

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/028493 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/032, 7/02, C08F 265/06

(74) Mandataire : L'OREAL; Boulard Denis - D.P.I., 25-29
Quai Aulagnier, F-92600 Asnieres (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002841

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
26 septembre 2003 (26.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :
02/11949 26 septembre 2002 (26.09.2002) FR
02/16437 20 décembre 2002 (20.12.2002) FR
03/06121 21 mai 2003 (21.05.2003) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'ORÉAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport*

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : DE LA PO-
TERIE, Valérie [FR/FR]; 83, allée de la Belle Cordière,
F-77820 Le Chatelet en Brie (FR). LION, Bertrand
[FR/FR]; 3, rue Monsieur Le Prince, F-95270 Luzarches
(FR).

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: COMPOSITION FOR COATING KERATIN FIBRES, COMPRISING A HIGH DRY EXTRACT THAT CONTAINS
A SEQUENCED POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION DE REVETEMENT DES FIBRES KERATINIQUES AYANT UN EXTRAIT SEC ELEVE COM-
PRENANT UN POLYMER SEQUENCE

(57) Abstract: The invention relates to a composition for coating keratin fibres, comprising a sequenced polymer which is devoid
of styrene in a cosmetically acceptable medium, said composition consisting of 45 wt. % or more dry matter or dry extract. The
invention also relates to the use of said composition in order to obtain loading and/or homogeneous and/or smooth and/or good
quality make up for keratin fibres, especially eyelashes.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu cosméti-
quement acceptable, un polymère séquencé exempt de styrène, ladite composition présentant une teneur en matières sèches ou extrait
sec supérieur ou égale à 45% en poids. L'invention a également pour l'objet l'utilisation d'une telle composition pour obtenir un
maquillage des fibres kératiniques, en particulier des cils, chargeant et/ou homogène et/ou lisse et/ou de bonne tenue.

WO 2004/028493 A2

La présente invention a pour objet une composition cosmétique de revêtement des fibres kératiniques comprenant un polymère séquencé.

L'invention concerne aussi un procédé cosmétique de maquillage ou de traitement des fibres kératiniques telles que les cils, les sourcils, les cheveux.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage, encore appelée mascara, une base de maquillage des fibres kératiniques ou base-coat, une composition à appliquer sur un maquillage, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement des fibres kératiniques. Plus spécialement, la composition selon l'invention est un mascara.

Par mascara, on entend une composition destinée à être appliquée sur les cils : il peut s'agir d'une composition de maquillage des cils, une base de maquillage des cils, une composition à appliquer sur un mascara, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement cosmétique des cils. Le mascara est plus particulièrement destiné aux cils d'êtres humains, mais également aux faux-cils.

De préférence, la composition selon l'invention est une composition non rincée.

Les compositions de maquillage des yeux et en particulier des cils, telles que les mascaras, peuvent se présenter sous différentes formes : par exemple, sous la forme d'émulsions diphasiques huile-dans-eau ou H/E ou eau-dans-huile E/H, de dispersions aqueuses ou anhydres.

C'est généralement à travers le choix qualitatif et quantitatif des cires et polymères que sont ajustées les spécificités d'application recherchées pour les compositions de maquillage, comme par exemple leur fluidité, leur pouvoir couvrant et/ou leur pouvoir recourbant. Ainsi, il est possible de réaliser diverses compositions qui, appliquées notamment sur les cils, induisent des effets variés de type allongement, recourbement et/ou épaissement (effet chargeant ou volumateur).

Il est connu de l'art antérieur que plus la teneur en solides (apportée en partie par une phase grasse constituée par exemple, d'une ou plusieurs cires ou d'un ou plusieurs polymères lipophiles) dans une composition va augmenter, plus le dépôt de matière sur le cil va être important et donc plus le résultat obtenu sera volumateur.

Néanmoins, l'augmentation de la teneur en solides dans une composition, telle qu'une émulsion ou dispersion entraîne une augmentation de la consistance du produit obtenu et

donc une application sur les cils délicate et difficile car le produit est épais, visqueux, il se dépose difficilement, de façon hétérogène et par paquets. L'augmentation de la teneur en solides est donc souvent limitée par l'augmentation de la consistance et ne dépasse pas 45% du poids total de la composition. Cette limitation sur la teneur en solides est souvent
5 liée à l'impossibilité d'augmenter d'une part la teneur en cires dans la phase grasse qui ne dépasse pas 25% pour des raisons de faisabilité (les compositions comprenant entre 20 et 25% en poids de cire sont souvent très épaisses, compactes, difficiles à appliquer et présentent des propriétés cosmétiques non satisfaisantes) et d'autre part d'incorporer des polymère liposolubles en forte teneur, ce qui augmente considérablement la viscosité de
10 la composition.

Un autre moyen d'augmenter la teneur en solides est d'incorporer des particules solides comme des charges ou des pigments mais l'augmentation de la consistance limite également le pourcentage maximum en solides, de plus l'utilisation de particules solides en quantité importante ne favorise pas le dépôt homogène et lisse en raison non seulement
15 de la consistance mais aussi de la taille des particules introduites qui donne un aspect granuleux et non lisse au dépôt.

C'est généralement le cas des mascaras dits volumateurs qui sont difficiles à appliquer et donnent un maquillage hétérogène.

20 Il n'est donc difficile d'obtenir une composition de maquillage des fibres kératiniques, comprenant une forte teneur en solides et donc un effet volumateur satisfaisant, présentant une application facile et homogène.

D'autre part, l'augmentation de la teneur en solides et la non homogénéité du dépôt entraîne entraîne une moins bonne tenue du film de composition : celui-ci n'est pas suffisamment résistant aux frottements, notamment des doigts, et/ou à l'eau, lors de baignades ou de douches par exemple, ou bien encore aux larmes ou à la sueur. Le mascara a alors tendance à s'effriter dans le temps : des grains se déposent et laissent des traces
25 autour de l'œil.

30 La présente invention a donc pour but de proposer une autre voie de formulation pour une composition de revêtement des fibres kératiniques conduisant à un effet chargeant des fibres kératiniques, et qui résolve en tout ou partie les problèmes liés aux voies de formulation conventionnelles. En outre, les compositions selon l'invention présentent application
35 lisse et homogène et à un maquillage des fibres kératiniques présentant une bonne tenue.

Les inventeurs ont découverts qu'une telle composition pouvait être obtenue en utilisant un polymère séquencé particulier. De manière surprenante, l'incorporation d'un tel polymère à des teneurs élevées voire très élevées (pouvant aller jusqu'à 50% en poids) permet d'augmenter significativement la teneur en matières sèches d'une composition de revêtement des fibres kératiniques, tout en conservant une consistance qui permet une application facile sur les fibres kératiniques, et conduit, après application sur les fibres kératiniques, à un film de maquillage de bonne tenue dans le temps : le film ne s'effrite pas.

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène, appelé dans la suite du texte "polymère séquencé", ladite composition présentant une teneur en matières sèches ou extrait sec supérieur ou égal à 45% en poids.

L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres kératiniques, en particulier des cils, comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour obtenir un maquillage des fibres kératiniques, en particulier des cils, chargeant, et/ou de bonne tenue .

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène dans une composition de revêtement des fibres kératiniques, pour obtenir une composition qui s'applique facilement sur les fibres kératiniques et/ou conduisant à un maquillage chargeant, et/ou de bonne tenue sur lesdites fibres kératiniques.

On entend par milieu liquide organique « cosmétiquement acceptable » un milieu liquide organique compatible avec les cils ou la peau.

