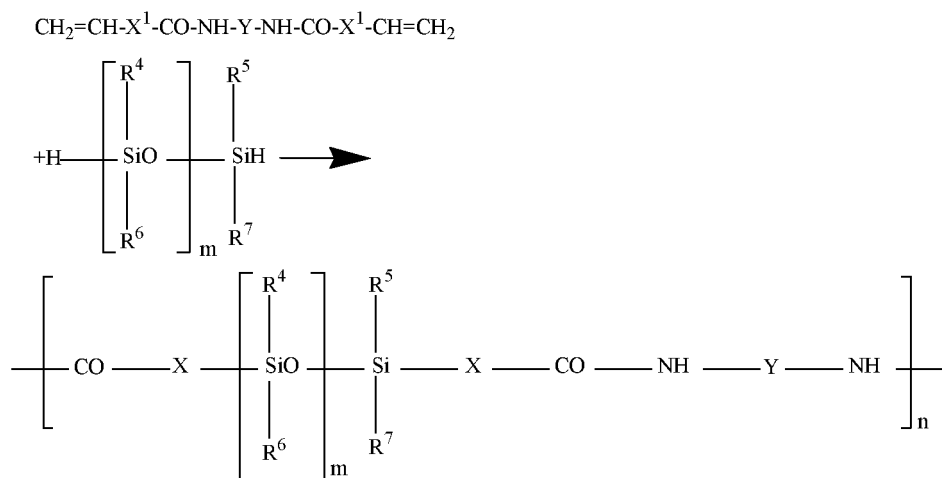
5

- soit par réaction de deux molécules d'acide carboxylique α -insaturé avec une diamine selon le schéma réactionnel suivant :



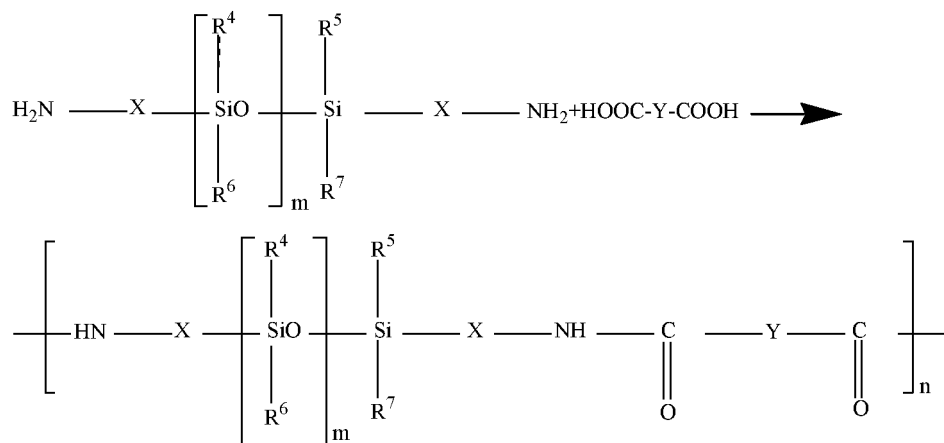
suivie de l'addition d'un siloxane sur les insaturations éthyléniques, selon le schéma suivant :

10



dans lesquels $X^1-(CH_2)_2-$ correspond au X défini ci-dessus et Y, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 et m sont tels que définis ci-dessus,

- soit par réaction d'un silicone à extrémités α , ω - NH_2 et d'un diacide de formule $HOOC-Y-COOH$ selon le schéma réactionnel suivant :



5

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

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

- Y est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ou pouvant comporter des cycles et/ou des insaturations, ayant de 1 à 40 atomes de carbone, en particulier de 1 à 20 atomes de carbone, et mieux encore de 2 à 6 atomes de carbone, en 15 particulier de 6 atomes de carbone.

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

- 1 à 5 groupes amides, urée, uréthane, ou carbamate,
- un groupe cycloalkyle en C_5 ou C_6 , et
- un groupe phénylène éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyles identiques ou différents en C_1 à C_3 .

20

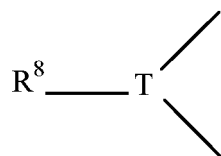
Dans les formules (III) et (IV), les groupes alkylènes peuvent aussi être substitués par au moins un élément choisi dans le groupe constitué de :

- un groupe hydroxy,
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₈,
- un à trois groupes alkyles en C₁ à C₄₀,
- un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes alkyles

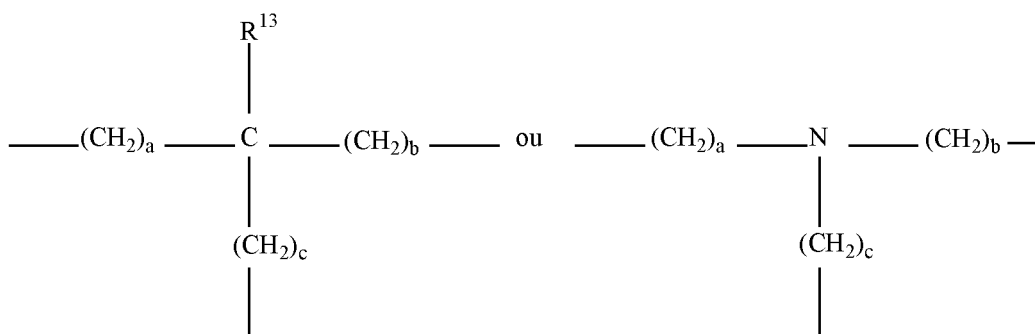
5 en C₁ à C₃,

- un groupe hydroxyalkyle en C₁ à C₃, et
- un groupe aminoalkyle en C₁ à C₆.

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



10 où R⁸ représente une chaîne polyorganosiloxane, et T représente un groupe de formule :

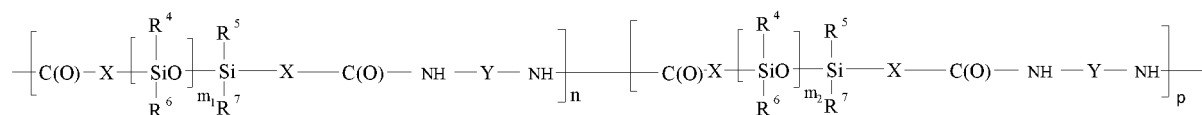


dans lesquelles a, b et c sont indépendamment des nombres entiers allant de 1 à 10, et R¹³ est un atome d'hydrogène ou un groupe tel que ceux définis pour R⁴, R⁵, R⁶ et R⁷.

15 Dans les formules (III) et (IV), R⁴, R⁵, R⁶ et R⁷ représentent de préférence, indépendamment, un groupe alkyle en C₁ à C₄₀, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇ ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle.

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

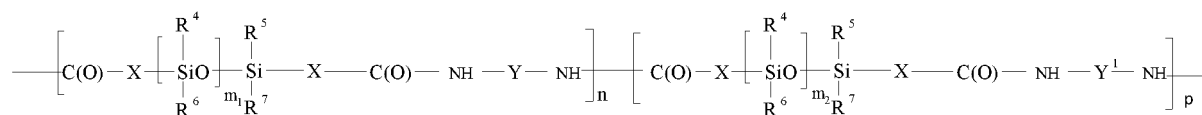
20 Ainsi, le polymère peut être un polyamide contenant plusieurs motifs de formule (III) ou (IV) de longueurs différentes, soit un polyamide répondant à la formule (V) :



(V)

dans laquelle X, Y, n, R⁴ à R⁷ ont les significations données ci-dessus, m₁ et m₂ qui sont différents, sont choisis dans la gamme allant de 1 à 1000, et p est un nombre entier allant de 2 à 300.

