

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :

2 904 320

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

21 N° d'enregistrement national :

06 53144

51 Int Cl⁸ : C 08 F 293/00 (2006.01), C 08 F 2/38, 220/06, 220/12,
A 61 K 8/90, A 61 Q 1/00, 3/02, 5/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.07.06.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.02.08 Bulletin 08/05.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

72 Inventeur(s) : FARCET CELINE et LION BERTRAND.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : L'OREAL.

54 POLYMERES SEQUENCES, ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION.

57 La présente invention a trait à de nouveaux polymères
séquencés de structure spécifique. En particulier, l'inven-
tion concerne un polymère séquencé, comprenant au moins
une première séquence et au moins une deuxième séquen-
ce,

caractérisé en ce que la première séquence est obtenue
à partir d'au moins un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 =$
 CH-COOR_2 dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} et d'au moins un monomère méthacrylate
de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_2$ dans laquelle R_2 repré-
sente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

et caractérisé en ce que la deuxième séquence est ob-
tenue à partir d'un monomère acide acrylique et d'au moins
un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20
°C.

La présente invention se rapporte également à un pro-
cédé de préparation de tels polymères, qui a la particularité
d'être effectué en continu dans un seul réacteur.

FR 2 904 320 - A1



La présente invention a trait à de nouveaux polymères séquencés de structure spécifique. Ces polymères comprennent au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, les deux séquences étant avantageusement telles que l'une des séquences a une température de transition vitreuse supérieure à 20 °C (séquence dite rigide), l'autre séquence a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C (séquence dite souple).

Des polymères de structure proche sont décrits dans la demande EP1411069. La présente invention se fixe pour objectif d'améliorer les propriétés des polymères décrits dans ce document, pour obtenir des compositions cosmétiques dont la tenue est améliorée à niveau de brillance équivalent.

Ce but est atteint, conformément à la présente invention, grâce à un polymère séquencé, comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, caractérisé en ce que la première séquence est obtenue à partir d'au moins un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} et d'au moins un monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , et caractérisé en ce que la deuxième séquence est obtenue à partir d'un monomère acide acrylique et d'au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C.

La demande EP1411069 décrit la possibilité de préparer des polymères séquencés à partir de monomère acrylate ou de monomère méthacrylate. Ce document décrit également d'une manière générale la possibilité d'incorporer des monomères acide acrylique. Cependant, ce document ne décrit pas la combinaison de caractéristiques revendiquées à savoir le mélange d'un monomère acrylate et d'un monomère méthacrylate du même alcool dans la séquence rigide et la présence d'acide acrylique dans la séquence souple.

En outre, ce document n'incite pas l'homme du métier à modifier la nature des monomères pour obtenir un copolymère qui permette d'améliorer les propriétés de tenue d'une composition cosmétique brillante. Les polymères décrits dans ce document doivent être associés pour obtenir une composition cosmétique dotée de ces deux propriétés à la fois.

Ainsi l'invention a pour objet un nouveau polymère séquencé. Elle a encore pour objet une composition cosmétique contenant un tel polymère.

Un autre objet de l'invention est aussi un procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques, d'une composition cosmétique selon l'invention.

L'invention se rapporte également à un procédé de préparation du polymère séquencé, ainsi qu'au polymère susceptible d'être obtenu par ce procédé.

L'invention a encore à l'utilisation du polymère selon l'invention dans une composition cosmétique, comme agent pour améliorer la tenue de ladite composition tout en maintenant sa brillance.

L'invention se rapporte également à l'utilisation du polymère selon l'invention dans une composition présentant des propriétés de tenue améliorées et une bonne brillance.

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

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

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

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

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

- 15 i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10, et que
ii) chacun des polymères correspondant au première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé +/- 15%.
- 20

Dans le cas d'un mélange de solvants de polymérisation, dans l'hypothèse de deux ou plusieurs solvants présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.

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

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

30 Lesdites première et deuxième séquences peuvent être avantageusement reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

Le segment intermédiaire est une séquence comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère permet de "compatibiliser" ces séquences.

35 Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.