30 Protocole de mesure de la teneur en matières sèches ou extrait sec

La teneur en matière sèche, c'est à dire la teneur en matière non volatile, peut être mesurée de différentes manières, on peut citer par exemple les méthodes par séchage à l'étuve, les méthodes par séchage par exposition à un rayonnement infrarouge ainsi que les méthodes chimiques par titrage de l'eau selon Karl Fischer

De préférence, l'extrait sec des compositions selon l'invention est mesuré sur une balance Mettler Toledo HG 53 (Halogen Moisture Analyzer).

Un échantillon de mascara (2-3g) est déposé sur une coupelle en aluminium et subit une température de 120°C pendant 60 minutes. La mesure de l'extrait sec correspond au suivi de la masse de l'échantillon en fonction du temps. La teneur finale en solides est donc le pourcentage de la masse finale (au bout de 60 min) par rapport à la masse initiale : ES =

5 (masse finale / masse initiale) X 100.

La composition selon l'invention a une teneur en matières sèches supérieure ou égale à 45%, de préférence supérieure à 46%, mieux supérieure ou égale à 47%, encore mieux, supérieure à 48%, de préférence encore, supérieure ou égale à 50%, pouvant aller jus-

10 qu'à 70%.

1) Polymère séquencé

Le polymère de la composition selon l'invention est un polymère éthylénique séquencé

15 linéaire filmogène.

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

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

Le polymère est un polymère à structure linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou au-

25 tre.

Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques .

30

Avantageusement, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est exempt de styrène. Par "polymère exempt de styrène", on entend un polymère contenant moins de 10 % en poids, par rapport au poids total du polymère, de préférence moins de 5 % en poids, mieux moins de 2 % en poids, mieux moins de 1 % en poids, voire ne contenant

35 pas, de monomère styrénique comme le styrène, les dérivés de styrène tels que le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène. de styrène ou de dérivés du styrène comme par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène.

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est issu de monomères éthyléniques aliphatiques. Par monomère aliphatique, on entend un monomère ne comprenant aucun groupe aromatique.

5

Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé est un polymère éthylénique issu de monomères éthyléniques aliphatiques comprenant une double liaison carbone carbone et au moins un groupement ester -COO- ou amide -CON-. Le groupe ester peut être lié à un des deux carbones insaturés par l'atome de carbone ou l'atome d'oxygène. Le groupe amide peut être lié à un des deux carbones insaturés par l'atome de carbone ou l'atome d'azote.

10

De préférence, le polymère séquencé de la composition selon l'invention comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (T_g) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

15

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

20

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.

25

Avantageusement, les première et deuxième séquences et du polymère séquencé sont incompatibles l'une avec l'autre.

30

Par "séquences incompatibles l'une avec l'autre", on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le milieu liquide organique majoritaire en poids du milieu liquide organique de la composition, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10^5 Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5 % en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et solvant), étant entendu que :

35

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%.

5 Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un mélange de liquide organiques, et dans l'hypothèse de deux ou plusieurs liquides organiques présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.

10 Bien entendu, dans le cas où le milieu liquide organique comprend un unique liquide organique, ce dernier est le liquide organique majoritaire.

Avantageusement, le liquide organique majoritaire de la composition est le solvant organique de polymérisation du polymère séquencé ou le solvant organique majoritaire du mélange de solvant organiques de polymérisation du polymère séquencé. La séquence 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.

15

20 De façon préférentielle, le polymère séquencé 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 séquencé 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).

25

30 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

35

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 $R_{2h} < 50$.

- 5 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.

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

- 15 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 (l_0) de l'éprouvette.

- 20 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 (l_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 nulle (ϵ_i).

25

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

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

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

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

35

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

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

Avantageusement, le polymère séquencé de la composition selon l'invention a un indice de polydispersité I supérieur à 2, par exemple allant de 2 à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8 et notamment, allant de 2,8 à 6.

L'indice de polydispersité I du polymère séquencé 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).

La masse moyenne en poids (M_w) du polymère séquencé 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.

La masse moyenne en nombre (M_n) du polymère séquencé 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.

Chaque séquence ou bloc du polymère séquencé de la composition selon l'invention est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

Avantageusement, la séquence 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%.

Avantageusement, la séquence intermédiaire a une température de transition vitreuse T_g comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

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

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

10 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.

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

15

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 En particulier, la première séquence peut être choisie parmi :

a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,

b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,

c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C,

et la deuxième séquence choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

25

On entend désigner dans la présente invention, par l'expression :

« compris entre ... et ... », un intervalle de valeurs dont les bornes mentionnées sont exclues, et

30

« de ... à ... » et « allant de ... à ... », un intervalle de valeurs dont les bornes sont incluses.

a) Séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C

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

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

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
10 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 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et
20 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 à 40°C et/ou les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant
25 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 monomères dont les homopolymères ont une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, appelés aussi monomères principaux :

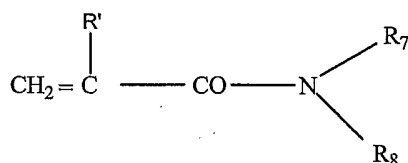
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$
dans laquelle R₁ représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R₁
35 représente un groupe cycloalkyle C₄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

- 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 que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :

5



- 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 isononyl ; 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 Des monomères principaux particulièrement préférés sont le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

b) Séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C

- 25 La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C a par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C.

- 30 La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

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 tempéra-

tures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C. Cette deuxième séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure ou égale à 20°C).

- 5 Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C 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 choisis de façon que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

Elle peut par exemple comprendre

- 10 - un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a 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 et
- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 15 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, 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 et /ou les monomère ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, tels que décrits plus haut.

20

De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.

- 25 Les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, ou monomère principaux :

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,
R₃ représentant un groupe alkyle non substitué en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertio-butyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,

30

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,
R₄ représentant un groupe alkyle non substitué en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

35

- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$

où R₅ représente un groupe alkyle en C₄ à C₁₂ linéaire ou ramifié ;

- les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en C₄ à C₁₂,

5 - les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

Les monomères principaux particulièrement préférés pour la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

c) Séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C

15

La séquence qui a une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

20 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères (ou monomère principaux), qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse comprises entre 20 et 40°C. Cette première séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant va de 20°C à 40°C).

25 Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C sont, de préférence, choisis parmi le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.

30 Dans le cas où la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère, elle est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration sont choisis de telle sorte que la Tg du copolymère résultant soit comprise entre 20 et 40°C.

Avantageusement, la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issue en totalité ou en partie :

35 - de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale 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 à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, tels que décrits plus haut, et/ou

- de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C, tels que décrits plus haut,
- 5 lesdits monomères étant choisis de telle sorte que la Tg du copolymère formant la première séquence est comprise entre 20 et 40°C.

- 10 De tels monomères principaux sont par exemple choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

- De préférence, la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.
- 15

Chacune des séquences peut néanmoins contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.

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

- Chacune des première et/ou deuxième séquence, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères appelés monomères additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.
- 25

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.

- 30 Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple :
- l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique,
- 35 l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

- 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,

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

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

10 atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,

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

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

15 hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

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

R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10} représente un alkyle en C_1 à C_{12} -O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_8 représente un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène

20

b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris (triméthylsiloxyl) silane,

25

- et leurs mélanges.

Des monomères additionnels particulièrement préférés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

30

Selon un mode préféré de réalisation, le polymère séquencé est un polymère non siliciné, c'est à dire un polymère exempt d'atome de silicium.

35 Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en

poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

De préférence, chacune des première et deuxième séquences comprend au moins un
5 monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique, et éventuellement au moins un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges.

Avantageusement, chacune des première et deuxième séquences est issue en totalité
d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique,
10 et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges

Le polymère séquencé peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :

- 15 - une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),
- une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,
- 20 - au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,
- on laisse réagir le mélange pendant un temps T' (allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante,
- 25 - on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisis 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
30 acétate de butyle et isopropanol ou l'isododécane.