- 5 Dans cette formule, les motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné. Dans ce copolymère, les motifs peuvent être non seulement de longueurs différentes mais aussi de structures chimiques différentes, par exemple ayant des Y différents. Dans ce cas, le polymère peut répondre à la formule VI:



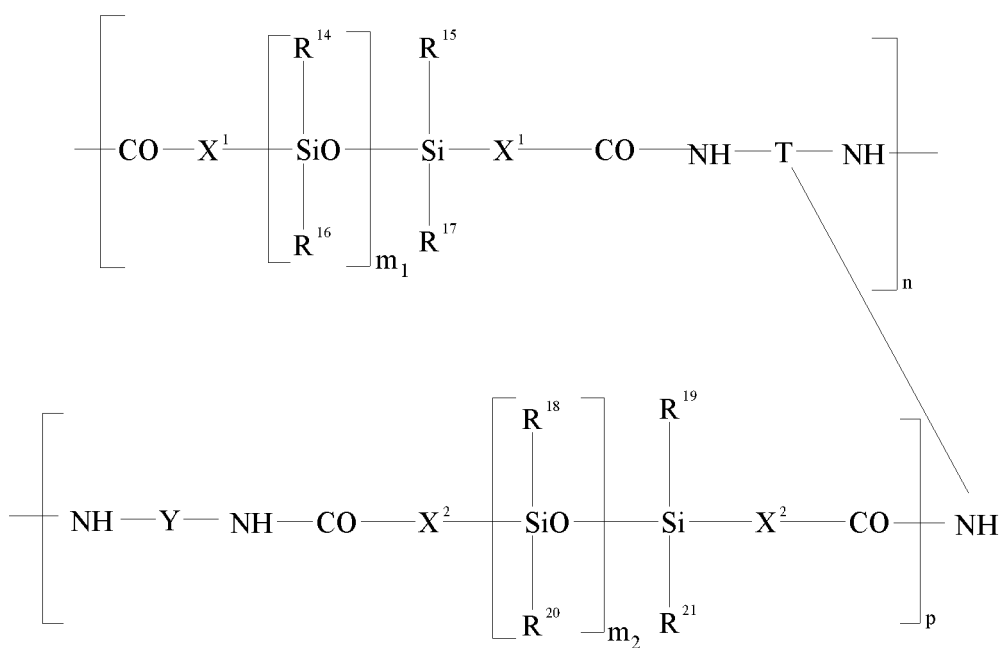
(VI)

- 10 dans laquelle R⁴ à R⁷, X, Y, m₁, m₂, n et p ont les significations données ci-dessus et Y¹ est différent de Y mais choisi parmi les groupes définis pour Y. Comme précédemment, les différents motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné.

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

Dans ce cas, le polymère peut comprendre au moins un motif de formule

- 20 (VII) :

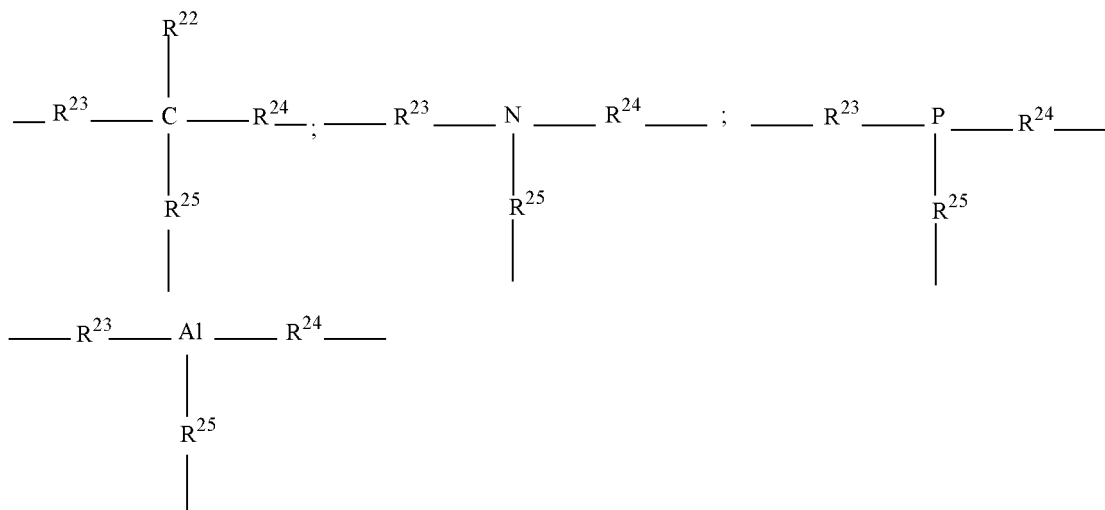


(VII)

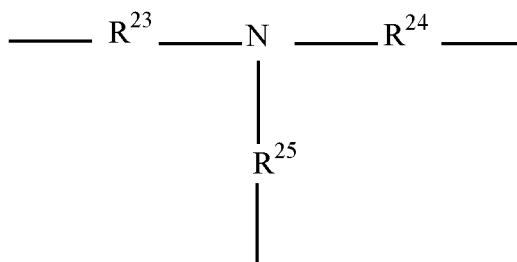
dans laquelle X^1 et X^2 qui sont identiques ou différents, ont la signification donnée pour X dans la formule (III), n est tel que défini dans la formule (III), Y et T sont tels que définis dans la formule (III), R^{14} à R^{21} sont des groupes choisis dans le même groupe que les R^4 à R^7 , m_1 et m_2 sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant de 2 à 500.

Dans la formule (VII), on préfère que :

- p soit va de 1 à 25, mieux encore de 1 à 7,
- R^{14} à R^{21} soient des groupes méthyle,
- T réponde à l'une des formules suivantes :



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



5

en particulier avec R^{23} , R^{24} et R^{25} représentant $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

- m_1 et m_2 vont de 15 à 500, et mieux encore de 15 à 45,
- X_1 et X_2 représentent $-(\text{CH}_2)_{10}-$, et
- Y représente $-\text{CH}_2-$.

10

Comme on l'a vu précédemment, les unités siloxanes peuvent être dans la chaîne principale ou squelette du polymère, mais elles peuvent également être présentes dans des chaînes greffées ou pendantes. Dans la chaîne principale, les unités siloxanes peuvent être sous forme de segments comme décrits ci-dessus. Dans les chaînes pendantes

15

ou greffées, les unités siloxanes peuvent apparaître individuellement ou en segments.

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

5

Selon un mode de réalisation préféré, le polyamide siliconé comprend des motifs de formule III.

De façon préférée, selon ce mode de réalisation, les groupes R^4 , R^5 , R^6 et R^7 représentent des groupes méthyle, un de X et Y représente un groupe alkylène à 6 atomes de carbone et l'autre un groupe alkylène à 11 atomes de carbone.

10

n est un nombre entier allant de 2 à 500, n représente le degré de polymérisation DP du polymère.

A titre d'exemple de tels polyamides siliconés, on peut citer les composés commercialisés par la société Dow Corning sous le nom DC 2-8179 (DP 100) et DC 2-8178 (DP 15) dont le nom INCI est « Nylon-611/diméthicone copolymères » c'est-à-dire des copolymères Nylon-611/diméthicone.

15

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

20

L'indice « m » correspond au degré de polymérisation de la partie siliconée du polymère.

De préférence encore, la composition utilisée selon l'invention comprend au moins un polymère comprenant au moins un motif de formule (III) où m va de 50 à 200, en particulier de 75 à 150, et de préférence de l'ordre de 100.

25

De préférence encore R^4 , R^5 , R^6 et R^7 représentent indépendamment, un groupe alkyle en C_1 à C_{40} , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$ ou isopropyle dans la formule (III).

30

A titre d'exemple de polymère siliconé utilisable, on peut citer un des polyamides siliconés, obtenus conformément aux exemples 1 à 3 du document US-A-5 981 680.

5 Selon un mode préféré, on utilise le polymère silicone polyamide commercialisé par la société Dow Corning sous le nom DC 2-8179 (DP 100).

Les polymères et/ou copolymères siliconés utilisés dans la composition de l'invention ont avantageusement une température de transition de l'état solide à l'état liquide allant de 45 °C à 190 °C. De préférence, ils présentent une température de transition de l'état solide à l'état liquide allant de 70 à 130 °C et mieux de 80 °C à 105 °C.

10

Les polymères et/ou copolymères siliconés utilisés dans la composition de l'invention ont avantageusement une température de transition de l'état solide à l'état liquide allant de 45 °C à 190 °C. De préférence, ils présentent une température de transition de l'état solide à l'état liquide allant de 70 à 130 °C et mieux de 80 °C à 105 °C.