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

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

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

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

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

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

De façon préférentielle, le polymère selon l'invention ne comprend pas d'atomes de silicium dans son squelette. Par "squelette", on entend la chaîne principale du polymère, par opposition aux chaînes latérales pendantes.

5 De préférence, le polymère selon l'invention n'est pas hydrosoluble, c'est à dire que le polymère n'est pas soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, sans modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25 °C).

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

15 De manière plus spécifique, par "polymère non élastomère" on désigne un polymère ayant une recouvrance instantanée $R_i < 50\%$ et une recouvrance retardée $R_{2h} < 70\%$ après avoir subi un allongement de 30%. De préférence, R_i est $< 30\%$, et $R_{2h} < 50$. Plus précisément, le caractère non élastomérique du polymère est déterminé selon le protocole suivant :

20 On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une matrice téflonnée puis séchage pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à $23 \pm 5^\circ\text{C}$ et $50 \pm 10\%$ d'humidité relative.

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

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

30 Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale (l_0) de l'éprouvette.

On détermine la recouvrance instantanée R_i de la manière suivante :

35 - on étire l'éprouvette de 30 % (ϵ_{max}) c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale (l_0)
- on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 50 mm/min et on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage, après retour à contrainte charge nulle (ϵ_i).

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

$$40 \quad R_i = (\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_i) / \epsilon_{\text{max}} \times 100$$

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

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

$$45 \quad R_{2h} = (\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{2h}) / \epsilon_{\text{max}} \times 100$$

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

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

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

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

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

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

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

15 Le polymère séquencé de l'invention comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence.

La première séquence est avantageusement obtenue à partir d'au moins un monomère acrylate de formule $CH_2 = CH-COOR_2$ et d'au moins un monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)-COOR_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} . Les monomères et leurs proportions sont de préférence choisis de telle sorte que la température de transition vitreuse de la première séquence est supérieure à 20 °C.

20 La deuxième séquence est avantageusement obtenue à partir d'un monomère acide acrylique et d'au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C. Les monomères et leurs proportions sont de préférence choisis de telle sorte que la température de transition vitreuse de la deuxième séquence est inférieure ou égale à 20 °C.

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

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

35 ω_i étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et T_{g_i} étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i .

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

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

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

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

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

Première Séquence

50 La première séquence a de préférence une T_g supérieure à 20 °C par exemple une T_g allant de 20 à 170 °C, de préférence supérieure ou égale à 50 °C, allant par exemple de 50 °C à 160 °C, notamment allant de 90 °C à 130 °C.

Selon un mode de mise en œuvre, la première séquence est obtenue à partir d'au moins un monomère acrylate de formule $CH_2 = CH-COOR_2$ dans laquelle R_2

représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , et d'au moins un monomère méthacrylate de formule $CH_2 = C(CH_3)-COOR'_2$ dans laquelle R'_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} .

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

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

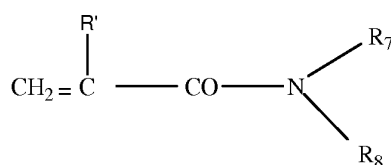
La proportion de la première séquence va avantageusement de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 60 à 80%.

- 15 Selon un mode de mise en œuvre, la première séquence est obtenue par polymérisation du méthacrylate d'isobornyle et de l'acrylate d'isobornyle.

La première séquence peut en outre comprendre :

- 20 - de l'acide (méth)acrylique, de préférence de l'acide acrylique,
 - de l'acrylate de tertiobutyle
 - les méthacrylates de formule $CH_2 = C(CH_3)-COOR_1$
 dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle,

- 25 - les (méth)acrylamides de formule :



- 30 où R_7 et R_8 identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isooctyle, ou isononyl ; ou R_7 représente H et R_8 représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,
- 35

- et leurs mélanges.

40 Deuxième séquence

- La deuxième séquence a avantageusement une température de transition vitreuse T_g inférieure ou égale à 20 °C a par exemple une T_g allant de -100 à 20 °C, de préférence inférieure ou égale à 15 °C, notamment allant de -80 °C à 15 °C et mieux inférieure ou égale à 10 °C, par exemple allant de - 100 °C à 10 °C, notamment allant de -30 °C à 10 °C.
- 45

La deuxième séquence est obtenue à partir d'un monomère acide acrylique et d'un autre monomère ayant une T_g inférieure ou égale à 20 °C.

