

(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
1 juillet 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/055074 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08F 265/04

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003711

(22) Date de dépôt international :
12 décembre 2003 (12.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/15738 12 décembre 2002 (12.12.2002) FR
02/15739 12 décembre 2002 (12.12.2002) FR
02/15737 12 décembre 2002 (12.12.2002) FR

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

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : BLIN, Xavier
[FR/FR]; 24, rue de Staël, F-75015 Paris (FR).

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

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BW, 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.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, 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).

Publiée :

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

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

(54) Title: LONG-LASTING LIPSTICK COMPRISING A DISPERSION OF A GRAFTED ETHYLENE POLYMER

(54) Titre : ROUGE A LEVRES LONGUE TENUE COMPRENANT UNE DISPERSION D'UN POLYMERE ETHYLENIQUE GREFFE

(57) Abstract: The invention relates to a lip care and/or make-up composition comprising a dispersion of particles of a grafted ethylene polymer in a liquid fatty phase. Said polymer is such that, when a sufficient quantity thereof is dispersed in the composition, the latter can form a deposit having a performance index which is greater than or equal to 80 %.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition de maquillage et/ou de soin des lèvres comprenant une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide, ledit polymère étant tel, que lorsqu'il est dispersé en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un indice de tenue supérieur ou égal à 80 %.



WO 2004/055074 A2

Rouge à lèvres longue tenue comprenant une dispersion d'un polymère éthylénique greffé

5 La présente invention a pour objet une composition cosmétique de maquillage et/ou de soin des lèvres comprenant une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide.

10 Les compositions de rouge à lèvres sont couramment employées pour apporter une couleur esthétique aux lèvres. Ces produits de maquillage contiennent généralement des phases grasses telles que des cires et des huiles, des pigments et/ou charges et éventuellement des additifs comme des actifs cosmétiques ou dermatologiques.

15 Ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur les lèvres, peuvent être altérées lors du contact avec des liquides, notamment de l'eau, des boissons ou des huiles comme les huiles alimentaires consommées par exemple lors d'un repas ou bien encore avec la salive.

20 On recherche donc des compositions de maquillage ou de soin pour les lèvres formant un dépôt présentant une bonne tenue au contact des liquides mis en contact avec le maquillage, notamment au cours d'un repas.

25 La présente invention a pour but de fournir une nouvelle voie de formulation d'un produit cosmétique de maquillage ou de soin des lèvres qui permette d'obtenir de bonnes propriétés de tenue du dépôt.

30 Les inventeurs ont découvert qu'il est possible d'obtenir une telle composition en utilisant une dispersion d'un polymère éthylénique greffé telle que décrite ci-après. La composition permet d'obtenir un dépôt sur les lèvres présentant de bonnes propriétés de tenue, en particulier de tenue après un contact avec de l'eau ou avec une huile alimentaire.

35 De façon plus précise, la présente invention a donc pour objet une composition cosmétique de maquillage et/ou de soin des lèvres comprenant une dispersion de particules, de préférence solides, d'un polymère éthylénique greffé tel que décrit ci après, la composition étant notamment telle que définie ci-après.

40 Avantagement, le polymère est tel, que lorsqu'il est dispersé en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un indice de tenue supérieur ou égal à 80 %.

45 L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des lèvres comprenant l'application sur les lèvres d'une composition telle que définie précédemment.

50 L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour obtenir un dépôt sur les lèvres ayant une bonne tenue, notamment une bonne tenue après un contact avec de l'eau ou avec une huile alimentaire.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un polymère éthylénique greffé tel que défini précédemment, dans une composition de maquillage ou de soin des lèvres comprenant une phase grasse liquide cosmétiquement acceptable, pour obtenir un maquillage des lèvres ayant une bonne tenue, notamment une bonne tenue après un contact avec de l'eau ou avec une huile alimentaire.

La composition selon l'invention est apte à former avantageusement un dépôt ayant un indice de tenue supérieur ou égal à 80 %, de préférence supérieur ou égal à 85 %, de préférence supérieur ou égal à 90 %, de préférence supérieur ou égal à 95 %. Le polymère éthylénique greffé est avantageusement choisi de telle sorte que, lorsqu'il est dispersé en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt aux propriétés de tenue décrites précédemment.

L'indice de tenue du dépôt obtenue avec la composition selon l'invention peut être déterminé selon le protocole de mesure décrit ci-après.

On prépare un support (rectangle de 40 mm X 70 mm) constitué d'un revêtement acrylique (adhésif acrylique hypoallergénique sur film polyéthylène vendu sous la dénomination BLENDERME ref FH5000-55113 par la société 3M Santé) collé sur une couche de mousse de polyéthylène adhésif sur la face opposée à celle sur laquelle est fixé le sparadrap (couche de mousse vendue sous la dénomination RE40X70EP3 de la société JOINT TECHNIQUE LYONNAIS IND).

On mesure à l'aide d'un colorimètre MINOLTA CR 300 la couleur $L^*a^*b^*_0$ du support côté face revêtement acrylique.

On préchauffe le support ainsi préparé sur une plaque chauffante maintenue à la température de 40 °C pour que la surface du support soit maintenue à une température de 33 °C ± 1 °C.

Tout en laissant le support sur la plaque chauffante, on applique la composition sur toute la surface non adhésive du support (c'est-à-dire sur la surface du revêtement acrylique) en l'étalant à l'aide d'un pinceau pour obtenir un dépôt de la composition d'environ 15 µm puis on laisse sécher pendant 10 minutes.

Après séchage, on mesure la couleur $L^*a^*b^*$ du film ainsi obtenu.

On détermine alors la différence de couleur $\Delta E1$ entre la couleur du film par rapport à la couleur du support nu par la relation suivante.

$$\Delta E1 = \sqrt{(L^* - L^*_0)^2 + (a^* - a^*_0)^2 + (b^* - b^*_0)^2}$$

Le support est ensuite collé par sa face adhésive (face adhésive de la couche de mousse) sur une enclume d'un diamètre de 20 mm et munie d'un pas de vis. Une éprouvette de l'ensemble support/dépôt est ensuite découpée à l'aide d'un emporte-pièce d'un diamètre de 18 mm. L'enclume est ensuite vissée sur une

presse (STATIF MANUEL IMADA SV-2 de la société SOMECO) équipée d'un dynamomètre (IMADA DPS-20 de la société SOMECO).

5 Sur un papier blanc pour photocopieuse de grammage 80g/m², on dessine une bande de 33 mm de largeur et 29,7 cm de longueur, on trace un premier trait à 2 cm du bord de la feuille, puis un deuxième trait à 5 cm du bord de la feuille, les premier et deuxième traits délimitant ainsi une case sur la bande ; puis on dispose une première marque et une deuxième marque situées dans la bande respectivement aux repères 8 cm et 16 cm du deuxième trait. On place sur la
10 première marque 20 µl d'eau et sur la deuxième marque 10 µl d'huile de tournesol raffinée (vendue par la société LESIEUR).

Le papier blanc est placé sur le socle de la presse puis on presse l'éprouvette placée sur la case de la bande de papier à une pression d'environ 300 g/cm²
15 exercée pendant 30 secondes. Puis on relève la presse et on place à nouveau l'éprouvette juste après le deuxième trait (donc à côté de la case), on effectue à nouveau une pression d'environ 300 g/cm² et on déplace, de manière rectiligne dès le contact effectué, le papier avec une vitesse de 1 cm/s, sur toute la longueur de la bande de telle sorte que l'éprouvette traverse les dépôts d'eau et d'huile.
20

Après retrait de l'éprouvette, une partie du dépôt a transféré sur le papier. On mesure alors la couleur L*, a*, b* du dépôt resté sur l'éprouvette.

On détermine alors la différence de couleur ΔE2 entre la couleur du dépôt resté sur l'éprouvette par rapport à la couleur du support nu par la relation suivante.
25

$$\Delta E2 = \sqrt{(L^* - L_o^*)^2 + (a^* - a_o^*)^2 + (b^* - b_o^*)^2}$$

L'indice de tenue de la composition, exprimée en pourcentage, est égale au rapport :
30

$$100 \times \Delta E2 / \Delta E1$$

La mesure est effectuée sur 6 supports à la suite et la valeur de transfert correspond à la moyenne des 6 mesures obtenues avec les 6 supports.
35

La composition selon l'invention comprend une dispersion, dans une phase grasse liquide, de particules, de préférence solides, d'un polymère éthylénique greffé.

Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.
40

La dispersion de polymère éthylénique greffé est notamment exempte de polymère stabilisant distinct dudit polymère greffé, tels que ceux décrits dans EP749747, et les particules de polymère éthylénique greffé ne sont donc pas stabilisées en surface par de tels polymères stabilisants additionnels. Le polymère greffé est donc dispersé dans la phase grasse liquide en l'absence de stabilisant additionnel en surface des particules. Le polymère éthylénique greffé est à l'état
45

de dispersion dans la phase grasse liquide sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un agent stabilisant des particules de polymère.

5 Par polymère greffé, on entend un polymère ayant un squelette comprenant au moins une chaîne latérale pendante ou située en bout de chaîne, et de préférence pendante.

10 Avantageusement, le polymère éthylénique greffé comprend un squelette éthylénique insoluble dans ladite phase grasse liquide, et des chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette et solubles dans ladite phase grasse.

15 Le polymère éthylénique greffé est notamment un polymère non réticulé. En particulier, le polymère est obtenu par polymérisation de monomères comprenant un seul groupement polymérisable.

20 De préférence, le polymère éthylénique greffé est un polymère filmogène. 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, notamment au toucher et/ou à l'œil nu, et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère éthylénique greffé est un polymère acrylique greffé.

25 Le polymère éthylénique greffé est notamment susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans un milieu organique de polymérisation :
- d'au moins un monomère éthylénique, en particulier d'au moins un monomère acrylique et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et
30 - d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former les chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la proportion du macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20 % en poids du polymère.

35 Le milieu dans lequel est fourni le polymère greffé en vue de sa formulation, appelé milieu organique liquide de dispersion, peut être identique au milieu de polymérisation.

40 Toutefois, le milieu de polymérisation peut être substitué en tout ou partie par un autre milieu organique liquide. Cet autre milieu organique liquide peut être ajouté, après polymérisation, au milieu de polymérisation. Ce dernier est ensuite évaporé en tout ou partie.

45 La phase grasse liquide de la composition cosmétique peut contenir le milieu organique de polymérisation.

50 La phase grasse liquide peut contenir des composés liquides organiques autres que ceux présents dans le milieu de dispersion. Ces autres composés sont choisis de manière à ce que le polymère greffé reste à l'état de dispersion dans la phase grasse liquide.

Le milieu liquide organique de dispersion est présent dans la phase grasse liquide de la composition selon l'invention du fait de l'introduction dans la composition de la dispersion de polymère greffé obtenue.

5 La phase grasse liquide :

La phase grasse liquide comprend, de préférence majoritairement un ou plusieurs composés organiques liquides (ou huiles) tels que définis ci-après.

10 En particulier, la phase grasse liquide est une phase organique liquide non aqueuse et non miscible à l'eau à la température ambiante (25 °C).

On entend par "composé organique liquide" un composé non aqueux qui est à l'état liquide à la température ambiante (25 °C) et qui s'écoule donc de son propre poids.

15

On entend par "composé siliconé" un composé contenant au moins un atome de silicium.

La composition selon l'invention contient avantageusement une huile volatile telle que décrite ci-après.

20

Par huile volatile, on entend une huile susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres en moins d'une heure, ayant notamment une pression de vapeur, à température ambiante et pression atmosphérique allant de 10^{-3} à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa).

25

L'huile volatile peut être siliconée ou non siliconée. Elle peut être notamment choisie parmi l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthyl-hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et leurs mélanges.

30

L'huile volatile est avantageusement présente en une teneur allant de 1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 35 % en poids.

La phase grasse liquide peut contenir une huile non volatile telle que décrite ci-après. L'huile non volatile est avantageusement présente en une teneur allant de 1 % à 80 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 60 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 50 % en poids.

35

40 Parmi les composés organiques liquides ou huiles pouvant être présents dans la phase grasse liquide, on peut citer les composés organiques liquides, notamment non siliconés ou siliconés, ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, de préférence inférieur ou égal à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$. Lorsque les composés organiques liquides sont choisis parmi les monoalcools leur paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen peut être supérieur à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$ tout en restant inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$.

45

Le paramètre de solubilité global δ selon l'espace de solubilité de Hansen est défini dans l'article « Solubility parameter values » de Eric A.Grulke de l'ouvrage

50

« Polymer Handbook », 3^{ème} édition, Chapitre VII, p.519-559 par la relation :

$$\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$$

dans laquelle

- 5 - δ_D caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires,
- δ_P caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents, et
- δ_H caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.).

10 La définition des solvants dans l'espace de solubilité selon Hansen est décrite dans l'article de C.M.Hansen « The three dimensional solubility parameters » J.Paint Technol. 39, 105 (1967).

15 Parmi les composés liquides organiques, notamment non siliconés ou siliconés, ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (Mpa)^{1/2}, on peut citer des corps gras liquides, notamment des huiles, qui peuvent être choisis parmi les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées, fluorées, siliconées, éventuellement ramifiées, seules ou en mélange.

20 Parmi ces huiles, on peut citer les huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza, ou les esters dérivés d'acides ou d'alcools à longue chaîne (c'est-à-dire ayant de 6 à 20 atomes de carbone), notamment les esters de formule RCOOR' dans laquelle R représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone, tels que les palmitates, 25 les adipates et les benzoates, notamment l'adipate de diisopropyle.

30 On peut également citer les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques éventuellement volatils et notamment des huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné, l'isododécane, ou encore les 'ISOPARS', les isoparaffines volatiles. On peut citer également les esters, les éthers, les cétones.

35 On peut encore citer les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines, et les huiles siliconées volatiles, notamment cycliques.

En particulier, on peut citer les huiles de silicone, éventuellement ramifiées, volatiles et/ou non volatiles.

40 Comme huile siliconée volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

En particulier, on peut citer l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane et leurs mélanges.

45 Comme huile siliconée non volatile, on peut citer les polydialkylsiloxanes non volatils, tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alkoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, les diphényl 50

- diméthicones, les diphenyl méthyldiphenyl trisiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées ; les polysiloxanes à groupement hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogènes sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges.
- 5
- 10 On peut citer, en particulier, comme composés organiques liquides non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (Mpa)^{1/2} :
- les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone;
 - 15 - les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone ; et
 - les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone.
- 20 Parmi les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}, on peut citer les monoalcools liquides gras aliphatiques ayant de 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution. Comme monoalcools selon l'invention, on peut citer l'alcool oléique, l'octyldodécanol, le
- 25 décanol et l'alcool linoléique.

Milieu non siliconé

- Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide peut être une phase grasse liquide non siliconée.
- 30 On entend par "phase grasse liquide non siliconée" une phase grasse comprenant un ou plusieurs composés organiques liquides ou huiles non siliconé(e)s, tels que ceux cités précédemment, lesdits composés non siliconés étant présents majoritairement dans la phase grasse liquide, c'est-à-dire à au moins 50 % en poids, notamment de 50 à 100 % en poids, de préférence de 60 % à 100 % en poids (par exemple de 60 à 99 % en poids), ou encore de 65 % à 100 % en poids (par exemple de 65 à 95 % en poids), par rapport au poids total de la phase grasse liquide.
- 35
- 40 Les composés organiques liquides non siliconés peuvent être notamment choisis parmi: les composés organiques liquides non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2}. Lorsque les composés organiques liquides sont choisis parmi les monoalcools leur paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen peut être supérieur à 17
- 45 (MPa)^{1/2} tout en restant inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}.

Ladite phase grasse liquide non siliconée peut donc éventuellement comprendre des composés organiques liquide ou huiles siliconé(e)s, tels que ceux cités précédemment, qui peuvent être présents en une quantité inférieure à 50 % en

poids, notamment allant de 0,1 à 40 % en poids, voire allant de 1 à 35 % en poids, ou encore allant de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

5 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de composés organiques liquides ou huiles siliconé(e)s.

10 Lorsque la phase grasse liquide est une phase grasse liquide non siliconée, les macromonères présents dans le polymère greffé sont avantageusement des macromonomères carbonés tels que décrits ci-après.

En particulier, lorsque la phase grasse liquide est une phase grasse liquide non siliconée, le polymère greffé présent dans la composition est avantageusement un polymère greffé non siliconé.