15

De façon préférée, la quantité totale en polymères structurants tels que défini(s) précédemment présente dans les compositions mises en œuvre selon l'invention, est comprise entre 0,1 % et 40 % en poids, ou encore entre 0,2 % et 25 % en poids, ou encore mieux, entre 0,2 et 20 % en poids de matière active, par rapport au poids total de la composition (bornes incluses).

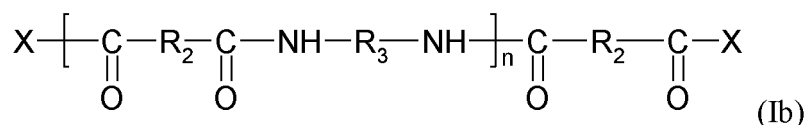
20

De façon avantageuse, la quantité totale d'agents structurants tels que défini(s) précédemment (polymères structurants et organogélateurs) présente dans les compositions mises en œuvre selon l'invention, est comprise entre 0,1% et 40 % en poids, ou encore entre 0,2 % et 25 % en poids, ou encore mieux, entre 0,2 et 20 % en poids de matière active, par rapport au poids total de la composition (bornes incluses).

25

Selon un mode préféré, la composition selon l'invention comprend un polyamide choisi parmi :

(i) polyamide de formule (Ib)



30

dans laquelle X représente un groupe $-OR_1$ dans lequel R_1 est un radical alkyl linéaire ou ramifié en C_8 à C_{22} , de préférence en C_{16} à C_{22} , pouvant être identique ou différents l'un de l'autre, R_2 est un résidu de dimère diacide en C_{28} - C_{42} , R_3 est un radical éthylène diamine, n est compris entre 2 et 5, et/ou

- 5 (ii) un polyamide hydrocarboné à terminaison amide de formule (Ia), et/ou
 (iii) un polyamide siliconé de formule (III) ou (IV), et/ou
 (iv) et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, de préférence lorsque le polyamide est un polyamide
 10 hydrocarboné, la composition selon l'invention peut également comprendre en outre un mélange

- d'un dialkyl (C_2 - C_6) N-acylglutamide dans lequel le groupe acyle comprend une chaîne alkyle linéaire en C_8 à C_{22} , de préférence le dibutylamide de l'acide N-lauroylglutamique et

- 15 - d'un dialkyl (C_2 - C_6) N-acylglutamides dans lesquels le groupe acyle comprend une chaîne alkyle ramifiée en C_8 à C_{22} , de préférence le dibutylamide de l'acide N-2-ethylhexanoyl-glutamique.

Selon un mode de réalisation préféré, le système structurant comprend un
 20 polyamide à terminaison ester de préférence le composé dont le nom INCI est « éthylènediamine/stéaryl dimère dilinoléate copolymère » vendus par la société Arizona Chemical sous le nom Uniclear 100 VG, et éventuellement un mélange de dibutylamide de l'acide N-lauroylglutamique et de dibutylamide de l'acide N-2-ethylhexanoyl-glutamique.

25 **POLYMERE SEMI-CRISTALLIN**

La composition selon l'invention peut également comprendre
 avantageusement au moins un polymère semi-cristallin. De préférence, le polymère semi-cristallin a une structure organique, et une température de fusion est supérieure ou égale à 30 °C.

30 De préférence, la quantité totale de polymère(s) semi-cristallin(s) représente de 0,1 à 30 % du poids total de la composition, et mieux de 0,1 à 20 %. De préférence, la quantité totale de polymère(s) semi-cristallin(s) représente de 0,3 à 10 % du poids total de la composition.

Par « polymères », on entend au sens de l'invention des composés comportant au moins 2 motifs de répétition, de préférence au moins 3 motifs de répétition et plus spécialement au moins 10 motifs répétitifs.

5 Par « polymère semi-cristallin », on entend au sens de l'invention, des polymères comportant une partie cristallisable et une partie amorphe et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide). La partie cristallisable est soit une chaîne latérale (ou chaîne pendante), soit une séquence dans le squelette.

10 Lorsque la partie cristallisable du polymère semi-cristallin est une séquence du squelette polymérique, cette séquence cristallisable est de nature chimique différente de celle des séquences amorphes; le polymère semi-cristallin est dans ce cas un copolymère séquencé par exemple du type dibloc, tribloc ou multibloc. Lorsque la partie cristallisable est une chaîne pendante au squelette, le polymère semi cristallin peut être un homopolymère ou un copolymère.

15 Par « composé organique » ou « à structure organique », on entend des composés contenant des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène et éventuellement des hétéroatomes comme S, O, N, P seuls ou en association.

La température de fusion du polymère semi-cristallin est de préférence inférieure à 150 °C.

20 La température de fusion du polymère semi-cristallin est de préférence supérieure ou égale à 30 °C et inférieure à 100 °C. De préférence encore, la température de fusion du polymère semi-cristallin est de préférence supérieure ou égale à 30 °C et inférieure à 70 °C.

25 Le ou les polymères semi-cristallins selon l'invention servant sont des solides à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), dont la température de fusion est supérieure ou égale à 30 °C. Les valeurs de point de fusion correspondent au point de fusion mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D. S. C), tel que le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METTLER, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute. (Le point de fusion
30 considéré est le point correspondant à la température du pic le plus endotherme du thermogramme).

Le ou les polymères semi-cristallins selon l'invention ont de préférence une température de fusion supérieure à la température du support kératinique destiné à recevoir ladite composition, en particulier la peau ou les lèvres.

5 Selon l'invention les polymères semi-cristallins sont avantageusement solubles dans la phase grasse, notamment à au moins 1 % en poids, à une température supérieure à leur température de fusion. En dehors des chaînes ou séquences cristallisables, les séquences des polymères sont amorphes.

10 Par « chaîne ou séquence cristallisable », on entend au sens de l'invention une chaîne ou séquence qui si elle était seule passerait de l'état amorphe à l'état cristallin, de façon réversible, selon qu'on est au-dessus ou en dessous de la température de fusion. Une chaîne au sens de l'invention est un groupement d'atomes, pendant ou latéral par rapport au squelette du polymère. Une séquence est un groupement d'atomes appartenant au squelette, groupement constituant un des motifs répétitif du polymère.

15 De préférence, le squelette polymérique des polymères semi-cristallins est soluble dans la phase grasse à une température supérieure à leur température de fusion.

20 De préférence, les séquences ou chaînes cristallisables des polymères semi-cristallins représentent au moins 30 % du poids total de chaque polymère et mieux au moins 40 %. Les polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables sont des homo ou des copolymères. Les polymères semi-cristallins de l'invention à séquences cristallisables sont des copolymères, séquencés ou multiséquencés. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de monomère à double liaisons réactives (ou éthyléniques) ou par polycondensation. Lorsque les polymères de l'invention sont des polymères à chaînes latérales cristallisables, ces derniers sont avantageusement sous forme aléatoire ou statistique.

25 De préférence, les polymères semi-cristallins de l'invention sont d'origine synthétique.

Selon un mode de réalisation préféré, le polymère semi-cristallin est choisi parmi :

30 - les homopolymères et copolymères comportant des motifs résultant de la polymérisation de un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne(s) latérale(s) hydrophobe(s) cristallisable(s),

- les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable,

- les polycondensats de type polyester, aliphatique ou aromatique ou aliphatique/aromatique,

- les copolymères d'éthylène et de propylène préparés par catalyse métallocène.

5 Les polymères semi-cristallins utilisables dans l'invention peuvent être choisis en particulier parmi:

- les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée, dont les monomères sont décrits dans EP-A-0 951 897,

10 - les polycondensats et notamment de type polyester, aliphatique ou aromatique ou aliphatique/aromatique,

- les copolymères d'éthylène et de propylène préparés par catalyse métallocène,

15 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable et les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable, comme ceux décrits dans le document US-A-5,156,911,

- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable en particulier à groupement(s) fluoré(s), tels que décrits dans le document WO-A-01/19333,

- et leurs mélanges.