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

- 5 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,
 R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertio-butyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,
- 10 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,
 R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;
- 15 - les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$
où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;
- 20 - les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en C_4 à C_{12} ,
- les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- et leurs mélanges.

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

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

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

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

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

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

45 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$
dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le

50 méthacrylate de trifluoroéthyle,

 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,
 R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi

O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

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

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

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

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

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

- 25 De préférence, le polymère comprend au moins des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion équivalente en poids dans la première séquence, et des monomères acrylate d'isobutyle et acide acrylique dans la deuxième séquence, la première séquence représentant 70% en poids du polymère.

- 30 De préférence, le polymère comprend au moins des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion équivalente en poids dans la première séquence, et des monomères acrylate d'isobutyle et acide acrylique dans la deuxième séquence, la séquence de T_g supérieure à 20°C représentant 70% en poids du polymère, et l'acide acrylique représentant 5% en poids du polymère.

- 35 Selon un mode de mise en œuvre, le polymère contient de 1 à 10% en poids, de préférence de 3 à 8% en poids de monomère acide acrylique.

- 40 Selon un mode de mise en œuvre, la deuxième séquence est obtenue à partir d'un monomère acide acrylique et d'un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$, R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S. Dans ce cas, le monomère acide acrylique et le monomère acrylate sont avantageusement dans des proportions massiques comprises entre 10 : 90 et 20 : 80, de préférence de l'ordre de 30 : 70 dans la deuxième séquence

- 45 L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'un polymère, consistant à mélanger, dans un même réacteur, un solvant de polymérisation, un amorceur, un monomère acide acrylique, au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C , au moins un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , et au moins un monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ dans laquelle R'_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , selon la séquence d'étape suivante :

- 50 - On verse dans le réacteur, une partie du solvant de polymérisation et une partie de l'amorceur, mélange que l'on chauffe à une température de réaction comprise entre 60 et 120°C ,
- 55 - on verse ensuite, en une première coulée, ledit au moins monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ et ledit au moins monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ que l'on laisse à réagir pendant une durée T correspondant à un taux de conversion desdits monomères de 90% maximum,
- 60 - on verse ensuite dans le réacteur, en une deuxième coulée, à nouveau de l'amorceur de polymérisation, le monomère acide acrylique et ledit au moins monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C , qu'on laisse réagir pendant une durée T' au bout de laquelle le taux de conversion desdits monomères atteint un plateau,
- on ramène le mélange réactionnel à température ambiante.

Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisis notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol,

l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que l'isododécane et leurs mélanges. De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol ou l'isododécane.

- 5 Le ratio massique entre le solvant de polymérisation et el polymère obtenu peut avantageusement être compris entre 40 et 60% à la fin de la réaction. L'amorceur de polymérisation peut être un peroxyde. De façon avantageuse, on peut verser une quantité supplémentaire de solvant de polymérisation pendant la deuxième coulée, en plus du solvant de polymérisation versé avant la première coulée.

- 10 Selon un autre mode de mise en œuvre, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'un polymère, consistant à mélanger, dans un même réacteur, un solvant de polymérisation, un amorceur, un monomère acide acrylique, au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, au moins un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , et au moins un monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ dans laquelle R'_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , selon la séquence d'étape suivante :

- 15 - On verse dans le réacteur, une partie du solvant de polymérisation et une partie de l'amorceur, mélange que l'on chauffe à une température de réaction comprise entre 60 et 120°C,
 20 - on verse ensuite, en une première coulée, le monomère acide acrylique et ledit au moins monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C que l'on laisse à réagir pendant une durée T correspondant à un taux de conversion desdits monomères de 90% maximum,
 25 - on verse ensuite dans le réacteur, en une deuxième coulée, à nouveau de l'amorceur de polymérisation, ledit au moins monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$ et ledit au moins monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$, qu'on laisse réagir pendant une durée T' au bout de laquelle le taux de conversion desdits monomères atteint un plateau,
 - on ramène le mélange réactionnel à température ambiante.