15 Par polymère greffé non siliconé, on entend un polymère greffé contenant majoritairement un macromonomère carboné et contenant éventuellement au plus 7 % en poids, de préférence au plus 5 % en poids, voire est exempt, de macromonomère siliconé.

20 *Milieu siliconé*

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide peut être une phase grasse liquide siliconée.

25 On entend par "phase grasse liquide siliconée" une phase grasse comprenant un ou plusieurs composés organiques liquides siliconés ou huiles siliconées tels que ceux décrits précédemment, lesdits composés siliconés étant présents majoritairement dans la phase grasse liquide, c'est-à-dire à au moins 50 % en poids, notamment de 50 à 100 % en poids, de préférence de 60 % à 100 % en poids (par exemple de 60 à 99 % en poids), ou encore de 65 % à 100 % en poids (par exemple de 65 à 95 % en poids), par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

35 Les composés organiques liquides siliconés peuvent être notamment choisis parmi les composés organiques liquides siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2}.

40 Ladite phase grasse liquide siliconée peut donc éventuellement comprendre des composés organiques liquides ou huiles non siliconé(e)s, tels que décrits précédemment, qui peuvent être présents en une quantité inférieure à 50 % en poids, notamment allant de 0,1 à 40 % en poids, voire allant de 1 à 35 % en poids, ou encore allant de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

45 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, la phase grasse liquide siliconée ne contient pas de composés organiques liquides non siliconés.

Lorsque la phase grasse liquide est une phase grasse liquide siliconée, les macromonères présents dans le polymère greffé sont avantageusement des

macromonomères siliconés tels que décrits ci-après.

5 En particulier, lorsque la phase grasse liquide est une phase grasse liquide siliconée, le polymère greffé présent dans la composition est avantageusement un polymère greffé siliconé.

10 Par polymère greffé siliconé, on entend un polymère greffé contenant majoritairement un macromonomère siliconé et contenant éventuellement au plus 7 % en poids, de préférence au plus 5 % en poids, voire est exempt, de macromonomère carboné.

Le polymère greffé

15 Le choix des monomères constituant le squelette du polymère, des macromonomères, le poids moléculaire du polymère, la proportion des monomères et des macromonomères peut être fait en fonction du milieu organique liquide de dispersion de manière à obtenir avantageusement une dispersion de particules de polymères greffés en particulier une dispersion stable, ce choix pouvant être effectué par l'homme du métier.

20 Par "dispersion stable", on entend une dispersion qui n'est pas susceptible de former de dépôt solide ou de déphasage liquide/solide notamment après une centrifugation, par exemple, à 4000 tours/minute pendant 15 minutes.

25 Le polymère éthylénique greffé formant les particules en dispersion comprend donc un squelette insoluble dans ladite phase grasse et une partie soluble dans ladite phase grasse.

Le polymère éthylénique greffé peut être un polymère statistique.

30 Selon l'invention, on entend par "polymère éthylénique greffé" un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire :
- d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s),
- avec un ou plusieurs macromonomères(s), dans un milieu organique de polymérisation.

35 Selon l'invention, on entend par "polymère acrylique greffé" un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire :
- d'au moins un monomère acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, et
40 - d'au moins un macromonomères, dans un milieu organique de polymérisation.

45 -Avantageusement, les monomères acryliques représentent de 50 à 100 % en poids, de préférence de 55 à 100 % en poids (notamment de 55 à 95 % en poids), préférentiellement de 60 à 100 % en poids (notamment de 60 à 90 % en poids) du mélange monomères acryliques + monomères vinyliques non acryliques éventuels.

De préférence, les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères dont l'homopolymère est insoluble dans le milieu de dispersion considéré, c'est-à-dire

que l'homopolymère est sous forme solide (ou non dissous) à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante (20°C) dans ledit milieu de dispersion.

5 Macromonomères :

10 Selon l'invention, on entend par "macromonomères ayant un groupe terminal polymérisable" tout polymère comportant sur une seule de ses extrémités un groupe terminal polymérisable apte à réagir lors de la réaction de polymérisation avec les monomères acryliques et éventuellement les monomères vinyliques non acryliques additionnels constituant le squelette. Le macromonomère permet de former les chaînes latérales du polymère acrylique greffé. Le groupe polymérisable du macromonomère peut être avantageusement un groupe à insaturation éthylénique susceptible de se polymériser par voie radicalaire avec
15 les monomères constituant le squelette.

20 Par "macromonomère carboné" on entend un macromonomère non siliconé, et notamment un macromonomère oligomère obtenu par polymérisation de monomère(s) non siliconé(s) à insaturation éthylénique, et principalement par polymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques non acryliques.

Par "macromonomère siliconé" on entend un macromonomère organopolysiloxane, et en particulier un macromonomère polydiméthylsiloxane.

25 De préférence, le macromonomère est choisi parmi les macromonomères dont l'homopolymère est soluble dans le milieu de dispersion considéré, c'est-à-dire complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 5 % en poids et à température ambiante dans ledit milieu de dispersion.

30 Ainsi, le polymère acrylique greffé comprend un squelette (ou chaîne principale) constitué par un enchaînement de motifs acryliques résultant de la polymérisation notamment d'un ou plusieurs monomères acryliques et des chaînes latérales (ou greffons) issus de la réaction des macromonomères, lesdites chaînes latérales étant liées de manière covalente à ladite chaîne principale.

35 Le squelette (ou chaîne principale) est insoluble dans le milieu de dispersion considéré alors que les chaînes latérales (ou greffons) sont solubles dans ledit milieu de dispersion.

Les monomères :

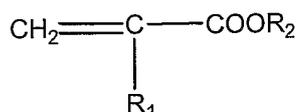
40

Par "monomère acrylique", on entend dans la présente demande des monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, les esters de l'acide (méth)acrylique (appelés également les (méth)acrylates), les amides de l'acide (méthacrylique) (appelés également les (méth)acrylamides).

45

Comme monomère acrylique susceptible d'être employé pour former le squelette insoluble du polymère, on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants, ainsi que leurs sels :

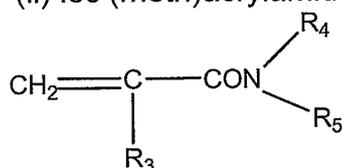
50 -(i) les (méth)acrylates de formule :



dans laquelle :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- 5 - R₂ représente un groupe choisi parmi :
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S; et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec
 - 10 R' et R" identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄; et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe polyoxyalkylène, en particulier avec alkylène en C₂-C₄, notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de
 - 15 5 à 30 motifs oxyalkylène;
 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I);
- 20 A titre d'exemples de R₂, on peut citer le groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, méthoxy-polyoxyéthylène 350 OE , trifluoroéthyle, 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

- 25 -(ii) les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle :

- R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un
- 30 groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R" identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄;ou
- R₄ représente un atome d'hydrogène et R₅ représente un groupe 1,1-diméthyl-3-
- 35 oxobutyle.
- A titre d'exemples de groupes alkyles pouvant constituer R₄ et R₅, on peut citer n-butyle, t-butyle, n-propyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.
- 40 -(iii) les monomères (méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique.

Parmi ces monomères acryliques, on peut tout particulièrement citer les

(méth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isobutyle; les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle; le diméthylaminopropylméthacrylamide; l'acide méthacrylique; et leurs sels; et leurs mélanges.

De préférence, les monomères acryliques sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de méthoxyéthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et leurs mélanges.

Selon un mode de mise en œuvre, le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s) et d'un un ou plusieurs monomère(s) additionnel(s) vinylique(s) non acrylique(s), et dudit macromonomère.

Parmi les monomères additionnels vinyliques non acryliques, on peut citer :

- les esters vinylique de formule : $R_6\text{-COO-CH=CH}_2$ dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphthalénique ;
- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, et leurs sels ;
- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tels que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
- et leurs mélanges.

Le monomère acrylique représente de préférence de 50 à 100 % en poids, de préférence de 60 à 100 % en poids, préférentiellement de 70 à 100 % en poids du mélange de monomère acrylique et de monomère vinylique non acrylique éventuel.

Avantageusement, les monomères acryliques présents dans le polymère greffé comprennent au moins l'acide (méth)acrylique et au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides décrits précédemment aux points (i) et (ii). De préférence, les monomères acryliques comprennent au moins l'acide (méth)acrylique et au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en $C_1\text{-}C_3$. L'acide (méth)acrylique peut être présent en une teneur d'au moins 5 % en poids, par rapport au poids total du polymère (notamment allant de 5 % à 80 % en poids), de préférence d'au moins 10 % en poids (notamment allant de 10 % en poids à 70 % en poids), préférentiellement d'au moins 15 % en poids (notamment allant 15 % à 60 % en poids).