20

Dans les deux derniers cas, la ou les chaînes latérales ou séquences cristallisables sont hydrophobes.

A) Polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables

25 De façon particulièrement préférée, les polymères et les copolymères sont choisis parmi les polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables.

On peut citer en particulier ceux définis dans les documents US-A-5,156,911 et WO-A-01/19333.

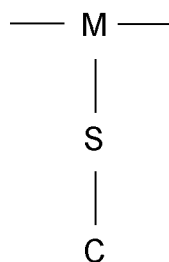
30 Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation de un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne latérale hydrophobe cristallisable.

Ces homo- ou co-polymères sont de toute nature du moment qu'ils présentent les conditions indiquées ci-après avec en particulier la caractéristique d'être solubles ou

dispersables dans la phase grasse, par chauffage au-dessus de leur température de fusion Pf. Ils peuvent résulter :

- de la polymérisation notamment radicalaire d'un ou plusieurs monomères à double(s) liaison(s) réactive(s) ou éthyléniques vis-à-vis d'une polymérisation, à savoir à groupe vinylique, (méth)acrylique ou allylique.
- de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères porteurs de groupes co-réactifs (acide carboxylique ou sulfonique, alcool, amine ou isocyanate), comme par exemple les polyesters, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyurées.

a) D'une façon générale les motifs (chaînes ou séquences) cristallisables des polymères semi-cristallins selon l'invention, proviennent de monomère(s) à séquence(s) ou chaîne(s) cristallisable(s), utilisé(s) pour la fabrication des polymères semi-cristallins. Ces polymères sont de préférence choisis notamment parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) qui peut être représenté par la formule X :



avec M représentant un atome du squelette polymérique, C représentant un groupe cristallisable, et S représentant un espaceur. Les chaînes « -S-C » cristallisables étant des chaînes aliphatiques ou aromatiques hydrocarbonées, éventuellement fluorées ou perfluorées, comportant des chaînes alkyle hydrocarbonées saturées ou insaturées en C₁₂-C₄₀, de préférence en C₁₂-C₂₈, de préférence en C₁₄-C₂₄.

« C » représente notamment un groupe (CH₂)_n linéaire ou ramifié ou cyclique, avec n entier allant de 12 à 40. De préférence « C » est un groupe linéaire. De préférence, « S » et « C » sont différents.

Lorsque les chaînes cristallisables sont des chaînes aliphatiques hydrocarbonées, elles comportent des chaînes alkyle hydrocarbonées à au moins 12 atomes de carbone et au plus 40 atomes de carbone et mieux au plus 24 atomes de carbone. Il s'agit notamment de chaînes aliphatiques ou chaînes alkyle possédant au moins 12 atomes

de carbone et de préférence, il s'agit de chaînes alkyles en C₁₂-C₄₀, de préférence en C₁₂-C₂₈ ; de préférence en C₁₄-C₂₄, de préférence en C₁₆-C₂₂.

De façon préférée, les chaînes cristallisables sont des chaînes aliphatiques hydrocarbonées, en C₁₆-C₂₂.

5 Lorsqu'il s'agit de chaînes alkyle fluorées ou perfluorées, elles comportent au moins 11 atomes de carbone dont au moins 6 atomes de carbone sont fluorés.

Comme exemple d'homopolymères ou de copolymères semi-cristallins à chaîne(s) cristallisable(s), on peut citer ceux résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères suivants : les (méth)acrylates d'alkyle saturés avec le groupe alkyle en C₁₄-C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle avec un groupe alkyle perfluoro en C₁₁-C₁₅, les N-alkyl (méth)acrylamides avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ (avec au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle), les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C₁₄ à C₂₄ et au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle, les alpha-oléfinés en C₁₄ à C₂₄ comme par exemple l'octadécène, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.

Lorsque les polymères résultent d'une polycondensation, les chaînes cristallisables hydrocarbonées et/ou fluorées telles que définies ci-dessus, sont portées par un monomère qui peut être un diacide, un diol, une diamine, un di-isocyanate.

Lorsque les polymères objets de l'invention sont des copolymères, ils contiennent, en plus, de 0 à 50 % de groupes Y qui est un monomère polaire ou non polaire ou un mélange des deux :

25 Lorsque Y est un monomère polaire, c'est soit un monomère porteur de groupes polyoxyalkylénés (notamment oxyéthyléné et/ou oxypropyléné), un (méth)acrylate d'hydroxyalkyle comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylamide, un N-alkyl(méth)acrylamide, un NN-dialkyl(méth)acrylamide comme par exemple le NN-diisopropylacrylamide ou la N-vinyl-pyrrolidone (NVP), le N-vinyl caprolactame, un monomère porteur d'au moins un groupe acide carboxylique comme les acides (méth)acryliques, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ou porteur d'un groupe anhydride d'acide carboxylique comme l'anhydride maléique, et leurs mélanges.

Lorsque Y est un monomère non polaire il peut être un ester du type (méth)acrylate d'alkyle linéaire ramifié ou cyclique, un ester vinylique, un alkyl vinyl éther, une alpha-oléfine, le styrène ou le styrène substitué par un groupe alkyle en C₁ à C₁₀, comme l' α -méthylstyrène, un macromonomère du type polyorganosiloxane à 5 insaturation vinylique.

Par « alkyle », on entend au sens de l'invention un groupement saturé notamment en C₈ à C₂₄, sauf mention exprès.

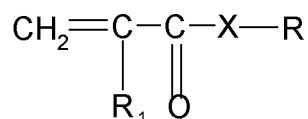
De préférence, les polymères semi-cristallins à chaîne latérale cristallisable sont des homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un 10 groupe alkyle tel que défini ci-dessus, et notamment en C₁₄-C₂₄, des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile de préférence de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxyéthyl (méth)acrylate et leurs mélanges.

De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins à chaîne latérale 15 cristallisable ont une masse moléculaire moyenne en poids Mp allant de 5 000 à 1 000 000, de préférence de 10 000 à 800 000, préférentiellement de 15 000 à 500 000, de préférence encore de 100 000 à 200 000.

En particulier, les polymères semi-cristallins à chaîne(s) latérale(s) cristallisable(s) sont des homo- ou copolymères d'alkyl(méth)acrylates avec un groupe 20 alkyle tel que défini ci-dessus, et leurs mélanges.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, un polymère peut être choisi parmi les homo- et les copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne latérale cristallisable choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₀ à C₃₀, qui peut être représenté par la formule suivante :

25



dans laquelle R₁ est H ou CH₃, R représente un groupe alkyle en C₁₀ à C₃₀, et X représente O.

Selon un mode plus particulier de réalisation de l'invention, le polymère est 30 issu de la polymérisation de monomères à chaîne cristallisable choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₀ à C₃₀.

A titre d'exemple particulier de polymère semi-cristallin utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits Intelimer[®] de la société Landec décrits dans la brochure « Intelimer[®] polymers », Landec IP22 (Rev. 4-97). Ces polymères sont sous forme solide à température ambiante (25 °C). Ils sont porteurs de chaînes latérales cristallisables et présentent la formule X précédente. Il s'agit de (C₁₀-C₃₀)alkyle polyacrylates, qui sont particulièrement adaptés à titre de polymères semi-cristallins pouvant être compris dans une composition conforme à la présente invention.

Les polymères semi-cristallins utilisables dans l'invention sont en particulier les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne(s) latérale(s) cristallisable(s), comme ceux décrits dans les documents US-A-5,156,911, et leurs mélanges.

Ces polymères peuvent notamment présenter un poids moléculaire variant de 15 000 à 500 000, de préférence de 100 000 à 200 000.

Par exemple, on choisit le produit Intelimer[®] IPA 13-1 de la société Landec, qui est un polyacrylate de stéaryle de poids moléculaire d'environ 145 000 et dont la température de fusion est égale à 49 °C.

Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne latérale hydrophobe cristallisable.

