

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :

2 965 176

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

②1 N° d'enregistrement national :

10 57695

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : A 61 K 8/89 (2006.01), A 61 K 8/81, A 61 Q 1/00, 1/06

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.09.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 30.03.12 Bulletin 12/13.

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) : FERRARI VERONIQUE et BOUARFA  
BOUCHRA.

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

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤4 COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN POLYMERE SEQUENCE, UNE POUDRE DE  
POLYMETHYLSILSESQUIOXANE ET UNE RESINE HYDROCARBONEE.

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

a) au moins un copolymère éthylénique séquencé (éga-  
lement appelé polymère éthylénique séquencé), contenant  
au moins une première séquence ayant une température de  
transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40°C, et au  
moins une deuxième séquence ayant une température de  
transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, ladite premiè-  
re séquence et ladite deuxième séquence étant reliées en-  
tre elles par un segment intermédiaire statistique  
comprenant au moins un monomère constitutif de la premiè-  
re séquence et au moins un monomère constitutif de la  
deuxième séquence, et ledit copolymère séquencé ayant un  
indice de polydispersité I supérieur à 2,

b) au moins une résine hydrocarbonée de poids molé-  
culaire moyen en nombre inférieur ou égal à 10000 g/mol, et  
c) au moins une poudre de polyméthylsilsesquioxane.

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

FR 2 965 176 - A1



La présente invention se rapporte à une composition cosmétique de maquillage et/ou de soin de la peau ou des lèvres comprenant une résine hydrocarbonée, un polymère éthylénique séquencé et une poudre de polyméthylsilsesquioxane.

5 Dans le domaine cosmétique, la mise au point de formulations dotées à la fois de bonnes propriétés en termes d'application, et de propriétés satisfaisantes en termes de confort, de brillance, de tenue, notamment de tenue de la couleur du dépôt de maquillage ou de soin, relève d'un objectif permanent.

Il est connu dans le document EP 1 621 229 des compositions de rouge à lèvres comprenant une résine hydrocarbonée dite « tackifiante », telle que les copolymères 10 indène/méthylstyrène/styrène hydrogéné commercialisées sous la dénomination « REGALITE » par la société Eastman Chemical afin d'obtenir un dépôt brillant sur les lèvres.

Cependant, les compositions cosmétiques, solides de type bâton (stick) contenant ces résines sont généralement dures et donc difficile appliquer sur la peau ou les 15 lèvres ; elles sont peu onctueuse et se délitent mal sur la peau ou les lèvres et conduisent à la formation d'un dépôt de fine épaisseur. Le dépôt n'étant pas suffisamment épais, celui-ci se détériore plus rapidement dans le temps (notamment après 1 heure) et présente ainsi une mauvaise tenue, induisant de ce fait une mauvaise tenue de la couleur et de la brillance du dépôt.

20 Il est également connu des compositions liquides comprenant de telles résines, telles que des compositions de mascara comme décrite dans la demande WO2007/031872 pouvant être associées à un polymère filmogène tel que ceux décrit dans les demandes EP1411069 ou WO04/028488. Cependant, ces compositions présentent l'inconvénient de ne pas permettre l'obtention d'un dépôt présentant un niveau de brillance et en particulier 25 un niveau de tenue suffisamment élevé, et peuvent en outre se révéler collantes.

Il est connu qu'il peut être utile d'ajouter des charges dans une composition pour moduler les propriétés cosmétiques de celle-ci. Il s'avère que l'addition de charges telles que du talc, des polyamides ou de la silice précipitées ne permettent pas d'augmenter 30 la tenue d'un dépôt réalisé avec la composition sur la peau et/ou les lèvres sans diminuer de la brillance et/ou du confort et /ou de difficulté d'application en conférant aux compositions de maquillage des duretés pour les sticks et des viscosités pour les liquides qui sont trop élevées.

En conséquence, il demeure à ce jour un besoin d'une composition de maquillage et/ou de soin de la peau et/ou des lèvres, permettant d'obtenir un dépôt sur la peau et/ou les lèvres, présentant une tenue de la couleur et de la brillance et du confort satisfaisantes, à l'application et dans le temps, notamment 1 heure après l'application, ainsi qu'une sensation de collant réduite.

Les inventeurs ont découvert qu'une telle composition pouvait être obtenue en associant à une résine hydrocarbonée un copolymère éthylénique séquencé particulier, ainsi qu'une charge siliconée particulière, en particulier une poudre de polyméthylsilsesquioxane.

Une telle composition appliquée sur la peau et/ou les lèvres, permet d'obtenir un dépôt (notamment de maquillage) présentant de bonnes propriétés de tenue, notamment de tenue de la couleur, et qui soit brillant. La composition selon l'invention permet également selon certains modes de réalisation avantageux d'obtenir un dépôt sur la peau et/ou les lèvres peu ou non collant.

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

a) au moins un copolymère éthylénique séquencé, contenant au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) supérieure ou égale à  $40^\circ\text{C}$  et étant issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs premiers monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à  $40^\circ\text{C}$ , et au moins une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à  $20^\circ\text{C}$  et étant issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs deuxièmes monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à  $20^\circ\text{C}$ , ladite première séquence et ladite deuxième séquence étant reliées entre elles par un segment intermédiaire statistique comprenant au moins un desdits premiers monomères constitutifs de la première séquence et au moins un desdits deuxièmes monomères constitutifs de la deuxième séquence, et ledit copolymère séquencé ayant un indice de polydispersité  $I$  supérieur à 2,

b) au moins une résine hydrocarbonée de poids moléculaire moyen en nombre inférieur ou égal à 10000 g/mol, et

c) au moins une poudre de polyméthylsilsesquioxane.

5 Les compositions selon l'invention sont de préférence des compositions de maquillage de la peau et/ou des lèvres.

De façon surprenante, la poudre de polyméthylsilsesquioxane permet d'obtenir une composition dont le dépôt présente un niveau de tenue, en particulier de tenue de la couleur, amélioré, sans perdre en brillance et présentant une sensation de collant réduit.

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

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'une composition telle que décrite précédemment pour obtenir un maquillage de la peau ou des lèvres présentant des  
15 propriétés de brillance et/ou de tenue de la couleur, et de préférence peu ou non collant.

### **Résine hydrocarbonée**

La composition selon l'invention comprend au moins une résine hydrocarbonée.

20 La résine utilisée dans la composition selon l'invention (également appelée résine tackifiante) a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre inférieure ou égale à 10 000 g/mol, notamment allant de 250 à 10 000 g/mol de préférence inférieure ou égale à 5 000 g/mol, notamment allant de 250 à 5 000 g/mol, mieux, inférieure ou égale à 2 000 g/mol notamment allant de 250 à 2 000 g/mol et encore mieux inférieure ou égale à 1  
25 000 g/mol notamment allant de 250 à 1 000 g/mol.

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

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

Les résines hydrocarbonées sont choisies parmi les polymères de faible poids moléculaire qui peuvent être classifiées, selon le type de monomère qu'elles comprennent, en :