Parmi les sels, on peut citer ceux obtenus par neutralisation des groupements acides à l'aide de base inorganiques telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde

de potassium, l'hydroxyde d'ammonium ou de bases organiques de type alkanols amines comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la 2-méthyl-2-amino-1-propanol.

5 On peut également citer les sels formés par neutralisation des motifs amine tertiaire, par exemple à l'aide d'acide minéral ou organique. Parmi les acides minéraux, on peut citer l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique. Parmi les acides organiques, on peut citer les acides comportant un ou plusieurs groupes carboxyliques, sulfoniques, ou phosphoniques. Il peut s'agir d'acides aliphatiques
10 linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyles. On peut notamment citer l'acide acétique ou l'acide propionique, l'acide téréphtalique, ainsi que l'acide citrique et l'acide tartrique.

15 Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère acrylique greffé ne contient pas de monomères vinyliques non acryliques additionnels tels que décrits précédemment. Dans ce mode de réalisation, le squelette insoluble du polymère éthylénique greffé est formé uniquement de monomères acryliques tels que
20 décrits précédemment.

Il est entendu que ces monomères acryliques non polymérisés peuvent être solubles dans le milieu de dispersion considéré, mais le polymère formé avec ces monomères est insoluble dans le milieu de dispersion.

25 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère éthylénique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans un milieu organique de polymérisation :

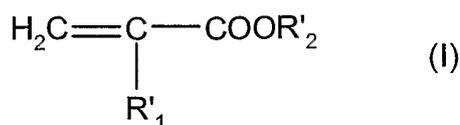
- 30 - d'un monomère acrylique principal choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃, seul ou en mélange, et éventuellement d'un ou plusieurs monomères acryliques additionnels choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et les (méth)acrylates d'alkyle de formule (I) définie ci-après, et leurs sels, pour former ledit squelette insoluble ; et
35 - et d'au moins un macromonomère siliconé comportant un groupe terminal polymérisable, tel que défini précédemment.

Comme monomère acrylique principal, on peut utiliser l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de n-propyle, le méthacrylate de n-propyle, l'acrylate d'iso-propyle et le méthacrylate
40 d'iso-propyle, et leurs mélanges.

On préfère tout particulièrement l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle.

Les monomères acryliques additionnels peuvent être choisis parmi :

- 45 - l'acide (méth)acrylique et ses sels,
- les (méth)acrylates de formule (I) et leurs sels :



dans laquelle :

- R'₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- 5 • R'₂ représente
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou comportant un ou plusieurs substituants choisis parmi
 - 10 -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R" identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₃ ;
 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou pouvant comporter un ou plusieurs
 - 15 substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;
 - et leurs mélanges.

20 A titre d'exemples de R'₂, on peut citer le groupe méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, trifluoroéthyle; 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

25 Parmi ces monomères acryliques additionnels, on peut tout particulièrement citer l'acide (méth)acrylique, les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, leurs sels, et leurs mélanges.

30 On préfère tout particulièrement l'acide acrylique ou l'acide méthylacrylique.

35 Les macromonomères comportent à une des extrémités de la chaîne un groupe terminal polymérisable apte à réagir au cours de la polymérisation avec les monomères acryliques et éventuellement les monomères vinyliques additionnels, pour former les chaînes latérales du polymère éthylénique greffé. Ledit groupe terminal polymérisable peut être en particulier un groupe vinyle ou (méth)acrylate (ou (méth)acryloyloxy), et de préférence un groupe (méth)acrylate.

40 Les macromonomères sont choisis préférentiellement parmi les macromonomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 25°C, notamment allant de - 100°C à 25°C, de préférence allant de - 80°C à 0°C.

45 Les macromonomères ont une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200, de préférence supérieure ou égale à 300, préférentiellement supérieure ou égale à 500, et plus préférentiellement supérieure à 600. De préférence, les macromonomères ont une masse moléculaire moyenne en

poids (Mw) allant de 300 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10000, et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.

5 Dans la présente demande, les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) sont déterminées par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

10 Comme macromonomères carbonés, on peut en particulier citer :

- (i) les homopolymères et les copolymères d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22, présentant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate parmi lesquels on peut citer en particulier : les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité

15 mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) ou de poly(méthacrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) ou de poly (méthacrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate.

De tels macromonomères sont notamment décrits dans les brevets EP895467 et

20 EP96459 et dans l'article Gillman K.F., Polymer Letters, Vol 5, page 477-481 (1967).

On peut en particulier citer les macromonomères à base de poly(acrylate d'éthyl-2-hexyle) ou de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate.

25

- (ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique, en particulier ayant un groupement terminal (méth)acrylate. Comme exemple de telles polyoléfines, on peut citer en particulier les macromonomères suivants, étant entendu qu'ils ont un groupe terminal (méth)acrylate : les macromonomères de

30 polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène ; les macromonomères de polybutadiène; les macromonomères de polyisoprène ; les macromonomères de polybutadiène; les macromonomères de

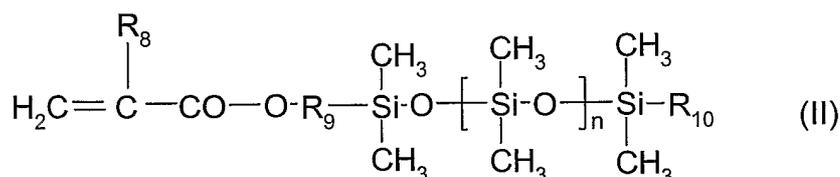
35 poly(éthylène/butylène)-polyisoprène ;

De tels macromonomères sont en particulier décrits dans US5625005 qui mentionne des macromonomères éthylène/butylène et éthylène/propylène à groupement terminal réactif (méth)acrylate.

40 On peut en particulier citer le méthacrylate de poly(éthylène/butylène), tel que celui commercialisé sous la dénomination Kraton Liquid L-1253 par Kraton Polymers.

Comme macromonomères siliconés, on peut en particulier citer les

45 polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate, et notamment ceux de formule (II) suivante :



dans laquelle R₈ désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ; R₉ désigne un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et contient éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ; R₁₀ désigne un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ; n désigne un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

- 10 Comme macromonomères siliconés, on peut utiliser les monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes tels que ceux commercialisés sous la dénomination PS560-K6 par la société United Chemical Technologies Inc. (UCT) ou sous la dénomination MCR-M17 par la société Gelest Inc.
- 15 De préférence, le macromonomère polymérisé (constituant les chaînes latérales du polymère greffé) représente de 0,05 à 20% en poids du poids total du polymère, de préférence 0,1 à 15 % en poids, préférentiellement de 0,2 à 10 % en poids, et plus préférentiellement de 0,3 à 8 % en poids.
- 20 Comme polymère éthylénique greffé particulièrement préféré dispersé dans une phase grasse liquide non siliconée, on peut utiliser ceux obtenus par polymérisation :
- de l'acrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans un solvant choisi parmi l'isododécane, l'isononanoate d'isononyle, l'octyldodécanol, le malate de diisostéaryle, un benzoate d'alkyl C₁₂-C₁₅ (tel que Finsolv TN) ;
 - de l'acrylate de méthoxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane ;
 - des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane ;
 - des monomères acrylate de méthyle / acide acrylique et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane ;
 - des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de diméthylaminoéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane ;
 - des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane.

45 Comme polymère acrylique greffé particulièrement préféré dispersé dans une phase grasse liquide siliconée, on peut utiliser ceux obtenus par polymérisation :

- de l'acrylate de méthyle et du macromonomère

monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 800 à 6000, en particulier dans le décaméthylcyclopentasiloxane ou le phényltriméthicone ;

- 5 - de l'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 800 à 6000, en particulier dans le décaméthylcyclopentasiloxane ou le phényltriméthicone.

- 10 De préférence, le polymère greffé a une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 10 000 et 300 000, notamment entre 20 000 et 200 000, mieux encore entre 25 000 et 150 000.