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

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

Les monomères mis en œuvre dans le cadre de ce procédé, ainsi que leurs proportions peuvent être ceux et celles décrites précédemment.

- 35 En particulier, l'acide acrylique peut représenter de 1 à 10% en poids, de préférence de 3 à 8% du poids de tous les monomères introduits dans le réacteur. Par ailleurs, le monomère acide acrylique et le monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C peuvent être avantageusement dans des proportions massiques comprises entre 10 :90 et 20 :80, de préférence de l'ordre de 30 :70.

- 40 L'invention a également pour objet le polymère susceptible d'être obtenu par le procédé décrit précédemment.

L'invention concerne également des compositions cosmétiques comprenant au moins un polymère de structure spécifique, tel qu'il a été décrit ci-dessus.

- 45 Généralement, ces compositions contiennent de 0,1 à 60% en poids en matière active (ou matière sèche) du polymère selon l'invention ou du polymère susceptible d'être obtenu par le procédé de l'invention, de préférence de 0,5 à 50 % en poids, et de préférence encore de 1 à 40% en poids.

- 50 Ces compositions cosmétiques, selon l'invention, comprennent, outre lesdits polymères, un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

- 55 Ledit milieu, physiologiquement acceptable, comprend généralement un solvant approprié, physiologiquement acceptable.

La composition peut ainsi comprendre, un milieu hydrophile comprenant 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

5 glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentyène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C_2 et des aldéhydes en C_2 - C_4 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

10 rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10 % à 80 % en poids.

La composition peut comprendre, outre le polymère séquencé décrit précédemment selon l'invention, un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en

15 présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

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

20 citer en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères celluloses comme la nitrocellulose.

La composition peut également comprendre une phase grasse, notamment constituée de corps gras liquides à température ambiante (25°C en général) et/ou de corps gras solides

25 à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Cette phase grasse peut, en outre, contenir des solvants organiques lipophiles.

Comme corps gras liquides à température ambiante, appelés souvent huiles, utilisables

30 dans l'invention, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides

35 des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-

40 dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du

45 pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphénylméthyl diméthyl-

50 trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 90 %, et mieux de 0,1 à

55 85 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Par corps gras pâteux, on entend un produit visqueux contenant une fraction liquide et une fraction solide. Par « corps gras pâteux » au sens de l'invention, on entend des corps gras ayant un point de fusion allant de 20 à 55 °C, de préférence 25 à 45 °C, et/ou une viscosité à 40 °C allant de 0,1 à 40 Pa.s (1 à 400 poises), de préférence 0,5 à 25 Pa.s, mesurée au Contraves TV ou Rhéomat 80. L'homme du métier peut choisir le mobile permettant de mesurer la viscosité, parmi les mobiles MS-r3 et MS-r4, sur la base de ses connaissances générales, de manière à pouvoir réaliser la mesure de la viscosité du composé pâteux testé.

Les valeurs de point de fusion correspondent, selon l'invention, au pic de fusion mesurée par la méthode "Differential Scanning Calorimetry" avec une montée en température de 5 ou 10 °C/min.

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

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

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

Le ou les corps gras pâteux peuvent être présents à raison de 0,5 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence à raison de 2-45% en poids et encore plus préférentiellement à raison de 5-30% en poids, dans la composition.

La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs solvants organiques, cosmétiquement acceptables (tolérance, toxicologie et toucher acceptables). Ces solvants peuvent être généralement présents en une teneur allant de 0 à 90 %, de préférence de 0,1 à 90%, de préférence encore de 10 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 90 %.

Comme solvants utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer, outre les solvants organiques hydrophiles cités plus haut, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ; les éthers de propylène glycol liquides à

température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ; les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle ; les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ; les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane ; les composés cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ; les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.

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.

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

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

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 à 25 °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-diméticone 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 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

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

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 nacrés, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

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

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

10 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.

15 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
20 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.