Premier mode de réalisation

35 Selon un premier mode de réalisation, le polymère séquencé comprend une première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite plus haut au a) et une

deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b).

De préférence, la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de 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, tels que les monomères décrits plus haut.

Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, tels que les monomères décrits plus haut.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

Avantageusement, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Second mode de réalisation

Selon un second mode de réalisation, le polymère séquencé comprend une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C, conforme aux séquences décrites au c) et une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b) ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite au a) ci-dessus.

De préférence, la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 30 à 70%.

5

Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

10 De préférence, la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

.Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C ou
15 ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

Selon une première variante, le polymère séquencé comprend :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère comprenant acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobu-
20 tyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -65 à -35°C, qui est un homopolymère de méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

25

Selon une deuxième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à
30 -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

Selon une troisième variante, le polymère selon l'invention peut comprendre :

- 35 - une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,

- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

5

Le polymère séquencé peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant en matières sèches (ou matière active) de 5 à 55% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 6 à 45% et mieux allant de 8 à 40% en poids.

10

2) Milieu liquide organique cosmétiquement acceptable

Par "milieu liquide organique", on entend un milieu contenant au moins un composé organique liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10⁵ Pa) tel que les huiles et les solvants organiques couramment utilisés dans les compositions cosmétiques.

15

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le milieu liquide organique de la composition contient au moins un liquide organique qui est le ou un des solvants organique(s) de polymérisation du polymère séquencé tel que décrit précédemment. Avantageusement, ledit solvant organique de polymérisation est le liquide organique majoritaire en poids dans le milieu liquide organique de la composition cosmétique.

20

Le milieu liquide organique de la composition peut représenter de 10 à 95% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 20 à 90%, et mieux de 30 à 80% en poids.

25

Les huiles ou solvants organiques peuvent notamment former une phase grasse, et en particulier une phase grasse continue. La composition peut être une composition anhydre.

30

Le milieu liquide organique cosmétiquement acceptable de la composition comprend avantageusement au moins un solvant ou une huile organique volatils définis ci-après.

35

Par "huile ou solvant organique volatile", on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la fibre kératinique en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosméti-

ques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant 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). Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13Pa).

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

On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C_8-C_{16} comme les isoalcanes en C_8-C_{16} d'origine pétrolière (appelées aussi isoparafines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en C_8-C_{16} le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 6 centistokes ($6 \cdot 10^{-6}$ m²/s), et ayant notamment de 2 à 10 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 2 à 22 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,5 % à 95 % en poids, de préférence de 1 à 65% en poids et mieux de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme
5 les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates.

Les huiles fluorées utilisables dans la composition de l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le
10 document EP-A-847752.

Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0 à 30 % (notamment de 0,1 à 30 %) en poids, de préférence de 0 % à 20 % en poids (notamment 0,1 à 20 %), par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0 % à 10 % en poids (notamment 0,1 % à 10 %).

15 Dans un mode de réalisation de l'invention, le milieu liquide organique de la composition comprend au moins une huile organique volatile qui est le solvant de polymérisation du polymère séquencé et dans laquelle le polymère séquencé est avantageusement soluble. De préférence, cette huile organique volatile est l'isododécane. Une telle composition présente l'avantage d'être facilement démaquillable avec un démaquillant classique pour les
20 mascaras waterproof.

La composition selon l'invention peut comprendre un milieu aqueux, constituant une
25 phase aqueuse, qui peut former la phase continue de la composition.

La phase aqueuse peut être constituée essentiellement d'eau ; elle peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de
30 carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄ et leur mélanges.

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant miscible à l'eau) peut être présente, en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 3 % à 80 % en poids, et préférentiellement allant de 5 % à 60 %
35 en poids.

Cire

La composition selon l'invention peut comprendre une cire ou un mélange de cires.

La cire considérée dans le cadre de la présente invention est d'une manière générale un
5 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 120 °C.

En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température
10 du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

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

Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la
15 société METLER.

Le protocole de mesure est le suivant :

Un échantillon de 15 mg de produit disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de 0 °C à 120 °C, à la vitesse de chauffe de 10 °C/ minute,
20 puis est refroidi de 120 °C à 0 °C à une vitesse de refroidissement de 10 °C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de 0 °C à 120 °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 produit en fonction de la température. Le point de fusion du
25 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 et rigides à température ambiante, d'origine animale, végétale, minérale ou de synthèse et leurs mélanges.
30

La cire peut également présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 30 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa . La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm.
35

Le protocole de mesure est le suivant :

La cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté. La valeur de la dureté est la force de compression maximale mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

On peut notamment utiliser les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricurry, la cire d'Alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les paraffines et l'ozokérite; les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch et les copolymères cireux ainsi que leurs esters.

On peut aussi citer les 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 hydrogénée, 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 et l'huile de lanoline hydrogénée, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination « HEST 2T-4S » par la société HETERENE, le tétrabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendue sous la dénomination HEST 2T-4B par la société HETERENE.

On peut encore citer les cires de silicone, les cires fluorées.

On peut également utiliser la cire obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique vendue sous la dénomination « PHYTOWAX Olive 18 L 57 » ou bien encore les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique vendus sous la dénomination « PHYTOWAX ricin 16L64 et 22L73 », par la société SOPHIM. De telles cires sont décrites dans la demande FR-A-2792190.

Selon un mode de réalisation avantageux, la composition selon l'invention comprend au moins une cire dite "cire dure", qui a une dureté supérieure ou égale à 6 MPa, notamment allant de 6 MPa à 30 MPa, et de préférence supérieure ou égale à 7 MPa, notamment al-

lant de 7 MPa à 25 MPa et, mieux supérieure ou égale à 8 MPa , notamment de 8 à 25 MPa, encore mieux supérieure ou égale à 9 MPa, par exemple de 9 à 20 MPa

La dureté de la cire dure est mesurée selon le même protocole décrit précédemment.

5

Comme cire dure, on peut utiliser la cire de Carnauba, de Candellila, les cires de polyéthylène, l'huile de jojoba hydrogénée; la cire de sumac, la cérésine, le stéarate d'octacosanyle, le stéarate de tétracontanyle, la cire de Shellac, le fumarate de béhényle, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination « HEST 2T-10 4S » par la société HETERENE, le tétrabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendue sous la dénomination HEST 2T-4B par la société HETERENE, les ozokerites comme celle vendue sous la dénomination « OZOKERITE WAX SP 1020 P » par la société STRAHL & PITSCH la cire obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique vendue sous la dénomination PHYTOWAX Olive 18 L 57 par la Société SOPHIM.

15

La cire dure peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1% à 20 % en poids, et plus préférentiellement allant de 2 % à 10 % en poids.

20

La composition selon l'invention peut comprendre une teneur totale en cires allant de 1 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier elle peut en contenir de 5 à 30 %, plus particulièrement de 10 à 30 %.

25

La ou les cires peu(ven)t être présente(s) sous forme d'une microdispersion aqueuse de cire. On entend par microdispersion aqueuse de cire, une dispersion aqueuse de particules de cire, dans laquelle la taille desdites particules de cire est inférieure ou égale à environ 1 µm.

30

Les microdispersions de cire sont des dispersions stables de particules colloïdales de cire, et sont notamment décrites dans "Microemulsions Theory and Practice", L.M. Prince Ed., Academic Press (1977) pages 21-32.