- 15 Grâce aux caractéristiques susmentionnées, dans un milieu organique de dispersion donné, les polymères ont la capacité de se replier sur eux-mêmes, formant ainsi des particules de forme sensiblement sphérique, avec sur le pourtour de ces particules les chaînes latérales déployées, qui assurent la stabilité de ces particules. De telles particules résultant des caractéristiques du polymère greffé ont la particularité de ne pas s'agglomérer dans ledit milieu et donc de s'autostabiliser et de former une dispersion de particules de polymère
20 particulièrement stable.

En particulier, les polymères éthyléniques greffés de la dispersion peuvent former des particules nanométriques, de taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence de 20 à 200 nm.

- 25 Du fait de cette taille très faible, les particules de polymère greffé en dispersion sont particulièrement stables et donc peu susceptibles de former des agglomérats. La dispersion de polymère greffé peut donc être une dispersion stable et ne forme pas de sédiments, lorsqu'elle est placée pendant une durée prolongée (par exemple 24 heures) à température ambiante (25 °C).

- 30 De préférence, la dispersion de particules de polymère greffé présente un taux de matière sèche (ou extrait sec) en polymère pouvant aller de 40 % à 70 % en poids de matière sèche, notamment allant de 45 % à 65 % en poids.

- 35 On peut préparer la dispersion de particules de polymère greffé par un procédé comprenant une étape de copolymérisation radicalaire, dans un milieu organique de polymérisation, d'un ou plusieurs monomères acryliques tels que définis précédemment avec un ou plusieurs macromonomères tels que définis précédemment.

- 40 Comme indiqué précédemment, le milieu organique liquide de dispersion peut être identique ou différent du milieu de polymérisation.

- 45 D'une manière classique, la copolymérisation peut être effectuée en présence d'un initiateur de polymérisation. Les initiateurs de polymérisation peuvent être des amorceurs radicalaires. De manière générale, un tel initiateur de polymérisation peut être choisi parmi les composés organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le tert-butyl peroxy-2-éthylhexanoate ; les composés diazotés tels que l'azobisisobutyronitrile, l'azobisdiméthylvalero-nitrile.

- 50 La réaction peut être également initiée à l'aide de photoinitiateurs ou par une

radiation telle que des UV, des neutrons ou par plasma.

D'une manière générale, pour mettre en œuvre ce procédé, on introduit, dans un réacteur de taille appropriée à la quantité de polymère que l'on va réaliser, au moins une partie du milieu organique de polymérisation, une partie des
5 monomères acryliques et/ou vinyliques additionnels, qui constituera, après polymérisation, le squelette insoluble, la totalité du macromonomère (qui constituera les chaînes latérales du polymère) et une partie de l'initiateur de polymérisation. A ce stade d'introduction, le milieu réactionnel forme un milieu relativement homogène.

10 Le milieu réactionnel est ensuite agité et chauffé jusqu'à une température pour obtenir une polymérisation des monomères et macromonomères. Après un certain temps, le milieu initialement homogène et limpide conduit à une dispersion d'aspect laiteux. On ajoute ensuite un mélange constitué de la partie restante de monomères et de l'initiateur de polymérisation. Après un temps adéquat pendant
15 lequel le mélange est chauffé sous agitation, le milieu se stabilise sous forme d'une dispersion laiteuse, la dispersion comprenant des particules de polymères stabilisés dans le milieu dans lequel elles ont été créées, ladite stabilisation étant due à la présence, dans le polymère, de chaînes latérales solubles dans ledit milieu de dispersion.

20 La dispersion de polymère peut être présente à raison de 3 à 95 % en poids dans la composition, notamment de 4 à 90 % en poids, voire de 20 à 70 % en poids.

25 Le polymère greffé peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matière sèche (ou matière active) allant de 1 à 66,5% 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.

30 Les présents exemples illustrent la préparation de polymères conformes à l'invention, aptes à former une dispersion de particules dans un milieu organique considéré.

Dans ces exemples, on détermine, après préparation de ladite dispersion, les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) du polymère, la
35 température de transition vitreuse du polymère, le taux de matière sèche (ou extrait sec) de la dispersion et la taille des particules de polymères.

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

45 La mesure de la température de transition vitreuse (T_g) est effectuée selon la norme ASTM D3418-97, par analyse enthalpique différentielle (DSC "Differential Scanning Calorimetry") sur calorimètre, sur une plage de température comprise entre -100°C et +150°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min dans des creusets en aluminium de 150 μ l.

50 La préparation des creusets se fait de la manière suivante : dans un creuset en aluminium de 150 μ l on introduit 100 μ l de la dispersion obtenue et on laisse le solvant s'évaporer pendant 24h à température ambiante et à 50% d'humidité relative. On renouvelle l'opération puis on introduit le creuset dans le calorimètre

Mettler DSC30.

Le taux de matière sèche (ou extrait sec), 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 ou les méthodes par séchage par exposition à un rayonnement infrarouge.

De préférence, le taux de matière sèche est mesuré par échauffement de l'échantillon par des rayons infrarouges de 2 µm à 3,5 µm de longueur d'onde. Les substances contenues dans la composition qui possèdent une pression de vapeur élevée s'évaporent sous l'effet de ce rayonnement. La mesure de la perte de poids de l'échantillon permet de déterminer l'extrait sec de la composition. Ces mesures sont réalisées au moyen d'un dessiccateur à infrarouges commercial LP16 de chez Mettler. Cette technique est parfaitement décrite dans la documentation de l'appareil fournie par Mettler.

Le protocole de mesure est le suivant : on étale environ 1g de la composition sur une coupelle métallique. Celle-ci, après introduction dans le dessiccateur, est soumise à une consigne de température de 120°C pendant une heure. La masse humide de l'échantillon, correspondant à la masse initiale et la masse sèche de l'échantillon, correspondant à la masse après exposition au rayonnement, sont mesurées au moyen d'une balance de précision.

Le taux de matière sèche est calculée de la manière suivante :
Extrait Sec = 100 x (masse sèche / masse humide).

Les tailles de particules peuvent être mesurées par différentes techniques : on peut citer en particulier les techniques de diffusion de la lumière (dynamiques et statiques), les méthodes par compteur Coulter, les mesures par vitesse de sédimentation (reliée à la taille via la loi de Stokes) et la microscopie. Ces techniques permettent de mesurer un diamètre de particules et pour certaines d'entre elles une distribution granulométrique.

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

La composition est caractérisée par son diamètre « effectif » moyen en volume $D[4,3]$, défini de la manière suivante :

40

$$D[4,3] = \frac{\sum_i V_i \cdot d_i^4}{\sum_i V_i \cdot d_i^3}$$

où V_i représente le volume des particules de diamètre effectif d_i . Ce paramètre est notamment décrit dans la documentation technique du granulomètre.

Les mesures sont réalisées à 25 °C, sur une dispersion de particules diluée, obtenue à partir de la composition de la manière suivante : 1) dilution d'un facteur 100 avec de l'eau, 2) homogénéisation de la solution, 3) repos de la solution durant 18 heures, 4) récupération du surnageant homogène blanchâtre.

5 **Exemple 1 : polymère obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle et du macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253).**

10 Dans un réacteur, on charge 2 kg d'heptane, 2 kg d'isododécane, 2,8 kg d'acrylate de méthyle et 1,2 kg de macromonomère du type copolymère de polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253) et 320 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

15 On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 16 kg d'acrylate de méthyle et 200 g de Trigonox 21S.

20 On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel. A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane

Le polymère greffé comprend 6% en poids de macromonomère par rapport au poids du polymère.

25 Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Masse moléculaire poids $M_w = 119900$
- Masse moléculaire nombre $M_n = 16300$
- Indice de polydispersité (M_w/M_n) = 7.37
- 30 - Transition vitreuse : 10°C par DSC Mettler ;
- Extrait sec : 52.4 % dans l'isododécane, réalisé par thermobalance ;
- Granulométrie : 46 nm avec polydispersité de 0,05 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C

35 La stabilité de la dispersion obtenue est mise en évidence par la mise en œuvre du protocole de stabilité suivant : dans un tube à hémolyse, on place 8 ml de la dispersion réalisée et on centrifuge à 4000 tours/min pendant 15 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Jouan C100-S5. Au bout de 15 minutes, on constate qu'il n'y a pas de déphasage ce qui démontre que la dispersion est stable.

40

Exemple 2: polymère obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253).