25 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.

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

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

40 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
45 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
50 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.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, 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 notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte anhydre.

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

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage comme les produits pour le teint (fonds de teint), les fards à joues ou à paupières, les produits pour les lèvres, les produits anti-cernes, les blush, les mascaras, les eye-liners, les produits de maquillage des sourcils, les crayons à lèvres ou à yeux, les produits pour les ongles, tels que les vernis à ongles, les produits de maquillage du corps, les produits de maquillage des cheveux (mascara pour cheveux).

La composition selon l'invention peut également être un produit de soin de la peau du corps et du visage, notamment un produit solaire ou de coloration de la peau (tel qu'un autobronzant).

La composition selon l'invention peut être également un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampooings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage.

L'exemple qui suit illustre de manière non limitative les compositions comprenant le polymère selon l'invention.

Exemple 1 : Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate isobutyle/acide acrylique)

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

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

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

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

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

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

10

On obtient un polymère comprenant une première séquence rigide poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence souple poly(acrylate d'isobutyle/acide acrylique) ayant une Tg de – 9°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'isobutyle/acide acrylique.

15

Exemples de polymère comparatif , exemples de polymère 2 et 3 :

- 20 L'exemple comparatif est préparé selon l'enseignement de l'exemple 9 de la demande EP1411069 : poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'isobutyle). Le mode opératoire est rappelé ci-après :

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

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

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

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

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

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

- 35 On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 128°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de – 20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle.

- 40 Les exemples 2 et 3 de l'invention sont préparés selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1.

Leur composition est résumée dans le tableau ci-dessous.

Exemples	Séquence de Tg > 20°C (wt.%)		Séquence de Tg ≤ 20°C (wt. %)	
	Ac. Isobor.	Méth. Isobor.	Ac. Isobu.	AA
Comparatif	35	35	30	
Exemple 1	35	35	25	5
Exemple 2	25	25	45	5
Exemple 3	30	30	35	5

45

Ac. Isobor. = acrylate d'isobornyle

Méth. Isobor. = méthacrylate d'isobornyle

Ac. Isobu. = acrylate d'isobutyle

AA = acide acrylique

Tenue à l'huile des polymères des exemples:

Elle est mesurée avec une goutte d'huile d'olive mise sur un film de polymère sec.

- 5 Un film de polymère est réalisé à partir d'une solution de 20% dans l'isododécane, 0.5 ml est étalé sur une plaque de verre de 2.5*7.5 cm et laissé sécher à température ambiante pendant 24 heures. Ensuite, 1 ml d'huile d'olive est étalé sur le film de polymère. Après le temps voulu (1 heure ou 24 heures), l'excès d'huile est essuyé du film et ce dernier est pesé pour déterminer sa prise en masse.

- 10 L'exemple comparatif est collant après 1h ; on observe 5.5% de prise de masse après 24h, tandis que l'exemple 3 est non collant après 1h ; sa prise de masse n'est que de 1% après 24h.

- 15 La prise en masse et le collant traduisent la sensibilité du polymère à l'huile d'olive. Plus elle est importante, plus le dépôt sera facilement altéré lors des repas et la tenue sera moins bonne. La tenue du polymère de l'exemple 1 est supérieure à celle de l'exemple comparatif.

20

Brillance mesurée au brillancemètre sur un dépôt sec de polymère .:

La brillance peut être mesurée à l'aide d'un brillancemètre, de manière conventionnelle par la méthode suivante.

- 25 Sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC, on étale une couche de 50 µm d'épaisseur d'une solution du polymère à 50% dans le solvant de synthèse (isododécane) à l'aide d'un étaleur automatique. La couche recouvre au moins le fond noir de la carte. On laisse sécher le dépôt 24 heures à une température de 25°C, puis on procède à la mesure de la brillance à 20° sur le fond noir à l'aide d'un brillancemètre de marque DR LANGE, REF03.

- 30 La brillance à 20° des polymères des exemples 1, 2 et 3 sont égales respectivement à 80, 74 et 75, tandis que la brillance de l'exemple comparatif est de 71.