- 5 - résines hydrocarbonées indéniques, de préférence telles que les résines issues de la polymérisation en proportion majoritaire de monomère indène et en proportion minoritaire de monomère choisi parmi le styrène, le méthylindène, le méthylstyrène et leurs mélanges. Ces résines pouvant éventuellement être hydrogénées. Ces résines peuvent présenter un poids moléculaire allant de 290 à 1150 g/mol.  
Comme exemples de résines indéniques, on peut citer celles commercialisées sous la référence ESCOREZ 7105 par la société Exxon Chem., NEVCHEM 100 et NEVEX 100 par la société Neville Chem., NORSOLENE S105 par la société Sartomer, PICCO 6100 par la société Hercules et RESINALL par la société Resinall Corp., ou les copolymères indène/méthylstyrène/styrène hydrogéné commercialisées sous la dénomination « REGALITE » par la société Eastman  
10 Chemical, en particulier REGALITE R 1100, REGALITE R 1090, REGALITE R-7100, REGALITE R1010 HYDROCARBON RESIN, REGALITE R1125 HYDROCARBON RESIN.
- 15 - les résines aliphatiques de pentanediène telles que celle issues de la polymérisation majoritairement du monomères 1,3-pentanediène (trans ou cis pipérylène) et de monomère minoritaire choisi parmi l'isoprène, le butène, le 2-méthyl-2-butène, le pentène, le 1,4-pentanediène et leurs mélanges. Ces résines peuvent présenter un poids moléculaire allant de 1000 à 2500 g/mol.  
De telles résines du 1,3-pentanediène sont commercialisées par exemple sous les références PICCOTAC 95 par la société Eastman Chemical, ESCOREZ 1304 par la  
20 société Exxon Chemicals, NEVTAC 100 par la société Neville Chem. ou WINGTACK 95 par la société Goodyear;
- 25 - les résines mixtes de pentanediène et d'indène, qui sont issues de la polymérisation d'un mélange de monomères de pentanediène et d'indène tels que ceux décrits ci-dessus, comme par exemple les résines commercialisées sous la référence  
30 ESCOREZ 2101 par la société Exxon Chemicals., NEVPENE 9500 par la société Neville Chem., HERCOTAC 1148 par la société Hercules., NORSOLENE A 100

par la société Sartomer, WINGTACK 86, WINGTACK EXTRA et WINGTACK PLUS par la société Goodyear,

- 5 - les résines diènes des dimères du cyclopentadiène telles que celles issues de la polymérisation de premier monomère choisi parmi l'indène et le styrène, et de deuxième monomère choisi parmi les dimères du cyclopentadiène tels que le dicyclopentadiène, le méthylcyclopentadiène, les autres dimères du pentadiène, et leurs mélanges. Ces résines présentent généralement un poids moléculaire allant de 500 à 800 g/mol, telles que par exemple celles commercialisées sous la référence BETAPRENE BR 100 par la société Arizona  
10 Chemical Co., NEVILLE LX-685-125 et NEVILLE LX-1000 par la société Neville Chem., PICCODIENE 2215 par la société Hercules, PETRO-REZ 200 par la société Lawter ou RESINALL 760 par la société Resinall Corp. ;
- 15 - les résines diènes des dimères de l'isoprène telles que les résines terpéniques issues de la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi  $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène, le limonène, et leurs mélanges. Ces résines peuvent présenter un poids moléculaire allant de 300 à 2000 g/mol. De telles résines sont commercialisées par exemple sous la dénomination PICCOLYTE A115 et S125 par la société Hercules, ZONAREZ 7100 ou ZONATAC 105 LITE par la société ARIZONA Chem ;
- 20 - les polyoléfines C6-C20 hydrogénées telles que celles commercialisées sous les dénominations EASTOTAC H-142W, EASTOTAC H-142R, et EASTOTAC H-100W par la société Eastman Chemical Co.

Selon un mode préféré de réalisation, la résine hydrocarbonée est choisie parmi les résines hydrocarbonées indéniques, en particulier les copolymères  
25 indène/méthylstyrène/styrène hydrogéné, tels que ceux commercialisées sous la dénomination « REGALITE » par la société Eastman Chemical, tels que la REGALITE R 1100, REGALITE R 1090, REGALITE R-7100, REGALITE R1010 HYDROCARBON RESIN, REGALITE R1125 HYDROCARBON RESIN.

30 La résine hydrocarbonée peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 à 45 % en poids, par rapport au poids total de la

composition, de préférence allant de 0,5 à 30 % en poids, plus préférentiellement allant de 1 à 15 % en poids.

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins 1 % en poids de résine hydrocarbonée, par rapport au poids total de la composition.

5

### **COPOLYMERE ETHYLENIQUE SEQUENCE**

La composition selon la présente invention contient au moins un copolymère éthylénique séquencé (également appelé polymère éthylénique séquencé), contenant au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) supérieure ou égale à 40°C et étant issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs premiers monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, et au moins une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C et étant issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs deuxièmes monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, ladite première séquence et ladite deuxième séquence étant reliées entre elles par un segment intermédiaire statistique comprenant au moins un desdits premiers monomères constitutifs de la première séquence et au moins un desdits deuxièmes monomères constitutifs de la deuxième séquence, et ledit copolymère séquencé ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.

20

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

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

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

25

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

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

30

Cela signifie que le polymère éthylénique séquencé utilisé selon la présente invention ne contient pas de monomères multifonctionnels, qui permettent de casser la linéarité d'un polymère afin d'obtenir un polymère branché ou voire réticulé, en fonction

du taux de monomère multifonctionnel. Le polymère utilisé selon l'invention ne contient pas non plus de macromonomères (par « macromonomère » on entend un monomère monofonctionnel ayant un groupe pendent de nature polymérique, et ayant de préférence une masse moléculaire supérieure à 500 g/mol, ou bien un polymère comportant sur une  
5 seule de ses extrémités un groupe terminal polymérisable (ou à insaturation éthylénique)), qui sont utilisés à la préparation d'un polymère greffé.

On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes "première" et "deuxième" séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs)  
10 dans la structure du polymère.

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

Par "séquences incompatibles l'une avec l'autre", on entend que le mélange  
15 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  
20 polymères et dudit solvant de polymérisation, étant entendu que :

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

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

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

Le polymère séquencé selon l'invention comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence. Le segment intermédiaire (également appelé séquence intermédiaire) a une température de transition vitreuse Tg comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

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

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

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

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

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

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

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

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

30

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).

5 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.

10 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  $R_{2h} < 50\%$ .

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

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

20 On obtient alors un film d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et d'une longueur de 80 mm.

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

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

On détermine la recouvrance instantanée  $R_i$  de la manière suivante :

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

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

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

5

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

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

10

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

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

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%.

20

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

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

25

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).

30

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

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

### **Première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

15 Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

20 - des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg supérieures ou égales à 40°C, par exemple une Tg allant de 40°C à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, et

25 - des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg inférieures à 40°C, choisis parmi les monomères ayant une Tg comprise entre 20°C à 40°C et/ou les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C à, tels que décrits plus loin.

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

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

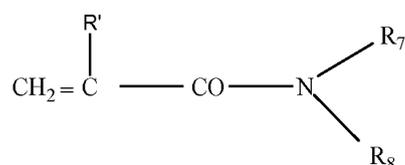
dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou  $\text{R}_1$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ , de préférence un cycloalkyle  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{12}$ , tel que le méthacrylate d'isobornyle,

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

dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  tel qu'un groupe isobornyle ou un groupe tertio butyle,

10

- les (méth)acrylamides de formule :



où  $\text{R}_7$  et  $\text{R}_8$  identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isoheptyle, iso-octyle, ou isononyle ; ou  $\text{R}_7$  représente H et  $\text{R}_8$  représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl,

et  $\text{R}'$  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 ,

20

- et leurs mélanges.

La première séquence est avantageusement obtenue à partir d'au moins un monomère acrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  et d'au moins un monomère méthacrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_2$  dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ , de préférence un cycloalkyle  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{12}$ , tel que l'isobornyle. Les monomères et leurs proportions sont de préférence choisis de telle sorte que la température de transition vitreuse de la première séquence est supérieure ou égale à  $40^\circ\text{C}$ .

25

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

- i) d'au moins un monomère acrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ , de préférence un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{12}$ , tel que l'isobornyle,
- 5 - ii) et d'au moins un monomère méthacrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$  dans laquelle  $\text{R}'_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ , de préférence un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{12}$ , tel que l'isobornyle.

Selon un mode de mise en œuvre, la première séquence est obtenue à partir  
10 d'au moins un monomère acrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{12}$ , tel que l'isobornyle, et d'au moins un monomère méthacrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$  dans laquelle  $\text{R}'_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{12}$ , tel que l'isobornyle.

De façon préférée,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}'_2$  représentent indépendamment ou simultanément  
15 un groupe isobornyle.

De façon préférée, le copolymère séquencé comprend de 50 à 80 % en poids de méthacrylate/acrylate d'isobornyle, de 10 à 30 % en poids d'acrylate d'isobutyle et de 2 à 10 % en poids d'acide acrylique.

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

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 :60 et 60 :40, notamment de l'ordre de 50 :50.