45 Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g d'isododécane, 14g d'acrylate de méthyle, 10 g d'acide acrylique, 16 g de macromonomère du type copolymère de polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253) et 3,2 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

50 On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu

réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 130 g d'acrylate de méthyle, 30g d'acide acrylique et 2 g de Trigonox 21S.

- 5 On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel. A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane

10 Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Masse moléculaire poids $M_w=175294$
- Masse moléculaire nombre $M_n=28265$
- Indice de polydispersité (M_w/M_n)= 6.2

Extrait sec théorique : 54.9% dans l'isododécane

- 15 - Granulométrie : 85 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

Le polymère greffé comprend 8 % en poids de macromonomère par rapport au poids du polymère.

20

La stabilité de la dispersion obtenue est mise en évidence par la mise en œuvre du protocole de stabilité suivant : dans un tube à hémolyse, on place 8 ml de la dispersion réalisée et on centrifuge à 4000 tours/min pendant 15 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Jouan C100-S5. Au bout de 15 minutes, on constate qu'il n'y a pas de déphasage ce qui démontre que la dispersion est stable.

25

Exemple 3: polymère obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère mono-méthacryloyloxy-propylpolydiméthylsiloxane

30

Le macromonomère a un poids moléculaire moyen en poids de 5000; il est vendu sous la dénomination MCR-M17 par la société Gelest Inc.

35

Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g de décaméthylcyclopentasiloxane, 26 g d'acrylate de méthyle, 14 g de monométhacryloyloxypropylpolydiméthylsiloxane MCR-M17 et 3,2 g de tertibutylperoxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

40

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 120 g d'acrylate de méthyle, 40g d'acide acrylique et 2 g de Trigonox 21S. On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

45

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans le décaméthylcyclopentasiloxane

Le polymère greffé comprend 7 % en poids de macromonomère (donc de chaîne latérale soluble dans la D5) par rapport au poids du polymère.

50

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Extrait sec : 50 % dans le décaméthylcyclopentasiloxane réalisé par thermobalance
- 5 - Transition vitreuse : 12°C par DSC Mettler
- Granulométrie : 170 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C.

Exemple 4: polymère obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253).

15 Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g d'isododécane, 28 g d'acrylate de méthyle et 12 g de macromonomère du type copolymère de polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253) et 3.2 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

20 On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 150 g d'acrylate de méthyle, 10g d'acide acrylique et 2 g de Trigonox 21S.

25 On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel. A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane

30 Le polymère greffé comprend 6 % en poids de macromonomère par rapport au poids du polymère.

Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymère sont les suivantes :

- Masse moléculaire poids $M_w=143639$
- Masse moléculaire nombre $M_n=23965$
- 35 - Indice de polydispersité (M_w/M_n)= 5.99
 - Extrait sec théorique : 51.3 % dans l'isododécane
- Granulométrie : 48 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

40 Après la mise en œuvre du protocole de stabilité conformément à l'exemple 1, on constate que la dispersion obtenue est stable.

45 La composition selon l'invention peut également comprendre au moins corps gras solides à température ambiante notamment choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

Par corps gras pâteux, on entend un composé gras lipophile comportant à la température de 23°C une fraction liquide et une fraction solide.

Ledit composé pâteux a de préférence une dureté à 20°C allant de 0,001 à 0,5 MPa, de préférence de 0,002 à 0,4 MPa.

La dureté est mesurée selon une méthode de pénétration d'une sonde dans un échantillon de composé et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple le TA-XT2i de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en inox de 2 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon à une pré-vitesse de 1mm/s puis à une vitesse de mesure de 0,1 mm/s, la profondeur de pénétration étant de 0,3 mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum.

La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 23°C représente de préférence 9 à 97% en poids du composé. Cette fraction liquide à 23°C représente de préférence entre 15 et 85%, de préférence encore entre 40 et 85% en poids. La fraction liquide en poids du composé pâteux à 23°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 23°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux.

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

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

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

La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C représente de préférence de 30 à 100% en poids du composé, de préférence de 80 à 100%, de préférence encore de 90 à 100% en poids du composé. Lorsque la fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C est égale à 100%, la température de la fin de la plage de fusion du composé pâteux est inférieure ou égale à 32°C.

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

Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30°C pouvant aller jusqu'à 120°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 Société METLER.

Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure ou égale à 30°C et mieux supérieure à

45°C.

Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméthicone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

La composition peut ainsi comprendre de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles.

L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1% à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1% à 80%, et de préférence encore de 10 % à 80 % en poids.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et leurs mélanges. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

Un des objets de l'invention est une composition de maquillage et/ou de soin des lèvres comprenant une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide, et au moins une matière colorante pulvérulente choisie notamment parmi les pigments, les nacres ou autres charges à effet optique et leurs mélanges. Le Demandeur a en effet découvert que les matières pulvérulentes, en particulier les pigments, se dispersent aisément dans la dispersion de particules de polymère éthylénique greffé tel que décrite précédemment, sans avoir recours à des quantités importantes d'agent dispersant, voir sans ajouter aucun agent dispersant.

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

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

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

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

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

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

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

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

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

ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

- 5 Les pigments, les nacres ou les charges solides peuvent être dispersées dans la phase grasse liquide de la composition en présence d'un agent dispersant.

L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C₈ à C₂₀ et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polyglycéril-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.

Comme autre dispersant utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer les dérivés ammonium quaternaire d'acides gras polycondensés comme le Solsperse 17 000 vendu par la société Avecia, les mélanges de poly diméthylsiloxane/oxypropylène tels que ceux vendus par la société Dow Corning sous les références DC2-5185, DC2-5225 C.

L'acide polydihydroxystéarique et les esters de l'acide hydroxy12-stéarique sont de préférence destinés à un milieu hydrocarboné ou fluoré, alors que les mélanges de diméthylsiloxane oxyéthylène/oxypropyléné sont de préférence destinés à un milieu siliconé.

Les pigments, les nacres ou les charges peuvent être introduits dans la composition sous la forme d'une pâte particulière, comprenant les particules, un milieu liquide et l'agent dispersant. Avantageusement, le milieu liquide de la pâte particulière est l'une des huiles que l'on souhaite utiliser dans la composition faisant partie de la phase grasse liquide.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, ou leurs mélanges.

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

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules
5 notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé. La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte ou d'un stick anhydre.

Par "anhydre", on entend une composition qui peut contenir moins de 5% d'eau, et encore mieux moins de 3% d'eau, et de préférence encore 1% d'eau par rapport
10 au poids total de la composition.

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

Selon un autre aspect, l'invention concerne également un ensemble cosmétique comprenant :

- 20
- i) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
 - ii) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'invention.

25 Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier.

30 L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, d'une bande déchirable ou d'une capsule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée sur le corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, une valve ou un clapet.

35 Le récipient peut être associé à un applicateur. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère, d'un feutre ou d'une spatule. L'applicateur peut être libre (houppette ou éponge) ou
40 solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5 492 426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959.

45 Le produit peut être contenu directement dans le récipient ou indirectement. A titre d'exemple, le produit peut être disposé sur un support imprégné, notamment sous forme d'une lingette ou d'un tampon, et disposé (à l'unité ou plusieurs) dans une boîte ou dans un sachet. Un tel support incorporant le produit est décrit par exemple dans la demande WO 01/03538.

50 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, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

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

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

Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.

Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient. Alternativement, notamment lorsque le produit est sous forme d'un stick, ce dernier peut être entraîné par un mécanisme à piston. Toujours dans le cas d'un stick, le récipient peut comporter un mécanisme, notamment à crémaillère, ou avec une tige filetée, ou avec une rampe hélicoïdale, et apte à déplacer un stick en direction de ladite ouverture. Un tel mécanisme est décrit par exemple dans le brevet FR 2 806 273 ou dans le brevet FR 2 775 566. Un tel mécanisme pour un produit liquide est décrit dans le brevet FR 2 727 609.

Le récipient peut être constitué d'un boîtier avec un fond délimitant au moins un logement contenant la composition, et un couvercle, notamment articulé sur le fond, et apte à recouvrir au moins en partie ledit fond. Un tel boîtier est décrit par exemple dans la demande WO 03/013423 ou dans le brevet FR 2 791 042.

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

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

L'invention est illustrée plus en détails par les exemples décrits ci-après.