Ces homo- ou co-polymères sont de toute nature du moment qu'ils présentent les conditions indiquées ci-après avec en particulier la caractéristique d'être solubles ou dispersables dans la phase grasse liquide, par chauffage au-dessus de leur température de fusion. Ils peuvent résulter de la polymérisation notamment radicalaire d'un ou plusieurs monomères à double(s) liaison(s) réactive(s) ou éthyléniques vis-à-vis d'une polymérisation, à savoir à groupe vinylique, (méth)acrylique ou allylique.

Les polymères semi-cristallins à chaîne latérale cristallisables, peuvent être choisis parmi les copolymères résultant de la copolymérisation d'acide acrylique et d'alkyl(méth)acrylate en C₁₀ à C₁₆, notamment tels que ceux décrits dans les exemples 3, 4, et 9 du brevet US-A-5,156,911.

Les polymères semi-cristallins peuvent être notamment ceux décrits dans les exemples 3, 4, 5, 7, 9 du brevet US-A-5 156 911 et plus particulièrement de la copolymérisation :

- d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et d'isodécylacrylate dans un rapport 1/16/3,

- d'acide acrylique et de pentadécylacrylate dans un rapport 1/19,
- d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate, éthylacrylate dans un rapport 2,5/76,5/20,
- d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et de méthylacrylate dans un rapport 5/85/10,
- d'acide acrylique, de polyoctadécylméthacrylate dans un rapport 2,5/97,5.

5 On peut aussi utiliser le polymère Structure « O » de National Starch tel que celui décrit dans le document US-A-5 736 125 de température de fusion de 44 °C

Les polymères semi-cristallins peuvent être notamment les polymères semi-cristallins à chaînes pendantes cristallisables comportant des groupements fluorés tels que décrits dans les exemples 1, 4, 6, 7 et 8 du document WO-A-01/19333.

10 On peut encore utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation d'acrylate de stéaryle et d'acide acrylique ou de NVP, par exemple tels que décrits dans le document US-A-5,519,063 et plus spécialement celui décrit dans l'exemple 1 de la demande EP 1 262 163, de température de fusion respectivement de 40 °C.

15 On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation de l'acrylate de béhényle et de l'acide acrylique ou de NVP, tels que décrits dans les documents US-A-5,519,063 et EP-A- 0 550 745 et plus spécialement ceux décrits dans les exemples 3 et 4, ci-après, de préparation de polymère.

20 Les polymères semi-cristallins convenant à l'invention peuvent notamment être l'Intelimer décrit dans le document « *Intelimers[®] polymers* », Landec IP22 (Rev. 4.97) de température de fusion de 56 °C, qui est un produit visqueux à température ambiante, imperméable, non-collant.

25 En particulier, un polymère semi-cristallin convenant à la préparation des compositions selon la présente invention, peut être le polyacrylate de stéaryle tel que celui commercialisé sous la dénomination Intelimer[®] IPA 13-1, de la société Air Products and Chemicals ou Landec, ou le polyacrylate de béhényle, commercialisé sous la dénomination Intelimer[®] IPA 13-6, de la société Air Products and Chemicals ou Landec.

30 De préférence, la quantité de polymère(s) semi-cristallin(s), de préférence choisi parmi les polymères semi cristallins à chaînes latérales cristallisables représente de 0,1 à 30 % du poids total de la composition, et mieux de 0,1 à 20 %. De préférence de 0,3 à 10 % du poids total de la composition.

La structuration ou l'épaississement de la phase grasse peut être avantageusement modulée en fonction de la nature des polymères et leurs concentrations respectives.

En particulier, la quantité en polymère(s) semi-cristallin est ajustée de manière à procurer la viscosité (dans le cas d'une composition liquide) attendue à la composition considérée et en fonction de l'application particulière envisagée.

B) Les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable

Il s'agit encore de polymères solubles ou dispersables dans la phase grasse par chauffage au-dessus de leur point de fusion P_f . Ces polymères sont notamment des copolymères séquencés constitués d'au moins deux séquences de nature chimique différente dont l'une est cristallisable.

Le polymère portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable peut être choisi parmi les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :

- 15 - cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène, norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2), 5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène, 5,6-diméthylnorbornène, 5,5,6-triméthyl norbornène, 5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène, 5-benzylnorbornène, 5-vinyl norbornène, 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène, dicyclopentadiène ou leurs mélanges, avec
- 20 - l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-éicosène ou leurs mélanges,

et en particulier les copoly(éthylène/norbornène) blocs et les terpolymères (éthylène/propylène/éthylidène-norbornène), blocs. On peut aussi utiliser ceux résultants de la copolymérisation séquencée d'au moins 2 α -oléfines en C_2 - C_{16} et mieux en C_2 - C_{12} tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

Le polymère portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable peut être choisi parmi les copolymères présentant au moins une séquence cristallisable, le reste du copolymère étant amorphe (à température ambiante). Ces copolymères peuvent, en outre, présenter deux séquences cristallisables de nature chimique différente.

Les copolymères préférés sont ceux qui possèdent à la fois à température ambiante, une séquence cristallisable et une séquence amorphe lipophile réparties séquentiellement. On peut citer par exemple les polymères possédant une des séquences cristallisables et une des séquences amorphes suivantes :

- 5 - Séquence cristallisable par nature de type polyester comme les poly(alkylène téréphtalate), ou de type polyoléfine comme les polyéthylènes ou polypropylènes.
 - Séquence amorphe et lipophile comme les polyoléfines ou copoly(oléfine)s amorphes telles que le poly(isobutylène), le polybutadiène hydrogéné, le poly(isoprène) hydrogéné.

10 Comme exemple de tels copolymères à séquence cristallisable et à séquence amorphe, on peut citer :

α) les copolymères séquencés poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(butadiène), utilisés de préférence hydrogénés, tels que ceux décrits dans l'article D6 « Melting behavior of poly(-caprolactone)-block-polybutadiène copolymers » de S. Nojima, *Macromolécules*, 32, 15 3727-3734 (1999).

β) les copolymères séquencés poly(butylènetéréphtalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article D7 « Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT » de B. Boutevin et al., *Polymer Bulletin*, 34, 117-123 (1995).

20 γ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles D8 « Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene) » de P. Rangarajan et al., *Macromolécules*, 26, 4640-4645 (1993) et D9 « Polymer aggregates with crystalline cores : the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene) » P. Richter et al., *Macromolécules*, 30, 25 1053-1068 (1997).

δ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général D10 « Crystallization in block copolymers » de I.W. Hamley, *Advances in Polymer Science*, vol 148, 113-137 (1999).

30 C) Polycondensats de type polyester, aliphatique ou aromatique ou aliphatique/aromatique

Les polycondensats polyester peuvent être choisis parmi les polyesters aliphatiques. Leur masse moléculaire est de préférence supérieure ou égale à 200 et

inférieure ou égal à 10000, et de préférence encore supérieure ou égale à 300 et inférieure ou égal à 5000, de préférence supérieure ou égale à 500 et supérieure ou égale à 2 000 g/mol.

Les polycondensats polyester sont en particulier choisis parmi les polycaprolactones. En particulier, les polycaprolactones peuvent être choisies parmi les homopolymères d' ϵ -caprolactones. L'homopolymérisation peut être initiée avec un diol, notamment un diol ayant de 2 à 10 atomes de carbone, tels que le diéthylène glycol, le 1,4-butanediol, le néopentyl glycol.

On peut utiliser par exemple les polycaprolactones, notamment celles commercialisées sous le nom de CAPA[®] 240 (point de fusion de 68 °C et poids moléculaire de 4000), 223 (point de fusion de 48°C et poids moléculaire de 2000), 222 (point de fusion de 48 °C et poids moléculaire de 2000), 217 (point de fusion de 44 °C et poids moléculaire de 1250), 2125 (point de fusion de 45°C et poids moléculaire de 1250), 212 (point de fusion de 45 °C et poids moléculaire de 1000), 210 (point de fusion de 38 °C et poids moléculaire de 1000), 205 (point de fusion de 39°C et poids moléculaire de 830) par la société SOLVAY, PCL-300, PCL-700 par la société UNION CARBIDE.

On peut utiliser en particulier la CAPA[®] 2125 dont la température de fusion est comprise entre 35 et 45 °C et dont la masse moléculaire est poids est égale à 1250.