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

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

### **Deuxième séquence de température de transition vitreuse inférieure à 20°C.**

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

inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de - 100 °C à 10 °C, notamment allant de – 30°C à 10°C.

La deuxième séquence est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs deuxièmes monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces 5 monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

Cette séquence peut également être appelée « séquence souple ».

Le monomère ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C (appelé deuxième 10 monomère) est, de préférence, choisi parmi les monomères suivants:

- les acrylates de formule  $CH_2 = CHCOOR_3$ ,  
 R<sub>3</sub> représentant un groupe alkyle non substitué en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertio-butyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement 15 intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,

- les méthacrylates de formule  $CH_2 = C(CH_3)-COOR_4$ ,  
 R<sub>4</sub> représentant un groupe alkyle non substitué en C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis 20 parmi O, N et S;

- les esters de vinyle de formule  $R_5-CO-O-CH = CH_2$   
 où R<sub>5</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié ;  
 - les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>,  
 25 - les N-alkyl en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,  
 - et leurs mélanges.

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

30

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.

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

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

10 Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

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

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

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

20

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

$\text{R}_9$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  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) ;

25

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

$\text{R}_{10}$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  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-

30

hydroxyéthyle, ou  $R_{10}$  représente un alkyle en  $C_1$  à  $C_{12}$ -O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 10 fois, par exemple méthoxy-POE, ou  $R_8$  représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 10 motifs d'oxyde d'éthylène.

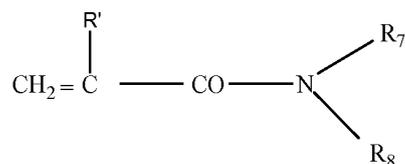
5

En particulier, la première séquence peut comprendre à titre de monomère additionnel :

- de l'acide (méth)acrylique, de préférence de l'acide acrylique,
- de l'acrylate de tertiobutyle
- les méthacrylates de formule  $CH_2 = C(CH_3)-COOR_1$

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

- les (méth)acrylamides de formule :



15

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, isoctyle, ou isononyle ; ou  $R_7$  représente H et  $R_8$  représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl,

20 et  $R'$  désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- et leurs mélanges.

25

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

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

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

De préférence, le polymère comprend au moins des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion équivalente en poids dans la première séquence, et des monomères acrylate d'isobutyle et acide acrylique dans la 10 deuxième séquence, la première séquence représentant 70% en poids du polymère.

De préférence, le polymère comprend au moins des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion équivalente en poids dans la première séquence, et des monomères acrylate d'isobutyle et acide acrylique dans la 15 deuxième séquence. De façon préférée, la séquence de Tg supérieure à 40°C représentant 70% en poids du polymère, et l'acide acrylique représentant 5% en poids du polymère.

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

20 Selon un mode de réalisation préféré, la deuxième séquence comprend de l'acide acrylique à titre de monomère additionnel. En particulier, la deuxième séquence est avantageusement obtenue à partir d'un monomère acide acrylique et d'au moins un autre monomère ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C.

Selon un mode de réalisation préféré, l'invention concerne une composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin des lèvres et/ou de la peau comprenant, dans 25 un milieu physiologiquement acceptable, au moins un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{12}$  et/ou au moins un monomère méthacrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$  dans laquelle  $\text{R}'_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{12}$ , au moins un deuxième monomère acrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ , dans laquelle  $\text{R}_3$  30 représente un groupe alkyle non substitué en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$ , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, et au moins un monomère acide acrylique, au moins une résine

hydrocarbonée de poids moléculaire moyen en nombre inférieur ou égal à 10000 g/mol, et au moins une poudre de polyméthylsilésquioxane.

De façon préférée, le copolymère utilisé dans les compositions selon l'invention est obtenu à partir d'au moins un monomère méthacrylate d'isobornyle, d'au moins un monomère acrylate d'isobornyle, d'au moins un monomère acrylate d'isobutyle et d'au moins un monomère d'acide acrylique.

Avantageusement, le copolymère utilisé dans l'invention comprend de 50 à 80 % en poids de mélange méthacrylate/acrylate d'isobornyle, de 10 à 30 % en poids d'acrylate d'isobutyle et de 2 à 10 % en poids d'acide acrylique.

Le copolymère séquencé peut avantageusement comprendre plus de 2 % en poids de monomères acide acrylique, et notamment de 2 à 15 % en poids, par exemple de 3 à 15 % en poids, en particulier de 4 à 15 % en poids, voire de 4 à 10 % en poids de monomères acide acrylique, par rapport au poids total dudit copolymère.

Les monomères constitutifs de la deuxième séquence et leurs proportions sont choisis de telle sorte que la température de transition vitreuse de la deuxième séquence est inférieure ou égale à 20°C.

### **Segment intermédiaire**

20

Le segment intermédiaire (également appelé séquence intermédiaire) relie la première séquence et la deuxième séquence du polymère utilisé selon la présente invention. Le segment intermédiaire résulte de la polymérisation :

- i) du ou des premiers monomères, et éventuellement du ou des monomères additionnels, restant disponibles après leur polymérisation à un taux de conversion d'au maximum 90% pour former la première séquence,
- ii) et du ou des deuxièmes monomères, et éventuellement du ou des monomères additionnels, ajoutés dans le mélange réactionnel.

30

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

Ainsi le segment intermédiaire comprend les premiers monomères disponibles, résultant d'un taux de conversion de ces premiers monomères inférieur ou égal à 90%, lors de l'introduction du ou des deuxièmes monomères lors de la synthèse du polymère.

5 Le segment intermédiaire du polymère séquencé est un polymère statistique (peut également être appelé une séquence statistique). C'est-à-dire qu'il comprend une répartition statistique du ou des premiers monomères et du ou des deuxièmes monomères ainsi que du ou des monomères additionnels éventuellement présents.

10 Ainsi, le segment intermédiaire est une séquence statistique, de même que la première séquence et la deuxième séquence si elles ne sont pas des homopolymères (c'est-à-dire si elles sont toutes deux formées à partir d'au moins deux monomères différents).

#### **Procédé de préparation du copolymère :**

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

20 La polymérisation radicalaire libre est effectuée en présence d'un amorceur dont la nature est adaptée, de façon connue, en fonction de la température de polymérisation souhaitée et du solvant de polymérisation. En particulier, l'amorceur peut être choisi parmi les amorceurs à fonction peroxyde, les couples d'oxydoréduction, ou d'autres amorceurs de polymérisation radicalaire connus de l'homme de l'art.

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

- 25
- a. les peroxyesters, tel que le tertbutyl-péroxyacétate, le perbenzoate de tertibutyle, le tertbutyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S d'Akzo Nobel), le 2,5-bis(2-éthylhexanoylpéroxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox 141 d'Akzo Nobel) ;
  - b. les peroxydicarbonates, tel que le di-isopropylpéroxydicarbonate ;
  - 30 c. les peroxyketones, tel que le méthyléthylcétone peroxyde ;
  - d. hydroperoxydes, tel que l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), le tertbutylhydroperoxyde ;
  - e. les peroxydes de diacycle, tel que l'acétyl peroxyde, le benzoyl peroxyde ;

- f. les peroxydes de dialkyle, tel que le di-tertiobutyle peroxyde ;
- g. les peroxydes inorganiques, tel que le peroxydisulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ );

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

                  Selon un mode de réalisation préférée, l'amorceur est choisi parmi les peroxydes organiques comprenant de 8 à 30 atomes de carbone. De façon préférée, l'amorceur utilisé est le 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane commercialisé sous la référence Trigonox<sup>®</sup> 141 par la société Akzo Nobel.

                  Le copolymère séquencé utilisé selon l'invention est préparé par polymérisation radicalaire libre et non par polymérisation contrôlée ou vivante. En particulier, la polymérisation du copolymère éthylénique séquencé est réalisée en l'absence d'agents de contrôle, et en particulier en l'absence d'agent de contrôle classiquement  
15 utilisés dans les procédés de polymérisation vivante ou contrôlée tels que les nitroxydes, les alcoxyamines, les dithioesters, les dithiocarbamates, les dithiocarbonates ou xanthates, les trithiocarbonates, les catalyseurs à base de cuivre, par exemple.