Exemple 5 : Stick de rouge à lèvres

| Ingrédients Nom INCI | % massique |
|----------------------|------------|
| Octyldodecanol | 11,75 |

| | |
|---|-------|
| VP eicosene copolymer (ANTARON V 220, ISP) | 15 |
| Polyethylene (Polywax 500, Bareco) | 13 |
| Pigments | 10,25 |
| Polymère de l'exemple 1 | 50 |

5 Dans un poêlon, on introduit les cires, la phase huileuse et les pigments sous la forme d'un broyat dans la phase huileuse contenant la PVP eicosene. Le mélange est mis fondre à 100°C sous agitation RAYNERI. Lorsque la préparation est liquide, on laisse l'ensemble à 100°C pendant 40 minutes. On introduit alors les matières volatiles ou contenant des solvants volatils. Le poêlon est couvert pour limiter les évaporations et le mélange est laissé sous agitation pendant 10 minutes. La formule est alors coulée à 42°C avant d'être placée au congélateur. On démoule lorsque la température du moule est d'environ 4°C.

10

| | |
|-----------------|-------------------------|
| ASPECT du stick | Stick lisse et brillant |
| ASPECT du dépôt | couvrant, homogène |

15 Cette formule est caractérisée in vitro et in vivo en comparaison au produit commercialisé sous la marque Invincible ® par L'OREAL.

15

| | Tenue |
|--------------|----------------|
| Invincible ® | 79,5 + / - 0,5 |
| Exemple 5 | 93,8 + / - 0,3 |

Exemple 6: stick de rouge à lèvres

| Ingrédients Nom INCI | % massique |
|---|------------|
| Octyldodecanol | 11,75 |
| VP eicosene copolymer (ANTARON V 220, ISP) | 15 |
| Polyethylene (Polywax 500, Bareco) | 13 |
| Pigments | 10,25 |
| Polymère de l'exemple 2 | 50 |

20

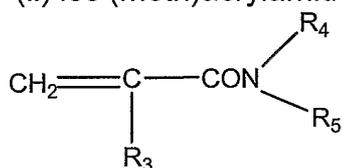
REVENDICATIONS

1. Composition de maquillage et/ou de soin des lèvres comprenant une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide, ledit polymère étant tel, que lorsqu'il est dispersé en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un indice de tenue supérieur ou égal à 80 %.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle est apte à former un dépôt ayant un indice de tenue supérieur ou égal à 85 %, de préférence inférieur ou égal à 90 %, de préférence supérieur ou égal à 95 %.
3. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique greffé comprend un squelette éthylénique insoluble dans ladite phase grasse liquide et des chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette et solubles dans ladite phase grasse liquide.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique est dispersé en l'absence de stabilisant additionnel en surface des particules.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique est un polymère acrylique greffé.
6. Composition selon les revendications 3 et 5, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique greffé en dispersion est un polymère acrylique greffé susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans un milieu organique de polymérisation :
- d'au moins un monomère acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et
 - d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former les chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la teneur en macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20% en poids du polymère.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que le monomère acrylique est choisi parmi, seul ou en mélange, les monomères suivants, ainsi que leurs sels :
- (i) les (méth)acrylates de formule :
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOR}_2 \\ | \\ \text{R}_1 \end{array}$$
- dans laquelle :
- R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
 - R₂ représente un groupe choisi parmi :
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs

hétéroatomes choisis parmi O, N et S; et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R" identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄; et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe polyoxyalkylène, notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyalkylène ;

- un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;

-(ii) les (méth)acrylamides de formule :



dans laquelle :

- R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R" identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄; ou
- R₄ représente un atome d'hydrogène et R₅ représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle ;

-(iii) les monomères (méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le monomère acrylique est choisi parmi les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isobutyle; les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle ; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ; le diméthylaminopropylméthacrylamide; l'acide méthacrylique; et leurs sels.

9. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le monomère acrylique est choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de méthoxyéthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et leurs mélanges.

10. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le monomère acrylique est l'acide acrylique.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée par le fait que le polymère greffé comprend de l'acide (méth)acrylique.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisée par le fait que les monomères acryliques comprennent au moins l'acide (méth)acrylique et au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides décrits aux points (i) et (ii) dans la revendication 8.
- 5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisée par le fait que les monomères acryliques comprennent au moins l'acide (méth)acrylique et au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃.
- 10 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'acide (méth)acrylique est présent en une teneur d'au moins 5 % en poids, par rapport au poids total du polymère, notamment allant de 5 % à 80 % en poids, de préférence d'au moins 10 % en poids, notamment allant de 10 % en poids à 70 % en poids, préférentiellement d'au moins 15 % en poids, notamment allant de 15 % à 60 % en poids.
- 15 15. Composition selon la revendication 6 ou l'une des revendications qui en dépend, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé ne contient pas de monomère vinylique non acrylique additionnel.
- 20 16. Composition selon la revendication 6 ou l'une des revendications qui en dépend, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s) et d'un un ou plusieurs monomère(s) additionnel(s) vinylique(s) non acrylique(s), et dudit macromonomère.
- 25 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait que les monomères additionnels vinyliques non acryliques sont choisis parmi :
- 30 - les esters vinylique de formule : $R_6\text{-COO-CH=CH}_2$
dans laquelle R₆ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphthalénique ;
- 35 - les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci ;
- 40 - les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tels que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
- et leurs mélanges.
- 45 18. Composition selon la revendication 6 ou l'une des revendications qui en dépend, caractérisée par le fait que le monomère acrylique représente de 50 à 100 % en poids, de préférence de 60 à 100 % en poids, préférentiellement de 70 à 100 % en poids du mélange de monomère acrylique et de monomère vinylique non acrylique éventuel.
19. Composition selon la revendication 6 ou l'une des revendications qui en

dépend, caractérisée par le fait que le macromonomère comporte à une des extrémités de la chaîne un groupe terminal polymérisable choisi parmi un groupe vinyle ou un groupe (méth)acrylate, et de préférence un groupe (méth)acrylate.

- 5 20. Composition selon la revendication 6 ou l'une des revendications qui en dépend, caractérisée par le fait que la masse moléculaire moyenne en poids du macromonomère est supérieure ou égale à 300, préférentiellement supérieure ou égale à 500, et plus préférentiellement supérieure à 600.
- 10 21. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le macromonomère a une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) allant de 300 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10000, et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.
- 15 22. Composition selon la revendication 6 ou l'une des revendications qui en dépend, caractérisée par le fait que le macromonomère polymérisé représente de 0,1 à 15 % en poids du poids total du polymère, de préférence de 0,2 à 10 % en poids, et préférentiellement de 0,3 à 8 % en poids,
- 20 23. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide comprend un composé organique liquide choisi parmi les composés organiques liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$.
- 25 24. Composition selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide comprend un composé organique liquide choisi parmi les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$.
- 30 25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que qu'elle comprend une huile volatile.
- 35 26. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile volatile choisie parmi l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et leurs mélanges.
- 40 27. Composition selon la revendication 25 ou 26, caractérisée par le fait que l'huile volatile est présente en une teneur allant de 1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 35 % en poids.
- 45 28. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide est une phase grasse liquide non siliconée.
- 50 29. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide non siliconée est constituée d'au moins 50% en poids d'au

moins un composé liquide organique non siliconé choisi parmi :

- les composés liquides organiques non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$;
- les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
- leurs mélanges.

30. Composition selon l'une des revendications 28 et 29, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide non siliconée comprend moins de 50 % en poids de composés organiques liquides siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$.

31. Composition selon l'une des revendications 28 à 30, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de composés organiques liquides siliconés.

32. Composition selon l'une des revendications 6 à 31, caractérisée par le fait que le macromonomère est un macromonomère carboné.

33. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le macromonomère carboné est choisi parmi :

- (i) les homopolymères et les copolymères d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle en C₈-C₂₂ linéaire ou ramifié et ayant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate ;
- (ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique polymérisable.

34. Composition selon la revendication 33, caractérisée par le fait que le macromonomère carboné est choisi parmi :

- (i) les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(méthacrylate de dodécyle) ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly (méthacrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate ;
- (ii) les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène, les macromonomères de polybutadiène, les macromonomères de polyisoprène, les macromonomères de polybutadiène, les macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène, ces macromonomères ayant un groupement terminal (méth)acrylate.

35. Composition selon la revendication 34, caractérisée par le fait que le macromonomère carboné est choisi parmi :

- (i) les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2-hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate, les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ;

- (ii) le méthacrylate de poly(éthylène/butylène).