Les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention peuvent être ou non réticulés en partie du moment où le taux de réticulation ne gêne pas leur dissolution ou dispersion dans la phase grasse par chauffage au-dessus de leur température de fusion. Il peut s'agir alors d'une réticulation chimique, par réaction avec un monomère multifonctionnel lors de la polymérisation. Il peut aussi s'agir d'une réticulation physique qui peut alors être due soit à l'établissement de liaisons type hydrogène ou dipolaire entre des groupes portés par le polymère comme par exemple les interactions dipolaires entre ionomères carboxylates, ces interactions étant en faible quantité et portées par le squelette du polymère ; soit à une séparation de phase entre les séquences cristallisables et les séquences amorphes, portées par le polymère.

De préférence, les polymères semi-cristallins de la composition selon l'invention sont non réticulés.

D) les copolymères d'éthylène et de propylène préparés par catalyse métallocène.

Le polymère semi-cristallin de la composition de l'invention peut également être un polymère obtenu par catalyse métallocène, tels que ceux décrits dans le brevet US 2007/0,031,361 dont le contenu est incorporé à titre de référence.

5 Ces polymères sont des copolymères d'éthylène et de propylène préparés par catalyse métallocène, c'est-à-dire par polymérisation à basse pression et en présence d'un catalyseur métallocène.

La masse moyenne en poids (M_w) de ces copolymères obtenues par catalyse métallocène décrits dans ce document est inférieure ou égale à 25 000 g/mol, elle va par exemple de 2 000 à 22 000 g/mol et mieux de 4 000 à 20 000 g/mol.

10 La masse moyenne en nombre (M_n) de ces copolymères obtenues par catalyse métallocène décrits dans ce document est de préférence inférieure ou égale à 15 000 g/mol, elle va par exemple de 1 000 à 12 000 g/mol, et mieux de 2 000 à 10 000 g/mol. L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids M_w sur la masse moyenne en nombre M_n .

15 De façon préférée, l'indice de polydispersité des copolymères est compris entre 1,5 et 10, de préférence entre 1,5 et 5, de préférence entre 1,5 et 3 et mieux encore, entre 2 et 2,5.

Les copolymères peuvent être obtenus de manière connue à partir des monomères éthylène et/ou propylène par exemple par catalyse métallocène selon le
20 procédé décrit dans le document EP 571 882 dont le contenu est incorporé à titre de référence.

Les copolymères d'éthylène et de propylène préparés par catalyse métallocène peuvent être non modifiés ou modifiés « polairement » (polar modified, c'est-à-dire modifiées de sorte qu'elles présentent des groupements polaires). Les copolymères
25 modifiés polairement peuvent être préparés de manière connue à partir de homopolymères et les copolymères non modifiés tels que ceux décrits précédemment par oxydation avec des gaz contenant de l'oxygène, tel que l'air, ou par greffage avec des monomères polaires tels que l'acide maléique ou l'acide acrylique ou encore des dérivés de ces acides. Ces deux voies permettant de modifier polairement des polyoléfines obtenues par catalyse
30 métallocène sont décrites respectivement dans les documents EP 890 583 et US 5,998,547 par exemple, le contenu de ces deux document étant incorporé à titre de référence.

Selon la présente invention, les copolymères d'éthylène et/ou de propylène préparés par catalyse métallocène modifiés polairement et particulièrement préférés sont les polymères modifiés de façon à ce qu'ils présentent des propriétés hydrophiles. A titre d'exemple, on peut citer des homopolymères ou des copolymères d'éthylène et/ou de propylène modifiés par la présence de groupes hydrophiles tels que l'anhydride maléique, l'acrylate, le méthacrylate, la polyvinylpyrrolidone (PVP), etc.

Les homopolymères ou des copolymères d'éthylène et/ou de propylène modifiés par la présence de groupes hydrophiles tels que l'anhydride maléique ou l'acrylate, sont particulièrement préférés.

A titre d'exemple, on peut citer :

- les polymères de polypropylène modifiés par de l'anhydride maléique (PPMA) commercialisés par la société Clariant ou les copolymères polypropylène-éthylène-anhydride maléique, tels que ceux commercialisés par la société Clariant sous le nom de LicoCare comme LicoCare PP207 LP3349, LicoCare CM401 LP3345, LicoCare CA301 LP 3346, et LicoCare CA302 LP 3347.

Dans le cadre d'une composition pour les lèvres, on préférera un polymère modifié polairement présentant un faible degré de cristallinité, de préférence de moins de 40 %.

ADDITIFS

Une composition selon l'invention peut, de plus, comprendre tous les ingrédients classiquement utilisés à titre d'additifs dans le domaine cosmétique et dermatologique.

Ces additifs sont avantageusement choisis parmi les antioxydants, les épaississants, les édulcorants, les agents alcalinisants ou acidifiants de conservateurs et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, une composition conforme à l'invention comprend au moins l'un des composés additionnels choisi parmi les matières colorantes, les résines hydrocarbonées, les esters de dextrine, les corps gras pâteux, les polymères filmogènes, les copolymères blocs hydrocarbonés, les copolymères éthyléniques

séquencés, les organogélateurs, les polyamides hydrocarbonés, les polyamides siliconés, les polyuréthanes, les polymères semi-cristallin, les charges additionnelles, les actifs, en particulier les actifs hydratants tels que la glycérine, les antioxydants, les édulcorants, les agents alcalinisants ou acidifiants de conservateurs, et leurs mélanges.

5

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction considérée.

10

La composition selon l'invention est sous forme liquide ou sous forme solide.

Selon un premier mode de réalisation, la composition est sous forme solide. En particulier, il peut s'agir d'un produit cosmétique choisi parmi un baume pour les lèvres et/ou un rouge à lèvres. Celui-ci peut de préférence être sous forme de stick ou coulé dans une coupelle.

15

Selon un mode de réalisation préféré, il s'agit d'un rouge à lèvres ou d'un baume à lèvres sous forme de stick.

Par « solide », on entend une composition dont la dureté mesurée selon le protocole précédente est supérieure ou égale à 30 Nm^{-1} à la température de 20°C et à pression atmosphérique (760 mm de Hg).

20

Protocole de mesure de la dureté

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

25

Le stick 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 $250 \mu\text{m}$ en déplaçant le fil relativement au stick à une vitesse de 100 mm/min .

30

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
5 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 :

10 $(Y \times 10^{-3} \times 9.8) / L$

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 selon
15 ce premier mode de réalisation, de préférence une dureté à 20 °C et à pression atmosphérique supérieure ou égale à 40 Nm^{-1} .

Selon un mode particulier, la dureté à 20°C et à pression atmosphérique est supérieure ou égale à 55 Nm^{-1} .

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

De façon préférée, lorsque la composition selon l'invention est sous forme solide, elle présente une dureté comprise entre 40 et 150 Nm^{-1} .

25

Selon un second mode de réalisation préféré, la composition est sous forme liquide, par exemple sous la forme d'un gloss pour les lèvres.

Par « liquide », on entend une texture fluide, c'est-à-dire pouvant notamment être sous forme crémeuse ou pâteuse. Les compositions selon l'invention peuvent
30 notamment se présenter sous forme de gloss, dédiées au maquillage et/ou au soin de la peau ou des lèvres. Par « liquide » on entend notamment une composition qui n'est pas solide à 25°C, et dont il est possible de mesurer une viscosité.

Protocole pour la mesure de la viscosité :

La mesure de la viscosité est généralement effectuée à 25 °C, à l'aide d'un viscosimètre RHEOMAT RM 180 équipé d'un mobile n° 4, la mesure étant effectuée après 10 minutes de rotation du mobile au sein de la composition (temps au terme duquel on observe une stabilisation de la viscosité et de la vitesse de rotation du mobile), à un cisaillement de 200 tours/min (rpm).

De façon préférée, la composition présente à 25 °C une viscosité comprise entre 1 et 25 Pa.s , de préférence comprise entre 2 et 20 Pa.s.

De préférence, la viscosité à 25 °C d'une composition selon l'invention est comprise entre 3 à 17 Pa.s.