                  Comme indiqué précédemment, le segment intermédiaire est une séquence  
20 statistique, de même que la première séquence et la deuxième séquence si elles ne sont pas des homopolymères (c'est-à-dire si elles sont toutes deux formées à partir d'au moins deux monomères différents).

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

                  - on verse dans le réacteur, une partie du solvant de polymérisation et  
30 éventuellement une partie de l'amorceur et des monomères de la première coulée, mélange que l'on chauffe à une température de réaction comprise entre 60 et 120 °C,

- on verse ensuite, en une première coulée, ledit au moins un premier monomère de Tg supérieure ou égale à 40°C et éventuellement une partie de l'amorceur que l'on laisse à réagir pendant une durée T correspondant à un taux de conversion desdits monomères de 90 % maximum,

5           - on verse ensuite dans le réacteur, en une deuxième coulée, à nouveau de l'amorceur de polymérisation, ledit au moins un deuxième monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C, qu'on laisse réagir pendant une durée T' au bout de laquelle le taux de conversion desdits monomères atteint un plateau,

- on ramène le mélange réactionnel à température ambiante.

10

De façon préférée, le copolymère peut être préparé par polymérisation radicalaire libre, en particulier par un procédé consistant à mélanger, dans un même réacteur, un solvant de polymérisation, un amorceur, un monomère acide acrylique, au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C, au moins un  
15 monomère acrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ , et au moins un monomère méthacrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$  dans laquelle  $\text{R}'_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ , selon la séquence d'étape suivante :

- on verse dans le réacteur, une partie du solvant de polymérisation et  
20 éventuellement une partie de l'amorceur et des monomères de la première coulée, mélange que l'on chauffe à une température de réaction comprise entre 60 et 120 °C,

- on verse ensuite, en une première coulée, ledit au moins monomère acrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  et ledit au moins monomère méthacrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$  en tant que monomères de Tg supérieure ou égale à 40°C, et  
25 éventuellement une partie de l'amorceur que l'on laisse à réagir pendant une durée T correspondant à un taux de conversion desdits monomères de 90 % maximum,

- on verse ensuite dans le réacteur, en une deuxième coulée, à nouveau de l'amorceur de polymérisation, le monomère acide acrylique et ledit au moins monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C, qu'on laisse réagir pendant une durée T' au  
30 bout de laquelle le taux de conversion desdits monomères atteint un plateau,

- on ramène le mélange réactionnel à température ambiante.

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

- 5 - 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 ;
- 10 - 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 ;
- 15 - les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, le cyclohexane, l'isohexadécane ;
- les composés cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ; les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.

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

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

25

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

30

- on verse dans le réacteur, une partie du solvant de polymérisation et éventuellement une partie de l'amorceur et des monomères de la première coulée, mélange que l'on chauffe à une température de réaction comprise entre 60 et 120 °C,

5 - on verse ensuite, en une première coulée, ledit au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C et éventuellement une partie de l'amorceur que l'on laisse à réagir pendant une durée T correspondant à un taux de conversion desdits monomères de 90 % maximum,

10 - on verse ensuite dans le réacteur, en une deuxième coulée, à nouveau de l'amorceur de polymérisation, ledit au moins un monomère de Tg supérieure ou égale à 40°C, qu'on laisse réagir pendant une durée T' au bout de laquelle le taux de conversion desdits monomères atteint un plateau,

- on ramène le mélange réactionnel à température ambiante.

15 Selon un mode préféré de mise en œuvre, le copolymère peut être préparé par polymérisation radicalaire libre selon un procédé de préparation, consistant à mélanger, dans un même réacteur, un solvant de polymérisation, un amorceur, un monomère acide acrylique, au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C, au moins un monomère de Tg supérieure ou égale à 40°C, et en particulier en tant que monomères de Tg supérieure ou égale à 40°C, au moins un monomère acrylate de formule  
20  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ , et au moins un monomère méthacrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$  dans laquelle  $\text{R}'_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ , selon la séquence d'étape suivante :

25 - on verse dans le réacteur, une partie du solvant de polymérisation et éventuellement une partie de l'amorceur et des monomères de la première coulée, mélange que l'on chauffe à une température de réaction comprise entre 60 et 120 °C,

- on verse ensuite, en une première coulée, le monomère acide acrylique et ledit au moins monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C et éventuellement une partie de l'amorceur que l'on laisse à réagir pendant une durée T correspondant à un taux de conversion desdits monomères de 90 % maximum,

30 - on verse ensuite dans le réacteur, en une deuxième coulée, à nouveau de l'amorceur de polymérisation, ledit au moins un monomère acrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  et ledit au moins un monomère méthacrylate de formule

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$ , en tant que monomère de  $T_g$  supérieure ou égale à  $40^\circ\text{C}$ , 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.

5 La température de polymérisation est de préférence de l'ordre de  $90^\circ\text{C}$ .

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

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

10 Le solvant de synthèse utilisé pour la polymérisation du copolymère filmogène est généralement choisi parmi les huiles volatiles dont le point éclair est inférieur à  $80^\circ\text{C}$ , tel que l'isododécane par exemple.

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

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

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

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

La composition selon l'invention comprend de préférence de 0,5 à 40 % en poids de copolymère éthylénique séquencé, et avantageusement de 1 à 40 % en poids, notamment de 2 à 30 % en poids, voire de 2 à 20 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

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

De façon préférée, le ratio pondéral résine hydrocarbonée de poids moléculaire moyen en nombre inférieur ou égal à 10000 g/mol / copolymère éthylénique séquencé est compris entre 1/20 et 20/1, de préférence entre 1 /10 et 10/1, ou mieux entre 1/5 et 5/1.

#### **Poudre de polyméthylsilsesquioxane**

La composition selon l'invention comprend au moins une charge siliconée, et de façon préférée, cette charge siliconée est une poudre de polyméthylsilsesquioxane.

La présence d'une telle charge permet notamment d'améliorer la tenue, et en particulier la tenue de la couleur du dépôt sur la peau ou les lèvres réalisé avec la composition, sans perdre en brillance. La composition selon l'invention permet également l'obtention d'un dépôt peu ou non collant.

Comme poudre de polyméthylsilsesquioxane, on peut utiliser celle commercialisée sous la dénomination TOSPEARL par la société Momentive Performance Materials, et notamment sous la référence Tospearl 145 A.

En particulier, la composition selon l'invention comprend une poudre de polyméthylsilsesquioxane, en une teneur allant de 0,1 % à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, notamment de 0,1% à 30 % en poids, de préférence allant de 1 % à 20 % en poids, et préférentiellement allant de 2 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins une poudre de polyméthylsilésquioxane, en une teneur supérieure ou égale à 1% en poids, par rapport au poids total de la composition.

- 5 Une composition selon l'invention comprend avantageusement poudre de polyméthylsilésquioxane et une résine hydrocarbonée dans un rapport pondéral résine hydrocarbonée / poudre de polyméthylsilésquioxane variant de 0,5 à 10 et plus particulièrement de 1 à 4. De façon préférée, le rapport pondéral résine hydrocarbonée / poudre de polyméthylsilésquioxane varie de 2 à 3.

10

#### **Milieu Physiologiquement acceptable**

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

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

De façon préférée, le milieu physiologiquement acceptable comprend au moins une phase grasse.

- 20 **Phase grasse :**

La composition selon l'invention comprend de préférence au moins une phase grasse et notamment une phase grasse liquide comprenant au moins une huile.

#### **Huiles**

La composition selon l'invention comprend de préférence au moins une huile.

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

#### **Huile non volatile**

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins une huile non volatile.

- 30 Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur les matières kératiniques à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à  $10^{-3}$  mm de Hg (0,13 Pa). On peut

également définir une huile non volatile comme ayant une vitesse d'évaporation telle que dans les conditions définies précédemment, la quantité évaporée au bout de 30 minutes est inférieure à 0,07mg/cm<sup>2</sup>.

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins une  
5 huile non volatile choisie parmi les huiles hydrocarbonées, les huiles siliconées et/ou les huiles fluorées.

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

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

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

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

20 Selon un premier mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend au moins une huile non volatile hydrocarbonées.