35

En particulier, ces microdispersions de cire peuvent être obtenues par fusion de la cire en présence d'un tensioactif, et éventuellement d'une partie de l'eau, puis addition progressive d'eau chaude avec agitation. On observe la formation intermédiaire d'une émulsion du type eau-dans-huile, suivie d'une inversion de phase avec obtention finale d'une

microémulsion du type huile-dans-eau. Au refroidissement, on obtient une microdispersion stable de particules colloïdales solides de cire.

Les microdispersion de cire peuvent également être obtenues par agitation du mélange de cire, de tensioactif et d'eau à l'aide de moyen d'agitation tels que les ultrasons, l'homogénéisateur haute pression, les turbines.

Les particules de la microdispersion de cire ont de préférence des dimensions moyennes inférieures à 1 μm (notamment allant de 0,02 μm à 0,99 μm), de préférence inférieures à 0,5 μm (notamment allant de 0,06 μm à 0,5 μm).

10 Ces particules sont constituées essentiellement d'une cire ou d'un mélange de cires. Elles peuvent toutefois comprendre en proportion minoritaire des additifs gras huileux et/ou pâteux, un tensioactif et/ou un additif/actif liposoluble usuel.

Dans certains cas et selon le désir des consommatrices, il est souhaitable de réaliser des compositions cosmétiques ayant les avantages décrits précédemment et présentant un aspect brillant. C'est pourquoi, un autre objet de la présente invention est une composition de revêtement des fibres kératiniques sans cire comprenant un milieu organique liquide cosmétiquement acceptable et un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène, ledit polymère étant tel que lorsqu'il est présent en une quantité suffisante dans la composition, celle ci est apte à former un film présentant une tenue supérieure ou égale à 12 heures.

Par "sans cire", on entend une composition comprenant moins de 2% de cires, de préférence moins de 1% et mieux moins de 0,5% de cires.

25 Une telle composition exempte de cire présente également l'avantage de permettre particulièrement lisse, homogène et non granuleux du dépôt.

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation d'une composition de revêtement des fibres kératiniques sans cire comprenant, dans un milieu organique liquide cosmétiquement acceptable, un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène pour obtenir un film, déposé sur lesdites matières kératiniques, lisse et homogène et présentant un aspect brillant.

35 Une telle composition sans cire peut notamment être utilisé en tant que top coat c'est à dire comme composition à appliquer sur une couche de mascara de base (base coat), pour améliorer la tenue dudit mascara.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un composé gras pâteux à température ambiante. Par "corps gras pâteux" au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45°C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80, équipé d'un mobile tournant à 60 Hz. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure du composé pâteux testé.

De préférence, ces corps gras sont des composés hydrocarbonés, éventuellement de type polymérique ; ils peuvent également être choisis parmi les composés siliconés; ils peuvent aussi se présenter sous forme d'un mélange de composés hydrocarbonés et/ou siliconés. Dans le cas d'un mélange de différents corps gras pâteux, on utilise de préférence les composés pâteux hydrocarbonés (contenant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement des groupements ester), en proportion majoritaire.

Parmi les composés pâteux susceptibles d'être utilisés dans la composition selon l'invention, on peut citer les lanolines et les dérivés de lanoline comme les lanolines acétylées ou les lanolines oxypropylénées ou le lanolate d'isopropyle, ayant une viscosité de 18 à 21 Pa.s, de préférence 19 à 20,5 Pa.s, et/ou un point de fusion de 30 à 55°C et leurs mélanges. On peut également utiliser des esters d'acides ou d'alcools gras, notamment ceux ayant 20 à 65 atomes de carbone (point de fusion de l'ordre de 20 à 35°C et/ou viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s) comme le citrate de tri-isostéaryle ou de cétyle ; le propionate d'arachidyle ; le polyaurate de vinyle ; les esters du cholestérol comme les triglycérides d'origine végétale tels que les huiles végétales hydrogénées, les polyesters visqueux comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges.

On peut aussi citer les corps gras pâteux siliconés tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant des chaînes pendantes du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, et un point de fusion de 20-55°C, comme les stearyl diméthicones notamment ceux vendus par la société Dow Corning sous les noms commerciaux de DC2503 et DC25514, et leurs mélanges.

Le corps gras pâteux peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 à 45 % en poids, et mieux allant de 2 % à 30 % en poids, dans la composition.

La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis
5 parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

10

Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis :

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylstéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en particu-
15 lier les esters gras de C₁-C₆ alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.
- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C₁₆-C₃₀ neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

20 On utilise de préférence des tensioactifs permettant l'obtention d'émulsion huile-dans-eau ou cire-dans-eau.

La composition selon l'invention peut comprendre, outre le polymère séquencé décrit précédemment selon l'invention, un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène.

25

Le polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

30 Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques comme les cils.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention,
35 on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou
5 des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

10

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

15

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1-C_{30} , de préférence en C_1-C_{20} , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6-C_{10} , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2-C_6 .

20

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

25

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

30

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

35

Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C₂-C₁₂. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

5

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

10

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

15

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyesters amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

20

Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les poly-uréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyuréthanes, et leurs mélanges.

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

25

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norbornane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces

30

monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

35

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

5

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

10

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement $-SO_3M$, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH_4^+ ou un ion métallique, comme par exemple un ion Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement $-SO_3M$.

15

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$ tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphthalène, anthracène, diphenyl, oxydiphenyl, sulfonyldiphenyl, méthylènediphenyl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$: l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphthalène-2,7-dicarboxylique.

20

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique.

25

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et leurs mélanges.

30

Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble et peut être présent dans une phase aqueuse de la composition ; le polymère est donc solubilisé dans la phase aqueuse de la composition. Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer :

35

- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;

- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :
 - . les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
 - . les alginates et les carraghénanes ;
 - . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
 - . la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;
 - . l'acide désoxyribonucléique ;
 - . les mucopolysaccharides tels les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

Selon une autre variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère solubilisé dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment (on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble). Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10⁵ Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, tels que les huiles décrites plus haut, généralement compatibles entre eux.

De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies parmi les huiles citées précédemment.

A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une α -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18

- atomes de carbone); ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).
- 5 Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.
- 10 Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.
- 20
- 25 Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les copolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de copolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.
- 30 De tels copolymères liposolubles peuvent être choisis parmi les copolymères de polystéarate de vinyle, de polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, les copolymères de poly(méth)acrylate de stéaryle, de polylaurate de vinyle, de poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

Les copolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

- 5 Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C₂-C₂₀, comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C₁ à C₈ comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C₂ à C₄₀ et
10 mieux en C₃ à C₂₀. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.
- 15 Le polymère filmogène peut être également présent dans la composition sous la forme de particules en dispersion dans une phase aqueuse ou dans une phase solvant non aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.
- Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acry-
20 liques vendues sous les dénominations « Neocryl XK-90[®] », « Neocryl A-1070[®] », « Neocryl A-1090[®] », « Neocryl BT-62[®] », « Neocryl A-1079[®] » et « Neocryl A-523[®] » par la société AVECIA-NEORESINS, « Dow Latex 432[®] » par la société DOW CHEMICAL, « Daitosol 5000 AD[®] » ou « Daitosol 5000 SJ » par la société DAITO KASEY KOGYO; « Syntran 5760 » par la société Interpolymer ou encore les dispersions aqueu-
25 ses de polyuréthane vendues sous les dénominations « Neorez R-981[®] » et « Neorez R-974[®] » par la société AVECIA-NEORESINS, les « Avalure UR-405[®] », « Avalure UR-410[®] », « Avalure UR-425[®] », « Avalure UR-450[®] », « Sancure 875[®] », « Sancure 861[®] », « Sancure 878[®] » et « Sancure 2060[®] » par la société GOODRICH, « Impranil 85[®] » par la société BAYER, « Aquamere H-1511[®] » par la société HYDROMER ; les sulfopolyes-
30 ters vendus sous le nom de marque « Eastman AQ[®] » par la société EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, les dispersions vinyliques comme le « Mexomère PAM » et aussi les dispersions acryliques dans l'isododécane comme le « Mexomère PAP » par la société CHIMEX.