L'expression « compris entre » ou « allant de » doit s'entendre bornes incluses.

L'exemple ci-après est donné à titre illustratif, sans aucun caractère limitatif.

Sauf indication contraire, les valeurs dans l'exemple ci-dessous sont exprimées en % en poids par rapport au poids total de la composition.

Exemples 1 et 2 : Rouges à lèvres liquides

On a préparé les compositions 1 et 2 suivantes de Rouges à lèvres liquides selon l'invention. Les compositions 1 et 2 sont des compositions de gloss pour les lèvres et comprennent une huile, des particules d'aérogel hydrophobes, une argile lipophile et une cire.

Type Cosmétique	NOM INCI et REFERENCES COMMERCIALES	Composition 1 selon l'invention (% en poids)	Composition 2 selon l'invention (% en poids)
ACTIF	Pentaerythrityl Tetra-Di-T-Butyl Hydroxyhydrocinnamate (Tinogard TT De BASF)	0,096	0,1
CHARGE	DISTEARDIMONIUM HECTORITE (BENTONE 38 VCG D'ELEMENTIS)	1,5	1,5
CHARGE	SILICA SILYLATE (Aerogel VM2270)	1,5	2,1

	De Dow Corning)		
COLORANT	YELLOW 6 LAKE	0,06	0,06
COLORANT	RED 7	0,2	0,2
COLORANT	RED 28 LAKE	0,399	0,399
COLORANT	IRON OXIDES	0,1	0,1
CORPS GRAS	OCTYLDODECANOL	9,87	10,5
CORPS GRAS	Cire D'abeille (Cire D'abeille Blanche De Koster Keunen)	7	7
CORPS GRAS	Bis-Diglyceryl Polyacyladipate-2 (Softisan 649 De Sasol)	16,46	17,6
CORPS GRAS	DIISOSTEARYL MALATE	19,198	21
CORPS GRAS	PENTAERYTHRITYL TETRAISOSTEARATE	7,541	10,691
CORPS GRAS	Triheptanoin (LANOL 37 T de Seppic)	8,2	8,7
NACRE	NACRE	7	7
SOLVANT	PROPYLENE CARBONATE	0,5	0,5
SOLVANT	GLYCERIN	7,38	-
SOLVANT	PENTYLENE GLYCOL	1	1
SOLVANT	CAPRYLYL GLYCOL	0,5	0,35
SURFACTIF	TRIOLEYL PHOSPHATE	0,996	-
SURFACTIF	POLYGLYCERYL-2 TRIISOSTEARATE	10,5	11,2
	TOTAL	100	100

Procédé de préparation

Les compositions 1 et 2 ont été obtenues selon le protocole suivant :

- 5 Dans un premier temps, les charges, les pigments et/ou les actifs de la phase ont été broyés à la broyeuse tri-cylindre dans une partie de la phase huileuse (dans une partie du diisostéaryle malate).

On a préparé un pré-gel en mélangeant avec la bentone et le propylène carbonate, ainsi qu'avec le tensioactif phosphaté et la glycérine dans l'octyldodécanol, dans un poëlon chauffé à 80°C sous agitation Rayneri.

- 10 Le reste des ingrédients liposolubles ont ensuite été mélangés dans le poëlon maintenu à une température de l'ordre de 80 °C sous agitation Rayneri, jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Le broyat pigmentaire a ensuite été incorporé dans le mélange qui a été maintenu sous agitation, jusqu'à ce que le mélange soit homogène.

Enfin, la composition a été coulée dans des bouillottes puis placée à température ambiante pendant 24h.

Evaluation des compositions

5 Viscosité : La viscosité à 25°C des compositions a été évaluée selon le protocole décrit précédemment.

10 Stabilité : la stabilité des compositions est évaluée en conservant la composition pendant 72 heures à température ambiante, et 72 heures à 42°C et en observant si un déphasage de la phase huileuse et/ou une sédimentation des pigments et/ou des nacres se produit. On évalue également la stabilité des compositions après centrifugation à une vitesse de 450 g pendant 10 min.

Collant : le caractère collant des dépôts obtenus avec une composition été évalué en appliquant la composition sur les lèvres. Le collant est évalué 2 mn après application en pinçant les lèvres supérieures et inférieures l'une contre l'autre et en évaluant la résistance à la séparation des lèvres.

15 Brillance : le caractère brillant des dépôts obtenus avec les compositions a été évalué in vivo, en appliquant la composition sur les lèvres. En particulier, la brillance est évaluée à un temps immédiatement après application, ainsi que 1 heure après application.

Propriétés d'application : on évalue notamment la facilité à appliquer la composition sur les lèvres et notamment le glissant à l'application.

20

Résultats des évaluations

Propriétés	Composition 1 selon l'invention	Composition 2 selon l'invention
BRILLANCE du dépôt Immédiatement après application	Bonne	Bonne
TENUE de la BRILLANCE du dépôt 1H après application	Bonne	Bonne
MIGRATION	faible migration	faible migration
STABILITE après 72h à Température ambiante	Stable	Stable

STABILITE après 72h à 42°C	Stable	Stable
STABILITE après centrifugation	Stable	Stable
COLLANT du dépôt après 2 mn après application	Très peu collant	Très peu collant
Propriétés d'application	Bonne : facilité d'application, un bon glissant et dépôt homogène	Bonne : facilité d'application, un bon glissant et dépôt homogène
Viscosité (Pa.s)	7	7

Les compositions ci-dessus selon l'invention comprennent sont stables, après 72 heures à température ambiante ainsi qu'à 42°C, et également après centrifugation. En particulier, on n'observe ni déphasage de la phase huileuse, ni sédimentation des nacres et/ou des pigments au fond de la bouillote.

Par ailleurs, ces compositions s'appliquent facilement sur les lèvres : elles glissent et s'étalent facilement et permettent l'obtention de dépôts fins et homogènes. De plus, les dépôts obtenus sont brillants, quasiment non collants et peu migrants.

Revendications

1. Composition cosmétique de préférence pour le maquillage et/ou le soin de la peau et/ou des lèvres, comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une phase grasse comprenant :

- au moins une huile, de préférence non volatile,
- au moins des particules d'aérogel de silice hydrophobe,
- au moins une argile lipophile, de préférence choisie parmi les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium en C₁₀ à C₂₂,
- au moins une cire, de préférence de température de fusion supérieure ou égale à 60°C, de préférence supérieure ou égale à 65°C,
- ladite composition comprenant moins de 5% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition, de préférence étant anhydre.

2. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules d'aérogel de silice hydrophobes présentent une surface spécifique par unité de masse (S_M) allant de 500 à 1500 m²/g, de préférence de 600 à 1200 m²/g, et mieux de 600 à 800 m²/g, et une taille exprimée en diamètre moyen en volume (D[0,5]) allant de 1 à 1500 µm, de préférence de 1 à 1000 µm, encore plus préférentiellement de 1 à 100 µm, en particulier de 1 à 30 µm, de préférence encore de 5 à 25 µm, mieux de 5 à 20 µm et encore mieux de mieux de 5 à 15 µm.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules d'aérogel hydrophobes présentent ont une capacité d'absorption d'huile mesurée au WET POINT allant de 5 à 18 ml/g de particules, de préférence de 6 à 15 ml/g et mieux de 8 à 12 ml/g ;