- 35 On procède à la mesure de la brillance à 60° comme précédemment.
La brillance à 60° des polymères des exemples 1, 2 et 3 sont égales respectivement à 90, 87 et 87, tandis que la brillance de l'exemple comparatif est de 86.

Exemple de gloss liquide contenant le polymère de l'exemple 1

Le mode opératoire pour 200g de la formulation suivante est le suivant :

- 45 • les pigments sont broyés 3 fois à la broyeuse tricylindre dans l'octyldodécanol porté au préalable à 60°C. Le broyat est laissé à refroidir à température ambiante (25°C) dans un poêlon double paroi ou un bécher.
- le copolymère , le squalane, le polybutylène, les nacres et le parfum sont ajoutés au broyat. Le tout est agité à la turbine (type : Rayneri) pour homogénéiser.
- quand le mélange est homogène, la polyphenyl trimethylsiloxyl dimethylsiloxane est ajoutée sous agitation à 800 tours/minute au Rayneri pendant 30 minutes environ.
- 50 • Enfin, la silice pyrogénée est ajoutée en pluie et l'agitation à la turbine est maintenue à 1000 tours/minute pendant 20 minutes.

NOM	Concentration (% massique)
Perhydrosqualene végétal raffinée (Nom INCI = squalane)	10,86

Octyl-2 dodécanol	15,39
Oxyde de titane rutile traité aluminé/silice/triméthylpropane	2,74
RED 7	0,54
Lake Blue 1	0,16
Lake Yellow 6	2,58
Oxyde de fer noir	0,25
Mica – dioxyde de titane – oxyde de fer brun	2
Polyphenyltriméthylsiloxane diméthylsiloxane ¹	20,03
Silice pyrogénée hydrophobe, traitée en surface par diméthylsilane ³	4,5
Poly(méthacrylate d'isobornyle-co-acrylate d'isobornyle-co-acrylate d'isobutyle-co-acide acrylique) à 50 % en matière active dans l'isododécane de l'exemple 1	30
Polybutylène ²	10,65
Parfum	0,3
Total	100

¹ : Belsil PDM 1000 de WACKER (viscosité 1000 cPs PM : 9000)

² : INDOPOL H 100 (PM : 920)

³ : AEROSIL R 972 de DEGUSSA

5

Cette composition de gloss, appliquée sur les lèvres en un seul geste, présente des propriétés de confort et de brillance satisfaisantes. La tenue de la composition est également améliorée ; la composition ne migre pas dans les rides et ridules du contour des lèvres.

10

REVENDICATIONS

- 5 1. Polymère séquencé, comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence, caractérisé en ce que la première séquence est obtenue à partir d'au moins un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} et d'au moins un monomère méthacrylate de formule
- 10 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ dans laquelle R'_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , et caractérisé en ce que la deuxième séquence est obtenue à partir d'un monomère acide acrylique et d'au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C .
- 15 2. Polymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit polymère comprend une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.
- 20 3. Polymère selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit polymère a un indice de polydispersité supérieur à 2.
- 25 4. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acrylate et le méthacrylate sont dans des proportions massiques comprises entre 30 :70 et 70 :30, de préférence entre 40 :50 et 50 :40 dans la première séquence.
5. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première séquence est obtenue exclusivement à partir d'un monomère acrylate et d'un monomère méthacrylate.
- 30 6. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que R_2 et R'_2 représentent un radical isobornyle.
- 35 7. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la proportion de la première séquence va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 60 à 80%.
- 40 8. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit polymère contient de 1 à 10% en poids, de préférence de 3 à 8% de monomère acide acrylique.
- 45 9. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième séquence est obtenue à partir d'un monomère acide acrylique et d'un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$, R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S.
- 50 10. Polymère selon la revendication 9, caractérisé en ce que le monomère acide acrylique et le monomère acrylate sont dans des proportions massiques comprises entre 10 :90 et 20 :80, de préférence de l'ordre de 30 :70 dans la deuxième séquence.
11. Polymère selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce que le monomère acrylate est l'acrylate d'isobutyle.

12. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième séquence est obtenue à partir d'acide acrylique et d'acrylate d'isobutyle et en ce que la première séquence est obtenue à partir d'acrylate d'isobornyle et de méthacrylate d'isobornyle.
- 5
13. Composition cosmétique caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.
14. Composition cosmétique selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage ou de soin des matières kératiniques.
- 10
15. Composition cosmétique selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un vernis à ongles.
- 15
16. Composition cosmétique selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des lèvres.
17. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 13 à 16.
- 20
18. Utilisation d'un polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans une composition cosmétique, comme agent pour améliorer la tenue de ladite composition tout en maintenant sa brillance.
- 25
19. Procédé de préparation d'un polymère, consistant à mélanger, dans un même réacteur, un solvant de polymérisation, un amorceur, un monomère acide acrylique, au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, au moins un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , et au moins un monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_2$ dans laquelle R'_2 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} , selon la séquence d'étape suivante :
- 30
- On verse dans le réacteur, une partie du solvant de polymérisation et une partie de l'amorceur, mélange que l'on chauffe à une température de
 - 35
 - réaction comprise entre 60 et 120°C,
 - on verse ensuite, en une première coulée, ledit au moins monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOR}_2$ et ledit au moins monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}_2$ que l'on laisse à réagir pendant une durée T correspondant à un taux de conversion desdits monomères de 90% maximum,
 - 40
 - on verse ensuite dans le réacteur, en une deuxième coulée, à nouveau de l'amorceur de polymérisation, le monomère acide acrylique et ledit au moins monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, qu'on laisse réagir pendant une durée T' au bout de laquelle le taux de
 - 45
 - conversion desdits monomères atteint un plateau,
 - on ramène le mélange réactionnel à température ambiante.
20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la température de réaction est de l'ordre de 90°C.
- 50
21. Procédé selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que le ratio massique entre le solvant de polymérisation et le polymère obtenu est compris entre 40 et 60% à la fin de la réaction.

22. Procédé selon l'une des revendications 19 ou 21, caractérisé en ce que l'amorceur de polymérisation est un peroxyde.
- 5 23. Procédé selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisé en ce que ledit au moins monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ et ledit au moins monomère méthacrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_2$ sont versés dans le réacteur en deux fois : avec le solvant de polymérisation et pendant la première coulée.
- 10 24. Procédé selon l'une des revendications 19 à 23, caractérisé en ce que l'on verse du solvant de polymérisation pendant la première coulée.
25. Procédé selon l'une des revendications 19 à 24, caractérisé en ce que l'on verse du solvant de polymérisation pendant la deuxième coulée.
- 15 26. Procédé selon l'une des revendications 19 à 25, caractérisé en ce que l'acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ et le méthacrylate $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_2$ sont dans des proportions massiques comprises entre 30 :70 et 70 :30, de préférence entre 40 :50 et 50 :40.
- 20 27. Procédé selon l'une des revendications 19 à 26, caractérisé en ce que R_2 représente un radical isobornyle.
- 25 28. Procédé selon l'une des revendications 19 à 27, caractérisé en ce que la proportion de l'acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ et du méthacrylate $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_2$ va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 60 à 80%.
- 30 29. Procédé selon l'une des revendications 19 à 28, caractérisé en ce que l'acide acrylique représente de 1 à 10% en poids, de préférence de 3 à 8% du poids de tous les monomères introduits dans le réacteur.
- 35 30. Procédé selon l'une des revendications 19 à 29, caractérisé en ce que le monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C est un monomère acrylate de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$, R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S.
- 40 31. Procédé selon l'une des revendications 19 à 30, caractérisé en ce que le monomère acide acrylique et le monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont dans des proportions massiques comprises entre 10 :90 et 20 :80, de préférence de l'ordre de 30 :70.
- 45 32. Procédé selon l'une des revendications 19 à 31, caractérisé en ce que le monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C est l'acrylate d'isobutyle.
- 50 33. Polymère susceptible d'être obtenu selon le procédé de l'une des revendications 19 à 32.
34. Composition cosmétique comprenant un polymère selon la revendication 33 ou un polymère obtenu selon le procédé de l'une des revendications 19 à 32.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 683161
FR 0653144