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

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

- l'huile de paraffine ou ses dérivés,
- la vaseline,
- 25 - les polybutylènes tels que L'INDOPOL H-100 (de masse molaire ou MW=965 g/mol), L'INDOPOL H-300 (MW=1340 g/mol), L'INDOPOL H-1500 (MW=2160g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société AMOCO,
- les polyisobutylènes hydrogénés tels que le Parléam<sup>®</sup> commercialisé par la société NIPPON OIL FATS, le PANALANE H-300 E commercialisé ou fabriqué par la  
30 société AMOCO (MW =1340 g/mol), le VISEAL 20000 commercialisé ou fabriqué par la société SYNTEAL (MW=6000 g/mol), le REWOPAL PIB 1000 commercialisé ou fabriqué par la société WITCO (MW=1000 g/mol),

- les polydécènes et les polydécènes hydrogénés tels que : le PURESYN 10 (MW=723 g/mol), le PURESYN 150 (MW=9200 g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société MOBIL CHEMICALS,
- 5 2/ les copolymères vinylpyrrolidone/1-héxadécène, comme par exemple celui vendu sous la dénomination ANTARON V-216 (également appelé Ganex V216) par la société ISP (MW=7300 g/mol),
- 3/ les huiles ester hydrocarbonées (c'est-à-dire comprenant au moins un groupe ester)
- 10 comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole, telles que :
- les esters d'acide gras, en particulier de 4 à 22 atomes de carbone, et notamment d'acide octanoïque, d'acide heptanoïque, d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique comme le dioctanoate de propylène glycol, le monoisostéarate
  - 15 de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol,
  - les esters de synthèse comme les huiles de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 4 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 4 à
  - 20 40 atomes de carbone à condition que  $R_1 + R_2$  soit  $\geq 16$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le palmitate d'éthyl 2-hexyle, le néopentanoate d'octyldodécyle, le stéarate d'octyl-2 dodécyle, l'érucate d'octyl-2 dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le benzoate d'octyl-2 dodécyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools,
  - 25 le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyldodécyle, le succinate de 2-diéthyl-hexyle; de façon préférée, les esters de synthèse  $R_1COOR_2$  préférés dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 4 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 4 à 40 atomes de
  - 30 carbone sont tels que  $R_1$  et  $R_2$  soit  $\geq 20$  ;

- les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le stéarate de glycérine; le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et

5 - les esters du pentaérythritol ; les esters d'acides aromatiques et d'alcools comprenant 4 à 22 atomes de carbone, notamment le trimellitate de tridécyle

4/ les huiles ester hydrocarbonées ayant une masse molaire supérieure à 650 g/mole, tels que

- les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70 comme le tétrapélargonate de pentaérythrityle (MW=697 g/mol),
- 10 - les esters hydroxylés tels que le triisostéarate de polyglycérol-2 (MW=965 g/mol),
- les esters aromatiques tels que le tridécyl trimellitate (MW=757 g/mol),
- les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C<sub>24</sub>-C<sub>28</sub> tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0 955 039, et notamment le citrate de triisoarachidyle (MW=1033,76 g/mol), le tétraisononanoate de pentaérythrityle (MW=697 g/mol), le
- 15 triisostéarate de glycéryle (MM=891 g/mol), le tri décyl-2 tétradécanoate de glycéryle (MW=1143 g/mol), le tétraisostéarate de pentaérythrityle (MW=1202 g/mol), le tétraisostéarate de polyglycéryle -2 (MW=1232 g/mol) ou encore le tétra décyl -2 tétradécanoate de pentaérythrityle (MW=1538 g/mol),
- un polyester résultant de l'estérification d'au moins un triglycéride d'acide(s)
- 20 carboxylique(s) hydroxylé(s) par un acide monocarboxylique aliphatique et par un acide dicarboxylique aliphatique, éventuellement insaturé comme l'huile de ricin d'acide succinique et d'acide isostéarique commercialisée sous la référence Zénigloss par Zénitech,
- les esters résultant de l'estérification d'un polyol et d'un dimer diacide tel que le
- 25 copolymère d'isostéarate de polyglycéryle-2 dimerdilinoléate (Hailucent ISDA),
- les esters de dimère diol et de dimère diacide de formule générale HO-R<sup>1</sup>-(-OCO-R<sup>2</sup>-COO-R<sup>1</sup>-)<sub>h</sub>-OH, dans laquelle :
- R<sup>1</sup> représente un reste de dimère diol obtenu par hydrogénation du diacide dilinoléique
- 30 R<sup>2</sup> représente un reste de diacide dilinoléique hydrogéné, et
- h représente un entier variant de 1 à 9,

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

5/ et leurs mélanges

5

Selon un second mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend au moins une huile siliconée non volatile.

Les huiles de silicone utilisables selon l'invention peuvent être volatiles et/ou non volatile.

10 Ainsi une composition selon l'invention peut contenir un mélange d'huile siliconée volatile et non volatile.

En particulier, les huiles siliconées volatiles ou non volatiles utilisable dans l'invention présentent de façon préférée une viscosité à 25°C inférieure à 800 000 cSt), de préférence inférieure ou égale à 600 000 cSt, de préférence inférieure ou égale à 500 000  
15 cSt. La viscosité de ces huiles siliconées peut être mesurée selon la norme ASTM D-445.

Par « volatile », on entend une huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique. L'huile volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à température ambiante, ayant  
20 notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, en particulier ayant une pression de vapeur allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa ( $10^{-3}$  à 300 mm de Hg), et de préférence allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et préférentiellement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,1 à 10 mm de Hg).

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

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

Parmi ces huiles siliconées, deux types d'huiles peuvent être distingués selon qu'elles soient ou non phénylées.

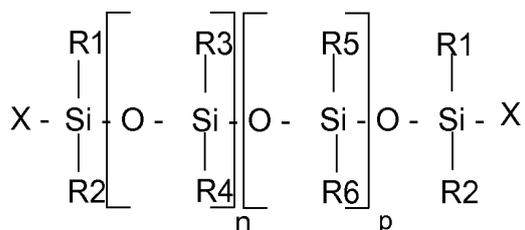
A titre d'huiles siliconées non volatiles non phénylées, on peut citer :

- 5
- les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles,
  - les PDMS comportant des groupements alkyle ou alcoxy pendants et/ou en bouts de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone,
  - les PDMS comportant des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, ou des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine,
- 10
- les polyalkylméthylsiloxanes éventuellement substitués par un groupement fluoré tel que le polyméthyltrifluoropropyldiméthylsiloxanes,
  - les polyalkylméthylsiloxanes substitués par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine,
  - les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des
- 15 polyoxyalkylènes, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, une composition selon l'invention contient au moins une huile siliconée linéaire non phénylée.

- 20
- A titre représentatif de ces huiles siliconées linéaires non volatiles, on peut citer les polydiméthylsiloxanes; les alkyldiméthicones; les vinylméthylméthicones; ainsi que les silicones modifiés par des groupements aliphatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines.

- 25
- L'huile siliconée linéaire non phénylée peut notamment être choisie parmi les silicones de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical vinyle, un radical amine ou un radical hydroxyle,

5 X est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydroxyle ou un radical amine,

n et p étant des entiers choisis de manière à avoir un composé fluide, en particulier dont la viscosité à 25°C est comprise entre 9 centistokes (cSt) ( $9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ) et 800 000 cSt.

10 Comme huile siliconée non volatile utilisable selon l'invention, on peut citer ceux pour lesquels :

- les substituants R<sub>1</sub> à R<sub>6</sub> et X représentent un groupement méthyle, p et n sont tels que la viscosité est de 500.000 cst, comme celle vendue sous la dénomination SE30 par la société Général Electric, celle vendue sous la dénomination AK 500000 par la société Waker, celle  
15 vendue sous la dénomination Mirasil DM 500.000 par la société Bluestar et celle vendue sous la dénomination Dow Corning 200 Fluid 500.000 cst par la société Dow Corning.