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules d'aérogel hydrophobes présentent une densité tassée allant de 0,02g/cm³ à 0,10 g/cm³, de préférence de 0,03g/cm³ à 0,08g/cm³.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules d'aérogel de silice hydrophobes sont particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiée en surface par groupements triméthylsilyle, de préférence des particules d'aérogels de silice hydrophobe de nom INCI Silica silylate.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules d'aérogel hydrophobes sont présentes en une teneur en

matière active allant de 0,1 à 15 % en poids, de préférence de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 6 % en poids, de préférence encore de 0,2% à 4 % en poids par rapport au poids total de la composition.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'argile lipophile est choisie parmi les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium en C₁₀ à C₂₂.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'argile lipophile est une hectorite modifiée par du chlorure de distéaryl di-méthyl ammonium.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'argile lipophile est présente en une teneur totale allant de 0,1 % à 15 %, en particulier de 0,5 % à 10 %, plus particulièrement de 1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite cire a une température de fusion supérieure ou égale à 60°C est de préférence choisie parmi la cire de Carnauba, l'Ozokerite, la cire microcristalline, une cire de polyéthylène, une cire de polyméthylène, la cire d'abeille, la cire de Candelilla, l'hydroxystéarate de l'hydroxyoctasosanyle, l'acide 12-hydroxystéarique, l'huile de Ricin hydrogénée, l'huile de Jojoba hydrogénée, la cire de son de riz, la cire d'abeille polyglycérolée, le stéarate d'octacosanyle, la cire de cérésine, les cires (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀, la cire d'alcool polyéthylénée, la cire de Fischer-Tropsch, les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique, la cire d'Ouricury, la cire de Montan, le trihydroxystéarate de glycéryle, et leurs mélanges.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une teneur totale en cire(s), allant de 0,1 à 15 % en poids, et mieux de 0,5 % à 10 % en poids, de préférence allant de 1 à 10 % en poids, et mieux de 1 % à 7% en poids, par rapport au poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite huile est une huile non volatile, de préférence choisie parmi :

- les huiles hydrocarbonée, de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées apolaires telles que les polybutènes, les polyisobutènes, les polyisobutènes hydrogénés, les polydécènes et/ou les polydécènes hydrogénés, et leurs mélanges,

et les huiles hydrocarbonées polaires, de préférence choisies parmi les huiles hydrocarbonées végétales ou d'origine végétales, les huiles esters, les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone, les acides gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone, les copolymères de la vinylpyrrolidone, et leurs mélanges,

- 5 - les huiles siliconées, de préférence choisie parmi les polydiméthylsiloxanes non volatiles, linéaires ou ramifiés et/ou les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone, comme par exemple la cetyl diméthicone et/ou les huiles siliconées phénylées, de préférence non volatiles ;
- 10 - les huiles fluorées,
- et leurs mélanges.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale en huile(s), de préférence non volatile(s), de préférence hydrocarbonée(s), va de 15 % à 90 % en poids, en particulier de 25 % à 80 %

15 en poids, de préférence de 35 à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est exempte de silice de taille nanométrique.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est exempte de silice pyrogénée traitée hydrophobe, de

20 préférence exempte de composé de nom INCI Silica Dimethyl Silylate. .

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un composé additionnel choisi parmi les matières colorantes, les résines hydrocarbonées, les esters de dextrine, les corps gras pâteux, les polymères filmogènes, les copolymères blocs hydrocarbonés, les copolymères

25 éthyléniques séquencés, les organogélateurs, les polyamides hydrocarbonés, les polyamides siliconés, les polyuréthanes, les polymères semi-cristallin, les charges additionnelles, les actifs, en particulier les actifs hydratants tels que la glycérine, les antioxydants, les édulcorants, les agents alcalinisants ou acidifiants de conservateurs , et leurs mélanges.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une matière colorante de préférence choisie

30 parmi les matières les pigments et/ou les nacres, et leur mélanges.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est sous forme liquide, et de préférence en ce qu'elle présente à 25 °C une viscosité variant de 1 à 25 Pa.s et de préférence variant entre 2 et 20 Pa.s et mieux entre 3 et 17 Pa.s.

5 19. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est sous forme d'un produit de maquillage de la peau et/ou des lèvres, de préférence d'un gloss pour les lèvres ou d'un rouge à lèvres solide, par exemple tel qu'un rouge à lèvres en stick.

10 20. Procédé cosmétique de maquillage et/ou de soin de la peau et/ou des lèvres comprenant l'application sur la peau et/ou les lèvres, d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 766629
FR 1255879

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 2011/274634 A1 (RIETH LEE RICHARD [US] ET AL) 10 novembre 2011 (2011-11-10) * tableau 20 *	1-20	A61K8/25 A61Q1/06 A61Q1/04
Y	US 5 302 380 A (CASTROGIOVANNI ANTHONY [US] ET AL) 12 avril 1994 (1994-04-12) * exemples 1,2 *	1-20	
Y	DE 10 2008 022434 A1 (COGNIS IP MAN GMBH [DE]) 24 décembre 2008 (2008-12-24) * exemple "Sebum resistenter Lidschatten"; page 99 * * exemple "Sebum resistenter Lidschatten"; page 181 *	1-20	
Y	"Silica Silylate Aerogel for Cosmetic Applications", IP.COM JOURNAL, IP.COM INC., WEST HENRIETTA, NY, US, 30 janvier 2006 (2006-01-30), XP013112635, ISSN: 1533-0001 * le document en entier *	1-20	
Y	DOW CORNING: "Dow Corning VM-2270 Aerogel Fine particles", INTERNET CITATION, avril 2009 (2009-04), pages 1-5, XP002650585, Extrait de l'Internet: URL:http://www2.dowcorning.com/DataFiles/090007c88020e235.pdf [extrait le 2011-07-15] * le document en entier *	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61Q A61K
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 avril 2013		Diebold, Alain	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		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.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 766629
FR 1255879

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	ANNE-MARIE VINCENT ET AL: "Dow Corning develops a series of five silicone elastomer cosmetic powder variants", IP.COM JOURNAL, IP.COM INC., WEST HENRIETTA, NY, US, 27 mars 2007 (2007-03-27), XP013118762, ISSN: 1533-0001 * le document en entier *	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	FR 2 960 434 A1 (OREAL [FR]) 2 décembre 2011 (2011-12-02) * page 1, ligne 30 - page 3, ligne 13 * * page 19, ligne 12 - page 22, ligne 28 * * Formule 2; tableau 1 * * tableau 2 *	1-20	
Y	EP 1 935 402 A1 (OREAL [FR]) 25 juin 2008 (2008-06-25) * alinéa [0208] - alinéa [0210] *	1-20	
Y	EP 2 263 640 A1 (OREAL [FR]) 22 décembre 2010 (2010-12-22) * alinéa [0090] - alinéa [0092] *	1-20	
A	US 2008/019932 A1 (CROSBY LAURA LOUISE [US] ET AL) 24 janvier 2008 (2008-01-24) * alinéa [0178] - alinéa [0180] * * exemple 3 *	1-20	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 avril 2013		Diebold, Alain	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1255879 FA 766629**

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 **08-04-2013**

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
US 2011274634 A1	10-11-2011	AU 2011250950 A1	04-10-2012
		AU 2011250962 A1	25-10-2012
		AU 2011250963 A1	25-10-2012
		CA 2792018 A1	17-11-2011
		CA 2796883 A1	17-11-2011
		CA 2797158 A1	17-11-2011
		CN 102883705 A	16-01-2013
		CN 102939347 A	20-02-2013
		CN 102970967 A	13-03-2013
		EP 2568954 A2	20-03-2013
		EP 2568955 A2	20-03-2013
		EP 2569377 A2	20-03-2013
		US 2011274634 A1	10-11-2011
		US 2011274643 A1	10-11-2011
		US 2011300083 A1	08-12-2011
		WO 2011143242 A2	17-11-2011
		WO 2011143254 A2	17-11-2011
		WO 2011143255 A2	17-11-2011
-----	-----	-----	-----
US 5302380 A	12-04-1994	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
DE 102008022434 A1	24-12-2008	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
FR 2960434 A1	02-12-2011	CN 103025304 A	03-04-2013
		FR 2960434 A1	02-12-2011
		WO 2011148327 A1	01-12-2011
-----	-----	-----	-----
EP 1935402 A1	25-06-2008	EP 1935402 A1	25-06-2008
		FR 2910294 A1	27-06-2008
		JP 2008195706 A	28-08-2008
		US 2008226572 A1	18-09-2008
-----	-----	-----	-----
EP 2263640 A1	22-12-2010	CN 101926748 A	29-12-2010
		EP 2263640 A1	22-12-2010
		FR 2946876 A1	24-12-2010
		US 2011002864 A1	06-01-2011
-----	-----	-----	-----
US 2008019932 A1	24-01-2008	AUCUN	
-----	-----	-----	-----