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend avantageusement un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène tel que décrit plus haut et des particules de polymère filmogène en dispersion dans une phase aqueuse.

- 5 La composition selon l'invention peut comprendre un agent plastifiant favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent plastifiant peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée.

10 Additifs

La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à
15 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

20 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de
25 type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica
30 titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C
35 Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène, le sel disodique de ponceau, le sel di-

sodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

- 5 Les charges peuvent être choisies parmi celles bien connues de l'homme du métier et couramment utilisées dans les compositions cosmétiques. Les charges peuvent être minérales ou organiques, lamellaires ou sphériques. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide comme le Nylon[®] (Orgasol de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène comme le
- 10 Teflon[®], la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les micro sphères creuses polymériques expansées telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel[®] (Nobel Industrie), les poudres acryliques telles que le polytrap[®] (Dow Corning), les particules de polyméthacrylate de méthyle et les microbilles de résine de silicone (Tospearls[®] de Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le carbonate et
- 15 l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (SILICA BEADS[®] de MAPRECOS), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.
- 20 Les charges peuvent représenter de 0,1 à 25 %, et mieux de 1 à 20 % en poids du poids total de la composition.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les conservateurs, les parfums, les neutralisants,

25 les gélifiants, les épaississants, les vitamines, et leurs mélanges.

Les gélifiants utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être des gélifiant lipophiles ou hydrophiles, ils peuvent être organiques ou minéraux, polymériques ou moléculaires.

30

Comme gélifiant lipophile minéral, on peut citer les argiles éventuellement modifiées comme les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras 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 dénomination de « Bentone 38V[®] » par la so-

35

ciété ELEMENTIS.

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

- des groupements triméthylsiloxyle, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées « Silica silylate » selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par
10 exemple commercialisées sous les références « Aerosil R812[®] » par la société DEGUSSA, « CAB-O-SIL TS-530[®] » par la société CABOT,

- des groupements diméthylsilyloxy ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées « Silica diméthyl
15 silylate » selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références « Aerosil R972[®] », et « Aerosil R974[®] » par la société DEGUSSA, « CAB-O-SIL TS-610[®] » et « CAB-O-SIL TS-720[®] » par la société CABOT.

La silice pyrogénée hydrophobe présente en particulier une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

20 Les gélifiants lipophiles organiques polymériques sont par exemple les organopolysiloxanes élastomériques partiellement ou totalement réticulés, de structure tridimensionnelle, comme ceux commercialisés sous les dénominations de « KSG6[®] », « KSG16[®] » et de « KSG18[®] » par la société SHIN-ETSU, de « Trefil E-505C[®] » et « Trefil E-506C[®] » par la
25 société DOW-CORNING, de « Gransil SR-CYC[®] », « SR DMF10[®] », « SR-DC556[®] », « SR 5CYC gel[®] », « SR DMF 10 gel[®] » et de « SR DC 556 gel[®] » par la société GRANT INDUSTRIES, de « SF 1204[®] » et de « JK 113[®] » par la société GENERAL ELECTRIC ; l'éthylcellulose comme celle vendue sous la dénomination d'« Ethocel[®] » par la société DOW CHEMICAL ; les galactommananes comportant de un à six, et en particulier de
30 deux à quatre, groupes hydroxyle par ose, substitués par une chaîne alkyle saturée ou non, comme la gomme de guar alkylée par des chaînes alkyle en C₁ à C₆, et en particulier en C₁ à C₃ et leurs mélanges. Les copolymères séquencés de type « dibloc » ou « tribloc » du type polystyrène/polyisoprène, polystyrène/polybutadiène tels que ceux commercialisés sous la dénomination de « Luvitol HSB[®] » par la société BASF, du type
35 polystyrène/copoly(éthylène-propylène) tels que ceux commercialisés sous la dénomin-

tion de « Kraton[®] » par la société SHELL CHEMICAL CO ou encore du type polystyrène/copoly(éthylène-butylène).

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

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

15 La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique.

De préférence, la composition selon l'invention est un mascara:

20 La composition selon l'invention peut être conditionnée dans un ensemble cosmétique comprenant un récipient délimitant au moins un compartiment qui comprend ladite composition, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture.

25 Le récipient est de préférence associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut être également sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959. Avantageusement, l'applicateur est solidaire d'une tige qui, elle même, est solidaire
30 de l'élément de fermeture.

L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, ou par serrage. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou
35 d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément

de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre
5 d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène.

Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal (ou alliage).

10 Le récipient est de préférence équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.

Le contenu des brevets ou demandes de brevets cités précédemment sont incorporés par
15 référence dans la présente demande.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Les quantités sont données en gramme.

20

Exemple 1 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)

25 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g d'acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox[®] 141 d'Akzo Nobel).

30 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

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

35 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 80°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2
5 hexyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 77 000 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 19 000, soit un indice de polydispersité I de 4,05.

10

Exemple 2 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle)

15 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyl, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox[®] 141 d'Akzo Nobel).

20 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

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

25 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -70°C et une séquence intermédiaire qui est un
30 polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 103 900 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4.89.

35

Exemple 3 : Préparation d'un polymère de poly(méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle /acrylate d'isobutyle)

- 5 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.
On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de méthacrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox[®] 141 d'Akzo Nobel).
- 10 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.
On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.
Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.
- 15 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 95°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de - 20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 100 700 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 20 800, soit un indice de polydispersité I de 4.85.

25

Exemple 4 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle /acrylate d'isobutyle)

- 30 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.
On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox[®] 141 d'Akzo Nobel).
- 35 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

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

- 5 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 75°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de -20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 144 200 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 49 300, soit un indice de polydispersité I de 2.93.

- 15 Le polymère suivant peut être préparé

Exemple 5 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)

- 20 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 54 g d'acrylate d'isobornyle, 75,6 g de méthacrylate d'isobutyle, 50,4 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox[®] 141 d'Akzo Nobel).

- 25 Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 1 heure, 120 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5-Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

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

- 30 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle) ayant une Tg de 25°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de -50°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Exemples 6 à 10 : Mascaras waterproof

On a préparé les compositions de mascara 9 et 10 selon l'invention 6 à 8 selon l'art antérieur suivantes:

5

	Exemple				
	6	7	8	9	10
Cire de Paraffine	15	10	-	5	5
Cire d'abeille	5	10		5	5
Polymère séquencé de l'exemple 1 en matière active (m a)	10	10		25	-
Polymère séquencé de l'exemple 3 en m.a				-	25
Hectorite modifiée (« Bentone 38V® » d'ELEMENTIS)	5,32				
Propylène carbonate	1,74				
Amidon de riz	0,8				
Pigment	8				

Pour chaque composition, on a mesuré l'extrait sec selon la méthode de mesure décrite précédemment dans la description.