- les substituants R<sub>1</sub> à R<sub>6</sub> et X représentent un groupement méthyle, p et n sont tels que la viscosité est de 60.000 cst, comme celle vendue sous la dénomination Dow Corning 200 Fluid 60000 CS par la société Dow Corning et celle vendue sous la dénomination Wacker

20 Belsil DM 60.000 par la société Wacker.

- les substituants R<sub>1</sub> à R<sub>6</sub> et X représentent un groupement méthyle, p et n sont tels que la viscosité est de 350 cst, comme celle vendue sous la dénomination Dow Corning 200 Fluid 350 CS par la société Dow Corning.

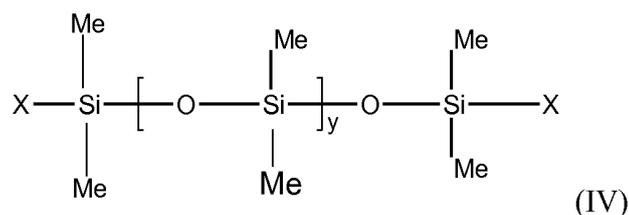
- les substituants R<sub>1</sub> à R<sub>6</sub> représentent un groupement méthyle, le groupement X représente  
25 un groupement hydroxy, n et p sont tels que la viscosité est de 700 cst, comme celle vendue sous la dénomination Baysilone Fluid T0.7 par la société Momentive.

Selon une variante de réalisation préférée, une composition selon l'invention contient au moins une huile siliconée phénylée non volatile.

A titre représentatif de ces huiles siliconées non volatiles phénylées, on peut citer :

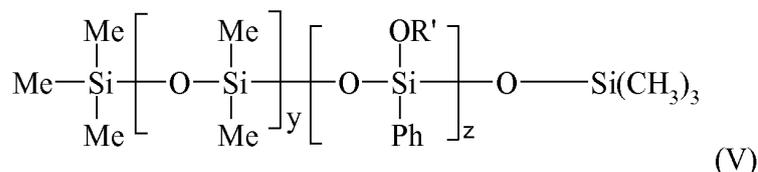
30 - les huiles siliconées phénylées répondant à la formule suivante :





dans laquelle Me représente méthyle, y est compris entre 1 et 1 000, et X représente  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{Ph})$ .

- 5 - les huiles siliconées phénylées répondant à la formule (V) suivante :



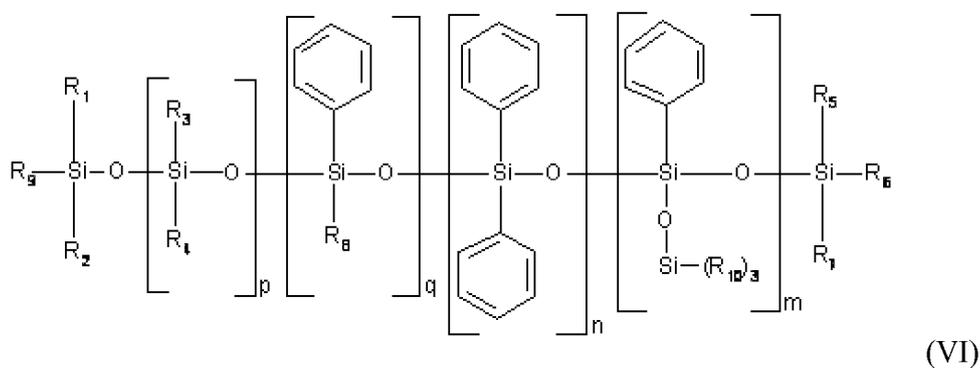
dans laquelle Me est méthyle et Ph est phényle, OR' représente un groupe  $-\text{OSiMe}_3$  et y est 0 ou varie entre 1 et 1000, z varie entre 1 et 1000, de telle sorte que le composé (V) est une huile non volatile.

- 10 Selon un premier mode de réalisation, y varie entre 1 et 1000. On peut utiliser par exemple la triméthyl Siloxyphenyl Diméthicone, notamment vendue sous la référence BELSIL PDM 1000 commercialisée par la société Wacker.

Selon un second mode de réalisation y est égal à 0. On peut utiliser par exemple la PHENYL TRIMETHYLSILOXY TRISILOXANE, notamment vendue sous la référence

- 15 DOW CORNING 556 COSMETIC GRADE FLUID.

- les huiles siliconées phénylées répondant à la formule (VI) suivante, et leurs mélanges :



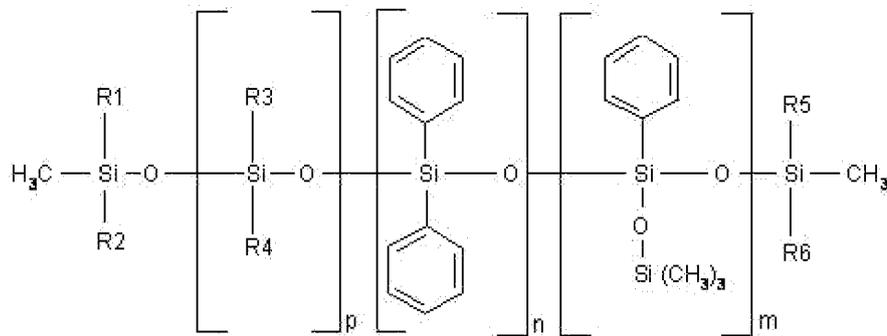
- 20 dans laquelle :

- R<sub>1</sub> à R<sub>10</sub>, indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés, saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,

- m, n, p et q sont, indépendamment les uns des autres, des nombres entiers compris entre 0 et 900, sous réserve que la somme 'm+n+q' est différente de 0.

5 De préférence, la somme 'm+n+q' est comprise entre 1 et 100. De préférence, la somme 'm+n+p+q' est comprise entre 1 et 900, encore mieux entre 1 et 800. De préférence, q est égal à 0.

- les huiles siliconées phénylées répondant à la formule (VII) suivante, et leurs mélanges :



10

(VII)

dans laquelle :

- R<sub>1</sub> à R<sub>6</sub>, indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés, saturés ou insaturés, linéaires cycliques ou ramifiés, en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>,

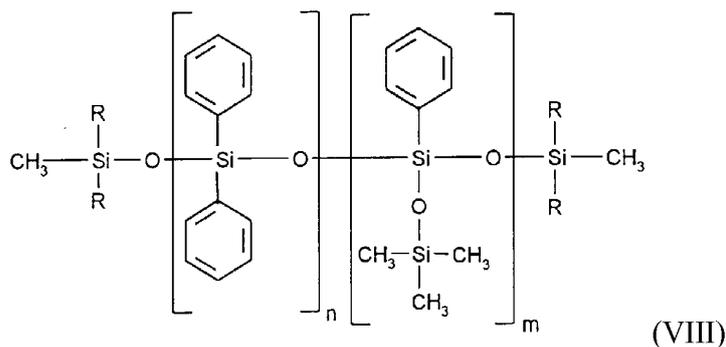
15 - m, n et p sont, indépendamment les uns des autres, des nombres entiers compris entre 0 et 100, sous réserve que la somme 'n + m' est comprise entre 1 et 100.

De préférence, R<sub>1</sub> à R<sub>6</sub>, indépendamment les uns des autres, représentent un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, notamment en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, et en particulier un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle.

20 Notamment, R<sub>1</sub> à R<sub>6</sub> peuvent être identiques, et en outre peuvent être un radical méthyle.

De préférence, on peut avoir m=1 ou 2 ou 3, et/ou n=0 et/ou p=0 ou 1, dans la formule (VII).

- les huiles siliconées phénylées répondant à la formule (VIII), et leurs mélanges :



dans laquelle :

- R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, un radical aryle ou un radical aralkyle,
- n est un nombre entier variant de 0 à 100, et
- 5 - m est un nombre entier variant de 0 à 100, sous réserve que la somme n+m varie de 1 à 100.