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	EP 1 411 069 A2 (OREAL [FR]) 21 avril 2004 (2004-04-21) * revendications; exemples 15,27 *	1-34	
A	EP 1 421 928 A2 (OREAL [FR]) 26 mai 2004 (2004-05-26) * revendications; exemples *	1-34	
A	EP 1 518 535 A (OREAL [FR]) 30 mars 2005 (2005-03-30) * revendications; exemples *	1-34	
A	US 2005/095213 A1 (BLIN XAVIER [FR] ET AL) 5 mai 2005 (2005-05-05) * exemples 1,17 *	1-34	
A	EP 1 518 534 A2 (OREAL [FR]) 30 mars 2005 (2005-03-30) * exemple 1 *	1-34	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 février 2007		IRAEGUI RETOLAZA, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0653144 FA 683161**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-02-2007**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1411069	A2	21-04-2004	BR 0303891 A	08-09-2004
			CN 1504488 A	16-06-2004
			JP 2004149772 A	27-05-2004
			KR 20040027429 A	01-04-2004
			MX PA03008714 A	10-09-2004
			US 2004120920 A1	24-06-2004

EP 1421928	A2	26-05-2004	AU 2003283477 A1	19-04-2004
			AU 2003283478 A1	19-04-2004
			AU 2003285389 A1	19-04-2004
			AU 2003286204 A1	19-04-2004
			AU 2003288305 A1	19-04-2004
			AU 2003290143 A1	19-04-2004
			AU 2003299069 A1	19-04-2004
			AU 2003299070 A1	19-04-2004
			AU 2003299071 A1	19-04-2004
			AU 2003299072 A1	19-04-2004
			BR 0303890 A	08-09-2004
			BR 0314489 A	02-08-2005
			EP 1545450 A2	29-06-2005
			EP 1545438 A2	29-06-2005
			EP 1545443 A2	29-06-2005
			EP 1545439 A2	29-06-2005
			EP 1545440 A2	29-06-2005
			EP 1565148 A2	24-08-2005
			EP 1545441 A2	29-06-2005
			EP 1545436 A2	29-06-2005
			EP 1545442 A2	29-06-2005
			WO 2004028492 A2	08-04-2004
			WO 2004028493 A2	08-04-2004
			WO 2004028488 A2	08-04-2004
			WO 2004028489 A2	08-04-2004
			WO 2004028490 A2	08-04-2004
			WO 2004028491 A2	08-04-2004
			WO 2004028494 A2	08-04-2004
			WO 2004028485 A2	08-04-2004
			WO 2004028486 A2	08-04-2004
			WO 2004028487 A2	08-04-2004
			JP 2004269497 A	30-09-2004
			JP 2006510734 T	30-03-2006
			JP 2006507364 T	02-03-2006
			JP 2006507365 T	02-03-2006
			JP 2006507366 T	02-03-2006
			JP 2006503921 T	02-02-2006
			JP 2006503922 T	02-02-2006
			JP 2006507367 T	02-03-2006

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0653144 FA 683161**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-02-2007**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1421928 A2		US 2006127334 A1	15-06-2006
		US 2006134032 A1	22-06-2006
		US 2006147402 A1	06-07-2006
		US 2006115444 A1	01-06-2006
		US 2006147403 A1	06-07-2006
		US 2006093568 A1	04-05-2006
		US 2006134051 A1	22-06-2006
		US 2006099164 A1	11-05-2006
		US 2006134044 A1	22-06-2006
		US 2004120906 A1	24-06-2004
EP 1518535 A	30-03-2005	CN 1636539 A	13-07-2005
		FR 2860143 A1	01-04-2005
		JP 2005104979 A	21-04-2005
		KR 20050030589 A	30-03-2005
US 2005095213 A1	05-05-2005	AUCUN	
EP 1518534 A2	30-03-2005	CN 1615811 A	18-05-2005
		FR 2860142 A1	01-04-2005
		JP 2005126417 A	19-05-2005
		KR 20050030614 A	30-03-2005