- 10 La tenue du film formé par la composition selon l'invention est évaluée par mesure de la résistance à l'eau, en fonction du temps, d'un film de composition étalé sur une plaque de verre et soumis à une agitation en milieu aqueux. Le protocole est le suivant :
- A température ambiante (25°C), On étale une couche de composition de 300 µm d'épaisseur (avant séchage) d'une surface de 9 cm X 9 cm sur une plaque de verre d'une surface de 10 cm X 10 cm, puis on laisse sécher pendant 24 heures à 30 °C et 50 % d'humidité relative. Après séchage, on place la plaque dans un cristallisateur d'un diamètre de 19 cm et d'une contenance de 2 litres rempli d'un litre d'eau posé sur un agitateur magnétique chauffant vendu sous la dénomination RCT basic par la société IKA labor technik. On place ensuite sur le film un barreau aimanté cylindrique lisse en PTFE (longueur 6 cm ;
- 15
- 20 diamètre 1 cm). On règle la vitesse d'agitation en position 5. La température de l'eau est contrôlée à l'aide d'un thermomètre à la température de 20 °C ou de 40 °C. Au temps $t_0 =$

0, on débute l'agitation. On mesure le temps t (exprimé en minutes) au bout duquel le film commence à se détacher ou se décoller de la plaque ou lorsque l'on observe un trou de la taille du barreau magnétique d'agitation, c'est-à-dire lorsque le trou a un diamètre de 6 cm. La résistance à l'eau du film correspond au temps t mesuré.

5

La mesure de la viscosité est faite au Rhéomat RM 180 équipé d'un mobile MS-r3 ou Ms-r4 tournant à 240 min⁻¹ pour une alimentation en courant à 60 Hz ou à 200 min⁻¹ pour une alimentation en courant à 50 Hz.

	Exemple				
	6	7	8	9	10
Viscosité	Non mesurable, trop			7,6	17,5
Extrait sec %	consistant			51	51
Tenue (test du cristalliseur)				Supérieure à 1 jour	Supérieure 1 jour

10

Ces compositions de mascaras selon l'invention s'appliquent facilement sur les cils. Le mascara forme un maquillage lisse et homogène, et épaissit les cils. Il présente une très bonne tenue.

15 **Exemples 11 et 12**

On a préparé un mascara comprenant un polymère séquencé selon l'invention (exemple 12) et un mascara ne faisant pas partie de l'invention (exemple 11) ayant la composition suivante :

20

	Exemple 11 (comparatif)	Exemple 12 (selon l'invention)
Cire de Carnauba	4,7	4,7
Cire d'abeille	8,2	8,2
Cire de son de riz	2,2	2,2
Hectorite modifiée (« Bentone 38V® » d'ELEMENTIS)	5,5	5,5
Cire de Paraffine	2,2	2,2
Talc	1	1
Copolymère acétate de vi-	6,7	6,7

nyle/stéarate d'allyle (Mexamère PQ de la société CHIMEX)		
Polymère séquencé de l'exemple 1	-	10
Polyaurate de vinyle (Mexamère PP de la société CHIMEX)	0,7	0,7
Sulfopolyester (Eastmann AQ 55S de Eastmann)	0,1	0,1
Conservateurs	0,2	0,2
Carbonate de propylène	1,8	1,8
Eau	7	7
Pigments	5,2	
Isododécane	Qsp 100	Qsp 100

Pour chaque composition, on a mesuré l'extrait sec et la tenue, selon les méthodes de mesure décrites précédemment dans la description.

5 La charge in vitro est mesurée par gravimétrie sur des éprouvettes de cheveux caucasiens courbes (30 cheveux longs de 1 cm répartis sur une distance de 1cm).

L'éprouvette est maquillée en réalisant 3x10 passages de mascara espacés de 2 minutes avec reprise de produit entre chaque série de 10.

L'éprouvette est séchée 10min à température ambiante puis pesée.

Cette mesure est réalisée sur 6 éprouvettes

10 La charge est en fait la quantité de matière déposée sur l'éprouvette = masse éprouvette maquillée - masse éprouvette nue.

La charge moyenne est la moyenne des mesures réalisées sur les 6 éprouvettes.

Les résultats qui suivent ont été obtenus

15

	Exemple 11	Exemple 12
Viscosité (en Pa.s)	5,4	4
Extrait sec mesuré (%)	35,3	45,4
Charge in vitro (Mg)	4,9 ± 0,7	8,9 ± 0,9
Tenue (test du cristallisoir)	Environ 1 heure	Supérieure à un jour

On constate que le mascara de l'exemple 12 selon l'invention présente une charge in vitro et un extrait sec ainsi qu'une tenue supérieures au mascara ne comprenant pas de polymère séquencé (exemple 11), tout en ayant une viscosité inférieure.

- 5 Le mascara s'applique facilement sur les cils et présente, après application, un effet chargeant des cils, tout en ayant une bonne tenue.

Exemples 13 à 16

- 10 On a préparé des mascaras comprenant un polymère séquencé selon l'invention (exemples 14 à 16) et un mascara ne faisant pas partie de l'invention (exemple 13) ayant la composition suivante :

	Exemple 13 (comparatif)	Exemple 14 (selon l'invention)	Exemple 15 (selon l'invention)	Exemple 16 (selon l'invention)
Cire de Paraffine	2,3	2,3	2,3	2,3
Cire de Carnauba	6,6	6,6	6,6	6,6
Cire de polyolefine	2,1	2,1	2,1	2,1
Cire d'abeille	8,3	8,3	8,3	8,3
Hectorite modifiée	5,8	5,8	5,8	5,8
Cire de candellila siliconée	1	1	1	1
Amidon de riz	1,5	1,5	1,5	1,5
Copolymère vinyl pyrrolidone/éicosène	2	2	2	2
Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (Mexomère PQ de la société CHIMEX)	2,7	2,7	2,7	2,7
Polymère séquencé de l'exemple 3 (en MA)	-	10		
Polymère séquencé de l'exemple 4 (en MA)			10	
Polymère séquencé de l'exemple 1 (en MA)				10

Polyaurate de vinyle	0,7	0,7	0,7	0,7
Conservateurs	0,1	0,1	0,1	0,1
Polybutène	1	1	1	1
Carbonate de propylène	1,9	1,9	1,9	1,9
Eau	7,6	7,6	7,6	7,6
Ethanol	2,7	2,7	2,7	2,7
Oxyde de fer noir	4,2	4,2	4,2	4,2
Isododécane	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

Pour chaque composition, on a mesuré l'extrait sec selon la méthode de mesure décrite précédemment dans la description.

- 5 La charge in vitro et la tenue ont été mesurés selon la méthode décrite dans les exemples précédents.

Les résultats qui suivent ont été obtenus

	Exemple 13	Exemple 14	Exemple 15	Exemple 16
Extrait sec mesuré (%)	38.1	47.8	48.3	49.7
Charge in vitro (Mg)	6.2 ± 1.	8.4 ± 1.4	7.8 ± 0.7	7.8 ± 0.9
Tenue	Environ 15 min	Supérieure à un jour	Supérieure à un jour	Environ 16 heures

- 10 On constate que les mascaras des exemples 14 à 16 selon l'invention présentent une tenue supérieure au mascara ne comprenant pas de polymère séquencé (exemple 13), ainsi qu'une charge in vitro supérieure.

Exemples 17 à 19 : Mascaras sans cire

15

On a préparé les mascaras suivants selon l'invention :

	Exemple 17	Exemple 18	Exemple 19
Polymère séquencé de l'exemple 1 (en MA)	-	-	45
Polymère séquencé de l'exemple 3	45	45	-

(en MA)			
Mélange de copolymère tribloc butylène/éthylène/styrène et de copolymère étoile éthylène/propylène/styrène dans l'isodécane (Versagel MD 960 de la société Penreco)	-	-	-
Octyldodécanol	-	0,6	-
Huile de parléam	-	1,4	-
Phenyl triméthicone (DC556 de Dow Corning)	-	1,4	-
PVP Eicosène	-	3,3	-
Pigment	10	3,3	10

Pour chaque composition, on a mesuré l'extrait sec selon la méthode de mesure décrit précédemment dans la description.