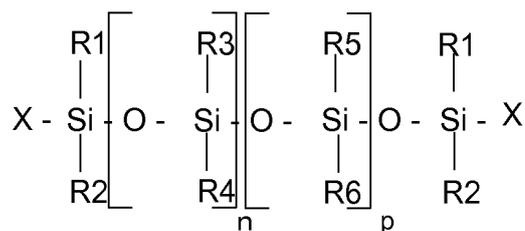
En particulier, les radicaux R de la formule (VIII) et R<sub>1</sub> à R<sub>10</sub> précédemment définis, peuvent chacun représenter un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, notamment en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, en particulier en C<sub>3</sub>-C<sub>16</sub> et plus particulièrement en C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>,  
 10 ou un radical aryle mono- ou polycyclique en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, notamment en C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> ou un radical aralkyle dont les restes aryle et alkyle sont tels que définis précédemment.

De préférence, R de la formule (VIII) et R<sub>1</sub> à R<sub>10</sub> peuvent chacun représenter un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle, ou encore un radical phényle, tolyle, benzyle ou phénéthyle.

15 Selon un mode de réalisation, on peut utiliser une huile siliconée phénylée de formule (VIII) ayant une viscosité à 25°C comprise entre 5 et 1500 mm<sup>2</sup>/s (soit 5 à 1500 cSt), de préférence ayant une viscosité comprise entre 5 et 1000 mm<sup>2</sup>/s (soit 5 à 1000 cSt).

20 Comme huile siliconée phénylée de formule (VIII), on peut utiliser notamment les phényltriméthicones telles que la DC556 de Dow Corning (22,5 cSt), l'huile Silbione 70663V30 de Rhône Poulenc (28 cSt), ou les diphényldiméthicones telles que les huiles Belsil, notamment Belsil PDM1000 (1000cSt), Belsil PDM 200 (200 cSt) et Belsil PDM 20 (20cSt) de Wacker. Les valeurs entre parenthèses représentent les viscosités à 25 °C.

- les huiles siliconées phénylées répondant à la formule suivante, et leurs mélanges :



(IX)

dans laquelle :

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

5 R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical aryle,

X est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydroxyle ou un radical vinyle,

10 n et p étant choisis de manière à conférer à l'huile une masse moléculaire en poids inférieure à 200 000 g/mol, de préférence inférieure à 150 000 g/mol et de préférence encore inférieure à 100 000 g/mol.

15 - les silicones phénylées sont plus particulièrement choisies parmi les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, et les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates, et leurs mélanges.

Plus particulièrement, les silicones phénylées sont plus choisies parmi les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, et les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates, et leurs mélanges.

20 De préférence, le poids moléculaire en poids de l'huile siliconée phénylée non volatile selon l'invention varie de 500 à 10 000 g/mol.

A titre d'exemple d'huiles siliconées non volatiles, on peut citer les huiles siliconées telles que :

25 - les silicones phénylées (également appelée huile siliconée phénylée) comme la BELSIL PDM 1000 de la société WACKER (MW=9000 g/mol) (cf formule (V) précédente), les phényl triméthicones (telles que la phényl triméthicone vendue sous le nom commercial DC556 par Dow Corning), les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphényl siloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-

phényléthyl triméthylsiloxysilicates, les triméthylpentaphényl trisiloxane (telle que celle vendue sous le nom Dow Corning PH-1555 HRI cosmetic fluid par Dow Corning) (cf formule (III) précédente),

- 5 - les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone ;
- et leurs mélanges.

Avantageusement, une composition selon l'invention peut comprendre de 0,1 % à 10 60 % en poids, voire de 1 à 50%, voire de 2 % à 40 % en poids en poids total d'huile(s) siliconée(s), et notamment d'huile(s) siliconée(s) phénylée(s), par rapport au poids total de la composition.

Il est à noter que parmi les huiles siliconées précitées, les huiles siliconées 15 phénylées s'avèrent particulièrement avantageuses. Celles-ci permettent notamment de conférer un bon niveau de brillance au dépôt sur la peau ou les lèvres réalisé avec la composition selon l'invention, sans générer de collant.

De façon préférée, la composition selon l'invention contient avantageusement 20 de 1 à 80%, en poids, en particulier de 5 à 70 % en poids, de préférence de 10 à 65 % en poids total d'huile non volatile (de préférence hydrocarbonée et/ou siliconée), par rapport au poids total de la composition.

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins une 25 huile ester hydrocarbonée non volatile, de préférence comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole.

La présence de l'huile ester hydrocarbonée non volatile, notamment 30 comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole, permet d'obtenir un dépôt de maquillage sur la peau et/ou les lèvres présentant de bonnes propriétés de confort (pas de sensation de tiraillement ou de dessèchement) et de brillance.)

Comme huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole, on peut notamment utiliser une huile telle que celles citées précédemment.

5 Selon un mode de réalisation, l'huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole, ne porte pas de groupe hydroxyle (OH) libre. De façon préférée, cette huile comprend au moins 20 atomes de carbone et a une masse molaire inférieure à 650 g/mole, de préférence inférieure à 600g/mole, de préférence comprise entre 100 et 650 g/mole et plus particulièrement entre 200 et 600 g/mole.

10

Selon un mode de réalisation préféré, l'huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone (de préférence au moins 20 atomes de carbone) et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole est le néopentanoate d'octyledodécyle (notamment le néopentanoate de 2-octyledodécyle). Cette huile ester  
15 permet en effet de distiller la totalité de l'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C à l'issue de la synthèse du copolymère éthylénique, comme décrit précédemment. Cela peut notamment permettre de limiter la teneur dans la composition (voire de s'affranchir totalement) de la ou des huiles volatiles dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, notamment celles ayant été utilisées en tant que solvant de  
20 polymérisation, en particulier telles que l'isododécane. En effet, ces huiles volatiles sont couramment utilisées en tant que solvant de synthèse au cours du procédé de polymérisation pour les copolymères présents dans la composition et peuvent générer une sensation d'inconfort, de sécheresse et/ou de tiraillement, notamment sur les lèvres, et imposent en outre des contraintes en termes de procédé de préparation de la composition,  
25 notamment lorsque le formulateur souhaite ajouter dans celle-ci des matières premières nécessitant de chauffer la composition (telles que des cires ou des corps gras pâteux par exemple), en particulier s'il est nécessaire de chauffer à une température supérieure au point éclair du solvant de polymérisation, et les huiles volatiles sont également à l'origine de contraintes en termes de packaging, celui-ci devant alors être étanche.

30

La composition selon l'invention peut comprendre de 2 à 80% en poids d'huile ester hydrocarbonée non volatile comprenant au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/mole, notamment de 3 à 70 %, de façon encore préférée de 5 à 50% en poids, par rapport au poids total de la composition.

5 Selon un mode de réalisation préféré, le ratio en poids de copolymère éthylénique séquencé par rapport au poids d'huile ester hydrocarbonée non volatile est inférieur à 1, de préférence inférieur à 0,75, ou mieux inférieur à 0,5 et notamment supérieur à 0,1.

## 10 Huile volatile

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend au moins une huile volatile.

15 Par " huile volatile", on entend au sens de l'invention une huile susceptible de s'évaporer au contact des matières kératiniques en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique (760 mm de Hg). Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 0,13 Pa à  
20 40 000 Pa ( $10^{-3}$  à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg).

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

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

- 30 - les alcanes ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> comme les isoalcanes en C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls,
- les alcanes linéaires, par exemple tels que le n-dodécane (C<sub>12</sub>) et le n-

tétradécane (C14) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis, et leurs mélanges.

De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone et leurs mélanges.

Comme autres huiles hydrocarbonées volatiles, et notamment comme huiles volatile hydrocarbonée dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, on peut également citer, les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, l'acétone; les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle ; les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther; les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol. Comme huile hydrocarbonée volatile dont le point éclair est supérieur à 80°C, on peut citer l'isohexadécane.

#### Huiles siliconées volatiles

Selon un autre mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre au moins une huile siliconée volatile.

L'huile volatile siliconée utilisable dans l'invention peut être choisie parmi les huiles siliconées ayant notamment une viscosité  $\leq 8$  centistokes (cSt) ( $8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ).

De plus l'huile volatile siliconée utilisable dans l'invention peut être choisie de préférence parmi les huiles siliconées ayant un point éclair allant de 40°C à 102°C, de préférence ayant un point éclair supérieur à 55°C et inférieur ou égal à 95°C, et préférentiellement inférieur à 80°C.