36. Composition selon la revendication 35, caractérisée par le fait que le polymère greffé est choisi parmi les polymères obtenus par polymérisation :

- 5 - de l'acrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans un solvant choisi parmi l'isododécane, l'isononanoate d'isononyle, l'octyldodécanol, le malate de diisostéaryle, un benzoate d'alkyle C₁₂-C₁₅ ;
- 10 - de l'acrylate de méthoxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane ;
- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane ;
- 15 - des monomères acrylate de méthyle / acide acrylique et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane ;
- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de diméthylaminoéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal
- 20 méthacrylate, en particulier dans l'isododécane ;
- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane.
- 25

37. Composition selon l'une quelconque des revendications 28 à 36, caractérisée par le fait que le polymère greffé est un polymère greffé non siliconé.

38. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère greffé non siliconé contient majoritairement un macromonomère carboné et contenant éventuellement au plus 7 % en poids de macromonomère siliconé.

30

39. Composition selon la revendication 37 ou 38, caractérisée par le fait que le polymère greffé non siliconé est exempt de macromonomère siliconé.

35

40. Composition selon l'une des revendications 1 à 27, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide est une phase grasse liquide siliconée.

41. Composition selon la revendication 40, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide siliconée est constituée d'au moins 50 % en poids d'au moins un composé liquide organique siliconé choisi parmi les composés liquides organiques siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}.

40

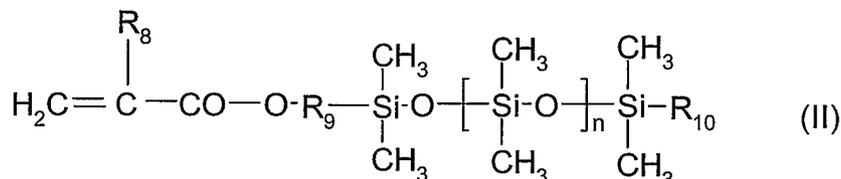
42. Composition selon l'une des revendications 40 ou 41, caractérisée par le fait que le composé liquide organique siliconé comprend une huile siliconée volatile.

45

43. Composition selon la revendication 42, caractérisée par le fait que l'huile siliconée volatile est choisie parmi l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, et leurs mélanges.
44. Composition selon l'une des revendications 30 ou 41 à 43, caractérisée par le fait que le composé liquide organique siliconé comprend une huile siliconée non volatile.
45. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile siliconée non volatile est choisie parmi les polydialkylsiloxanes non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées; les polysiloxanes à groupement hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor; et leurs mélanges.
46. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide comprend moins de 50 % en poids de composés organiques liquides non siliconés.
47. Composition selon la revendication 29 ou 46, caractérisée par le fait que le composé liquide organique non siliconé ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2} est choisi parmi les huiles carbonées, hydrocarbonées, fluorées, seules ou en mélange; les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques, éventuellement volatils; les esters et notamment les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone; les cétones et notamment les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone; les éthers et notamment les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone.
48. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2} sont choisis parmi les monoalcools gras aliphatiques ayant 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution, et notamment l'alcool oléique, l'octyldodécanol, le décanol, et l'alcool linoléique.
49. Composition selon la revendication 40 à 45, caractérisée par le fait que la phase grasse liquide ne contient pas de composés organiques liquides non siliconés.
50. Composition selon l'une des revendications 6 et 40 à 48, caractérisée par le fait que le macromonomère est un macromonomère siliconé.
51. Composition selon la revendication 50, caractérisée par le fait que le

macromonomère siliconé est un macromonomère organopolysiloxane, et de préférence un macromonomère polydiméthylsiloxane.

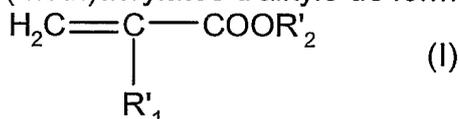
52. Composition selon la revendication 50 ou 51, caractérisée par le fait que le macromonomère siliconé est choisi parmi les macromonomères de formule (II) suivante :



- dans laquelle R₈ désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ; R₉ désigne un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et contient éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ; R₁₀ désigne un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ; n désigne un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

53. Composition selon la revendication 5 et l'une des revendications 50 à 51, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans le milieu de polymérisation :

- d'un monomère acrylique principal choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃, seul ou en mélange, et éventuellement d'un ou plusieurs monomères acryliques additionnels choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et les (méth)acrylates d'alkyle de formule (I) :



- dans laquelle :

- R'₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R'₂ représente

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou comportant un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec R' et R'', identiques ou différents, choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₃ ;

- un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;
et leurs sels, pour former ledit squelette insoluble ; et

- et d'un macromonomère siliconé.

54. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que R'₂ désigne un groupe choisi parmi les groupes méthoxyéthyle, éthoxyéthyle,

trifluoroéthyle; 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

- 5 55. Composition selon la revendication 53 ou 54, caractérisée par le fait que le monomère acrylique principal est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, et leurs mélanges.
- 10 56. Composition selon la revendication 53, caractérisée par le fait que le monomère acrylique principal est choisi parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, et leurs mélanges.
- 15 57. Composition selon l'une des revendications 53 à 56, caractérisée par le fait que le monomère acrylique additionnel est choisi parmi l'acide (méth)acrylique, le (méth)acrylate de méthoxyéthyle, le (méth)acrylate d'éthoxyéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, et leurs sels.
- 20 58. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère acrylique additionnel est choisi parmi l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.
- 25 59. Composition selon la revendication 51, caractérisée par le fait que le macromonomère est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate, et notamment les monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes.
- 30 60. Composition selon l'une des revendications 5 et 40 à 59, caractérisée par le fait que le polymère acrylique greffé est choisi parmi les polymères obtenus par polymérisation :
- de l'acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 800 à 6000, en particulier dans le
 - 35 - de l'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 800 à 6000, en particulier dans le
 - 40 - de l'acrylate de méthyle et du macromonomère monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxane ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 800 à 6000, en particulier dans le
- 40 61. Composition selon l'une quelconque des revendications 40 à 60, caractérisée par le fait que le polymère greffé est un polymère greffé siliconé.
- 45 62. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère greffé siliconé contient majoritairement un macromonomère siliconé et contenant éventuellement au plus 7 % en poids de macromonomère carboné.
63. Composition selon la revendication 61 ou 62, caractérisée par le fait que le polymère greffé siliconé est exempt de macromonomère carboné.

- 5 64. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique greffé a une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 10 000 et 300 000, notamment entre 20 000 et 200 000, mieux encore entre 25 000 et 150 000.
- 10 65. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules de polymère éthylénique greffé ont une taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence allant de 20 à 200 nm.
- 15 66. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique greffé est un polymère filmogène.
- 20 67. Composition de maquillage et/ou de soin des lèvres comprenant une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide, et au moins une matière colorante pulvérulente choisie notamment parmi les pigments, les nacres ou autres charges à effet optique et leurs mélanges.
- 25 68. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide tel que définie selon l'une des revendications 3 à 60.
- 30 69. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère éthylénique greffé est présent dans la composition en une teneur en matière sèche allant de 1 à 66,5% 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.
- 35 70. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 à 30 % en poids.
- 40 71. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un ingrédient cosmétique choisi parmi les vitamines, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les tensioactifs, les filtres solaires, les anti-oxydants, et leurs mélanges.
- 45 72. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de pâte ou de stick.
73. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme anhydre.
- 50 74. Ensemble cosmétique comprenant :
a) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
b) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'une quelconque des revendications qui précèdent.

75. Ensemble cosmétique selon la revendication 74, caractérisé par le fait que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau thermoplastique.
- 5
76. Ensemble cosmétique selon la revendication 74, caractérisé par le fait que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal.
- 10
77. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 74 à 76, caractérisé par le fait que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est vissé sur le récipient.
- 15
78. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 74 à 77, caractérisé par le fait que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est couplé au récipient autrement que par vissage, notamment par encliquetage, collage ou soudage.
- 20
79. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des lèvres, comprenant l'application sur les lèvres d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 73.
- 25
80. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 73 obtenir un dépôt, notamment un maquillage sur les lèvres, de bonne tenue.
81. Utilisation d'une quantité suffisante d'une dispersion, dans une phase grasse liquide, d'un polymère éthylénique greffé dans une composition cosmétique, pour obtenir un dépôt sur les lèvres ayant un indice de tenue supérieur ou égal à 80 %.