On a également mesuré la brillance moyenne de ces compositions selon le protocole suivant :

5

Sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC, on étale une couche comprise entre 50 µm et 150 µm d'épaisseur de la composition à l'aide d'un étaleur automatique. La couche recouvre au moins le fond blanc de la carte. On laisse sécher le dépôt 24 heures à une température de 30°C, puis on procède à la mesure de la brillance à 60° sur le fond blanc à l'aide d'un brillancemètre de marque BYK GARDNER et de référence microTRI-GLOSS.

10

Cette mesure (comprise entre 0 et 100) est répétée au moins trois fois, et la brillance moyenne est la moyenne des au moins trois mesures effectuées.

15

On obtient les résultats suivants :

	Exemple 17	Exemple 18	Exemple 19
Extrait sec	58,2	54,6	55
Tenue cristallisoir	Supérieure à 1 jour	Supérieure à 1 jour	Supérieure à 1 jour
Brillance moyenne	71,9	81,8	82,5

Ces mascaras présentent une bonne tenue. On constate également la valeur de la brillance de la composition augmente avec le taux de polymère séquencé.

Exemple 20

1) On mesure la brillance moyenne du mascara de l'exemple 13 selon l'art antérieur avec le protocole décrit précédemment.

2) On étale sur une plaque de verre un film de composition de mascara de l'exemple 13 (base coat) de 300 micromètres d'épaisseur.

On laisse sécher 2 heures à température ambiante (25°C)

10 Puis on étale sur le film de composition de l'exemple 13, un film de composition de l'exemple 18 (top coat) de 300 micromètres d'épaisseur.

On laisse sécher l'ensemble 24 heures à température ambiante (25°C).

15 On mesure ensuite la brillance moyenne et la tenue du film final selon les protocoles décrits précédemment.

3) Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

	Exemple 13	Exemple 13 (base coat) + exemple 18 (top coat)
Brillance moyenne	1,7	60,4
Tenue	15'	1 jour

20 L'application du mascara de l'exemple 18 selon l'invention en top coat sur le mascara de l'exemple 13 selon l'art antérieur permet d'obtenir un film de composition présentant une brillance et une tenue bien supérieures à celles du film de mascara de base seul.

25 **Exemples 21 à 24**

Les compositions des exemples 22 à 24 comprenant un polymère séquencé selon l'invention et la composition de l'exemple 21 (comparatif) ne comprenant pas de polymère séquencé ont été préparées.

30

	Exemple 21 (comparatif)	Exemple 22 (selon l'invention)	Exemple 23 (selon l'invention)	Exemple 24 (selon l'invention)

Cire de Candellila	20	20	15	5
Cire d'abeille	-	-	-	-
Cire de Paraffine	-	-	-	-
Cire de Carnauba	-	-	-	-
Polymère séquencé de l'exemple 4	-	5	10	20
Acide stéarique	5,8			
Stéarate de triéthanolamine	2,9			
Oxyde de fer noir	8			
Hydroxyéthylcellulose	0,9			
Gomme arabique	3,4			
Eau, conservateurs	Qsp 100			

Pour chaque composition, on a mesuré l'extrait sec selon la méthode de mesure décrite précédemment dans la description, ainsi que .

La charge in vitro a été mesurée selon la méthode décrite dans les exemples précédents.

5

On obtient les résultats suivants :

	Exemple 21	Exemple 22	Exemple 23	Exemple 24
ES mesuré (%)	38,8	45.25	45.89	45.12
Charge in vitro (mg)	6,73 ± 0,64.	8.98 ± 1.24	8.68 ± 1.30	9.13 ± 1.43
Tenue	55 ^{'''}	1'25"	1'40"	2'18"

Les mascaras selon l'invention comprenant le polymère séquencé particulier présentent un extrait sec supérieur ou égal à 45% et un valeur de charge in vitro élevée tout en étant facile à appliquer.

10

15

Après application sur les cils, le film de composition présente en outre une bonne tenue à l'effritement et au sébum, tout en étant aisément démaquillables avec un démaquillant classique.

Exemple 25

On prépare le mascara suivant

20

Cire de candellila	5 g
Copolymère acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle (80/20) en dispersion aqueuse à 50 % MA (« Daitosol 5000 AD [®] » de DAITO)	10 (M A)
Polymère séquencé de l'exemple 4	10 (M A)
Acide stéarique	5,8
Stéarate de triéthanolamine	2,9
Oxyde de fer noir	8
Hydroxyéthylcellulose	0,9
Gomme arabique	3,4
Eau , conservateurs	Qsp 100

On a mesuré l'extrait sec et la tenue, selon les méthode de mesure décrit précédemment dans la description.

- 5 Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

ES mesuré (%)	45,2
Charge in vitro (mg)	12,5 ± 1,42.
Tenue	2'24"

Ce mascara présente une bonne tenue et un maquillage épaississant des cils.

REVENDICATIONS

1. Composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable et un polymère éthylénique séquencé linéaire fil-
5 mogène, ladite composition présentant une teneur en matières sèches ou extrait sec supérieur ou égal à 45% en poids.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit polymère séquencé est exempt de styrène.
10
3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit polymère séquencé est non élastomère.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le
15 polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.
20
5. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les première séquence deuxième séquence du polymère séquencé sont incompatibles l'une avec l'autre.
- 25 6. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence du polymère séquencé est choisie parmi :
 - a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
 - b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
 - c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, et
30 la deuxième séquence est choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.
7. Composition selon la revendications 5, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C du polymère séquencé est issue en totalité ou en partie
35 de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une températures de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

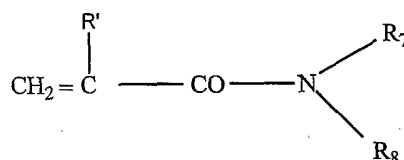
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

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 ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$

10 dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



15 où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle.

- et leurs mélanges.

20 9. Composition selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

25 10. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la séquence ayant une T_g inférieure ou égale à 20°C du polymère séquencé est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

30 11. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- 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 ;
- les méthacrylates de formule $CH_2 = C(CH_3)-COOR_4$,
- 5 R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;
- les esters de vinyle de formule $R_5-CO-O-CH = CH_2$
où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;
- 10 - 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.
12. Composition selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymères correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle.
- 15
13. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C du polymère séquencé est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparés à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.
- 20
14. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.
- 25
15. Composition selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.
- 30
16. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième sé-
- 35

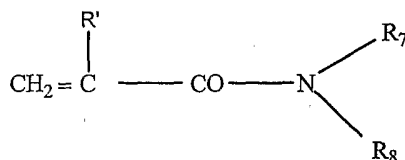
quence, la première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40°C et la deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

17. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence du polymère séquencé est 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.

18. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que la première séquence du polymère séquencé est un copolymère issu de 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.

19. Composition selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- 20 - 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} ,
- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$
25 dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,
- les (méth)acrylamides de formule :



30 où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyle ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle,

- et leurs mélanges.

20. Composition selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

21. Composition selon l'une des revendications 16 à 20, caractérisée en ce que la proportion de la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C du polymère séquencé va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

22. Composition selon l'une des revendications 16 à 21, caractérisée en ce que la deuxième séquence du polymère séquencé est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

23. Composition selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisée en ce que la deuxième séquence du polymère séquencé est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

24. Composition selon la revendication 22 ou 23, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- 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 tertio-butyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;

- 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 ;

- 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.

25. Composition selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe butyle.

26. Composition selon l'une des revendications 16 à 25 caractérisée en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C du polymère séquencé va de 5 à 75% en poids du polymère, mieux de 15 à 50% et encore mieux de 25 à 45%.

27. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, la première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C et la deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

28. Polymère selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C du polymère séquencé est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C.

29. Composition selon la revendication 27 ou 28, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C du polymère séquencé est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C.

30. Composition selon l'une des revendications 27 à 29, caractérisée en ce que la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C du polymère séquencé est issue de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

31. Composition selon l'une des revendications 27 à 30, caractérisée en ce que la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

5

32. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 31, caractérisée en ce que la deuxième séquence du polymère séquencé a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est 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.

10

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 27 à 32, caractérisée en ce que la deuxième séquence du polymère séquencé a une Tg supérieure ou égale à 40°C et est un homopolymère issu de 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.

15

34. Composition selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

20

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

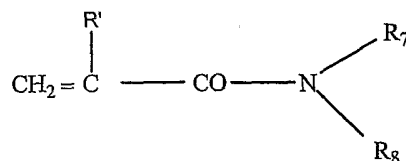
dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

25

- 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 que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :



30

où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle,

- t-butyle, isopropyle, isohexyle, isoctyle, ou isononyle ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle,
- et leurs mélanges.
- 5 35. Composition selon l'une des revendications 32 à 34, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.
- 10 36. Composition selon l'une des revendications 32 à 35, caractérisée en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 10 à 85%, de préférence de 20 à 70% et mieux de 30 à 70% en poids du polymère.
- 15 37. Composition selon l'une des revendications 27 à 31, caractérisée en ce que la deuxième séquence du polymère séquencé a une Tg inférieure ou égale à 20°C et est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.
- 20 38. Composition selon l'une des revendications 27 à 31, caractérisée en ce que la deuxième séquence du polymère séquencé a une Tg inférieure ou égale à 20°C et est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.
- 25 39. Composition selon la revendication 37 ou 38, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :
- les acrylates de formule $CH_2 = CHCOOR_3$,
 R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;
 - 30 - les méthacrylates de formule $CH_2 = C(CH_3)-COOR_4$,
 R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;
 - 35 - les esters de vinyle de formule $R_5-CO-O-CH = CH_2$
où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;

- les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en C₄ à C₁₂;
 - les N-alkyl en C₄ à C₁₂ acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
 - et leurs mélanges.
- 5 40. Composition selon l'une des revendications 37 à 39, caractérisée en ce que les monomères dont les homopolymères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertibutyle.
- 10 41. Composition selon l'une des revendications 37 à 40, caractérisée en ce que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C du polymère séquencé va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.
- 15 42. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la première séquence et/ou la deuxième séquence du polymère séquencé comprend au moins un monomère additionnel.
- 20 43. Composition selon la revendication 42, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.
44. Composition selon la revendication 42 ou 43, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi :
- 25 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$
dans laquelle R₆ 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
- 30 (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,
R₉ représentant un groupe alkyle en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt)
- 35 éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$,
R₁₀ représentant un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R₈ représente un alkyle en C₁ à C₁₂-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R₁₀ représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène
- 5
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire,
- 10 et leurs mélanges.
45. Composition selon l'une des revendications 42 à 44, caractérisée en ce que le ou les monomères additionnels sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.
- 15
46. Composition selon l'une des revendications 42 à 45, caractérisée en ce que le ou les monomères additionnel(s) représente(nt) de 1 à 30% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences du polymère séquencé.
- 20
47. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que chacune des première et deuxième séquence du polymère séquencé comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (meth)acrylique, et éventuellement au moins un monomère choisi parmi l'acide (meth)acrylique et leurs mélanges.
- 25
48. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que chacune des première et deuxième séquence du polymère séquencé est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges.
- 30
49. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'écart entre les températures de transition vitreuse (Tg) des première et deuxième séquences du polymère séquencé est supérieur à 10°C, mieux, supérieur à 20°C, de préférence supérieure à 30°C et mieux supérieure à 40°C.
- 35
50. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la séquence intermédiaire du polymère séquencé a une température de transition vitreuse

comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

51. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a un indice de polydispersité I supérieur à 2, mieux supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieur ou égal à 2,8.
52. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a un indice de polydispersité compris entre 2,8 et 6.
53. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a une masse moyenne en poids (Mw) inférieure ou égale à 300 000.
54. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a une masse moyenne en poids (Mw) allant de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.
55. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a une masse moyenne en nombre (Mn) inférieure ou égale à 70 000.
56. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé a une masse moyenne en poids (Mn) allant de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.
57. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé n'est pas soluble à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone, sans modification de pH, à température ambiante (25°C).
58. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère séquencé est présente en une teneur allant en matières sèches (ou matière active) allant de 5 à 55% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 6 à 45% et mieux allant de 8 à 40% en poids.
59. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile volatile.

60. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile volatile est choisies parmi les huiles hydrocarbonées, les huiles siliconées, ou leurs mélanges.
- 5
61. Composition selon la revendication 59 ou 60, caractérisée par le fait que l'huile volatile est présente en une teneur allant de 0,5 % à 95 % en poids, de préférence de 1 à 65% en poids et mieux de 5 à 40% en poids .
- 10
62. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile non volatile.
63. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile non volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, de préférence de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0,1 % à 10 % en poids.
- 15
64. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu liquide organique représente de 10 à 95% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 20 à 90%, et mieux de 30 à 80% en poids.
- 20
65. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une phase aqueuse formée d'eau ou d'un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau.
- 25
66. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la phase aqueuse est présente en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 3 % à 80 % en poids, et préférentiellement allant de 5 % à 60 % en poids.
- 30
67. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une cire.
68. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la teneur totale en cire de la composition va de 1 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier de 5 à 30 %, plus particulièrement de 10 à 30 %.
- 35

69. Composition selon l'une des revendications 1 à 66, caractérisée en ce qu'elle est exempte de cire.
70. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un polymère filmogène additionnel.
71. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un polymère filmogène additionne sous forme d'une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène.
72. Composition selon la revendication 70 ou 71, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est présent en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 40 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 30 % en poids.
73. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un tensioactif.
74. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'il comprend un additif choisi parmi les matières colorantes, les antioxydants, les charges, les corps gras pâteux, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les vitamines, les agents de coalescence, les plastifiants, et leurs mélanges.
75. Composition selon l'une des revendications 1 à 74, caractérisée par le fait qu'elle est un mascara.
76. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle a une teneur en matières sèches supérieure ou égale à 40%, mieux, supérieure à 45% de préférence supérieure à 46%, mieux supérieure ou égale à 47%, encore mieux, supérieure à 48%, de préférence encore, supérieure ou égale à 50%, pouvant aller jusqu'à 70%.
77. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres kératiniques comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'un composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 76.

78. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour obtenir un maquillage des fibres kératiniques, en particulier des cils, chargeant, et/ou de bonne tenue .
- 5 79. Utilisation d'un polymère séquencé exempt de styrène dans une composition de revêtement des fibres kératiniques, pour obtenir une composition qui s'applique facilement sur les fibres kératiniques et/ou conduisant à un maquillage chargeant, et/ou de bonne tenue sur lesdites fibres kératiniques.
- 10 80. Ensemble cosmétique comprenant :
- i) i) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
 - ii) ii) une composition de revêtement des fibres kératiniques disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'une quelconque
- 15 des revendications 1 à 75.
81. Ensemble cosmétique selon la revendication 80, caractérisé en ce que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau thermoplastique.
- 20 82. Ensemble cosmétique selon la revendication 80 caractérisé en ce que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal.
83. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 80 à 82 caractérisé en ce que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est vissé sur le récipient.
- 25
84. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 80 à 82 caractérisé en ce que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est couplé au récipient autrement que par vissage, notamment par encliquetage.
- 30
85. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 80 à 84 caractérisé en ce qu'il comporte un applicateur sous forme d'une brosse torsadée comportant une pluralité de poils emprisonnés dans une âme torsadée.
- 35 86. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 80 à 84 caractérisé en ce que l'applicateur est différent d'une brosse torsadée.