A titre d'huiles siliconées volatiles, on peut citer :

- les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment, celles ayant une viscosité  $\leq 8$  centistokes (cSt) ( $8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ), et ayant, notamment, de 2 à 10 atomes de

silicium, et en particulier, de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant, éventuellement, des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

Plus particulièrement, les huiles volatiles siliconées sont non cycliques et en particulier sont choisies parmi:

- 5 - les silicones linéaires non cycliques de formule (I):



dans laquelle R, identique ou différent, désigne :

- 10 - un radical hydrocarboné, saturé ou non saturé, ayant de 1 à 10 atomes de carbones, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor ou par un ou plusieurs groupements hydroxyles, ou
- un groupement hydroxyle, un des radicaux R pouvant être un groupement phényle, n est un entier allant de 0 à 8, de préférence allant de 2 à 6, et mieux allant de 3 à 5, le composé
- 15 siliconé de formule (I) contenant au plus 15 atomes de carbone.
- les silicones ramifiées de formule (II) ou (III) suivantes :



- 20  $[\text{R}_3\text{SiO}]_4\text{Si}$  (III)

dans lesquelles R, identique ou différent, désigne :

- un radical hydrocarboné, saturé ou non saturé, ayant de 1 à 10 atomes de carbones, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor ou par un ou plusieurs
- 25 groupements hydroxyle, ou
- un groupement hydroxyle, un des radicaux R pouvant être un groupement phényle, x est un entier allant de 0 à 8, le composé siliconé de formule (II) ou (III) contenant au plus 15 atomes de carbone.

- De préférence, pour les composés de formules (I), (II), (III), le rapport entre le
- 30 nombre d'atome de carbone et le nombre d'atome de silicium est compris entre 2,25 et 4,33.

Les silicones de formules (I) à (III) peuvent être préparées selon les procédés connus de la synthèse des composés siliconés.

Parmi les silicones de formule (I), on peut citer :

- les disiloxanes suivants : l'hexamethyldisiloxane (tension de surface = 15.9 mN/m), notamment vendu sous la dénomination DC 200 FLUID 0. 65 est par la société DOW CORNING le 1,3-di-tert-butyl-1,1,3,3-tétraméthyl disiloxane ; le 1,3-dipropyl 1,1,3,3-tétraméthyl disiloxane ; l'heptyl pentaméthyl disiloxane ; le 1,1,1-triéthyl 3,3,3-triméthyl disiloxane ; l'hexaéthyl disiloxane ; le 1,1,3,3-tétraméthyl 1,3-bis(2-méthylpropyl) disiloxane ; le pentaméthyl octyl disiloxane ; le 1,1,1-triméthyl 3,3,3-tris (1-méthyl éthyl) disiloxane ; le 1-butyl 3-éthyl 1,1,3-triméthyl 3-propyl disiloxane ; le pentaméthyl pentyl disiloxane ; le 1-butyl 1,1,3,3-tétraméthyl 3-(1-méthyl éthyl) disiloxane ; le 1,1,3,3-tétraméthyl 1,3-bis(1-méthyl propyl) disiloxane ; le 1,1,3-triéthyl 1,3,3-tripropyl disiloxane ; le (3,3-diméthylbutyl)pentaméthyl disiloxane ; le (3-méthyl butyl) pentaméthyl disiloxane ; le (3-méthyl pentyl) pentaméthyl disiloxane ; le 1,1,1-triéthyl 3,3-diméthyl 3-propyl disiloxane ; le 1-(1,1-diméthyléthyl) 1,1,3,3,3-pentaméthyl disiloxane ; le 1,1,1-triméthyl 3,3,3-tripropyl disiloxane ; le 1,3-diméthyl 1,1,3,3-tétrakis(1-méthyl éthyl) disiloxane ; le 1,1-dibutyl 1,3,3,3-tétraméthyl disiloxane ; le 1,1,3,3-tétraméthyl 1,3-bis(1-méthyl éthyl) disiloxane ; le 1,1,1,3-tétraméthyl 3,3-bis(1-méthyl éthyl) disiloxane ; le 1,1,1,3-tétraméthyl 3,3-dipropyl disiloxane ; le 1,1,3,3-tétraméthyl 1,3-bis(3-méthyl butyl) disiloxane ; le butyl pentaméthyl disiloxane ; le pentaéthyl méthyl disiloxane ; le 1,1,3,3-tétraméthyl 1,3-dipentyl disiloxane ; le 1,3-diméthyl 1,1,3,3-tétrapropyl disiloxane ; le 1,1,1,3-tétraéthyl 3,3-diméthyl disiloxane ; le 1,1,1-triéthyl 3,3,3-tripropyl disiloxane ; le 1,3-dibutyl 1,1,3,3-tétraméthyl disiloxane et l'hexyl pentaméthyl disiloxane.

- les trisiloxanes suivants : l'octaméthyltrisiloxane (tension de surface = 17.4 mN/m), notamment vendue sous la dénomination DC 200 FLUID 1 est par la société DOW CORNING le 3-pentyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane ; le 1-hexyl 1,1,3,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane ; le 1,1,1,3,3,5,5-heptaméthyl 5-octyl trisiloxane ; le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl 3-octyl trisiloxane, notamment vendu sous la dénomination "SILSOFT 034" par la société OSI ; le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl 3-hexyl trisiloxane (tension de surface = 20,5 mN/m), notamment vendu sous la dénomination "DC 2-1731" par la société DOW CORNING ; le 1,1,3,3,5,5-hexaméthyl 1,5-dipropyl trisiloxane ; le 3-(1-éthylbutyl) 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane ; le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl 3-(1-

méthylpentyl) trisiloxane ; le 1,5-diéthyl 1,1,3,3,5,5-hexaméthyl trisiloxane ; le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl 3-(1-méthylpropyl) trisiloxane ; le 3-(1,1-diméthyléthyl) 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane ; le 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3,3-bis(1-méthylethyl) trisiloxane ; le 1,1,1,3,3,5,5-hexaméthyl 1,5-bis(1-méthylpropyl) trisiloxane ; le 1,5-  
 5 bis(1,1-diméthyl éthyl)-1,1,3,3,5,5-hexaméthyl trisiloxane ; le 3-(3,3-diméthyl butyl) 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane ; le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl 3-(3-méthylbutyl) trisiloxane ; le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl 3-(3-méthylpentyl) trisiloxane ; le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl 3-(2-méthylpropyl) trisiloxane ; le 1-butyl 1,1,3,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane; le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl 3-propyl trisiloxane ; le 3-isoheptyl 1,1,1,3,5,5,5-  
 10 heptaméthyl trisiloxane ; le 1,3,5-triéthyl 1,1,3,5,5-pentaméthyl trisiloxane ; le 3-butyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane ; le 3-tert-pentyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane ; le 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3,3-dipropyl trisiloxane ; le 3,3-diéthyl 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl trisiloxane ; le 1,5-dibutyl 1,1,3,3,5,5-hexaméthyl trisiloxane ; le 1,1,1,5,5,5-hexaéthyl 3,3-diméthyl trisiloxane ; le 3,3-dibutyl 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl trisiloxane ; le 3-éthyl  
 15 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane ; le 3-heptyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane et le 1-éthyl 1,1,3,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane.

- les tétrasiloxanes suivants : le décaméthyltétrasiloxane (tension de surface = 18 mN/m), notamment vendue sous la dénomination DC 200 FLUID 1.5 est par la société DOW CORNING ; le 1,1,3,3,5,5,7,7-octaméthyl 1,7-dipropyl tétrasiloxane ; le  
 20 1,1,1,3,3,5,7,7,7-nonaméthyl 5-(1-méthyléthyl) tétrasiloxane ; le 1-butyl 1,1,3,3,5,5,7,7,7-nonaméthyl tétrasiloxane ; le 3,5-diéthyl 1,1,1,3,5,7,7,7-octaméthyl tétrasiloxane ; le 1,3,5,7-tétraéthyl 1,1,3,5,7,7-hexaméthyl tétrasiloxane ; le 3,3,5,5-tétraéthyl 1,1,1,7,7,7-hexaméthyl tétrasiloxane ; le 1,1,1,3,3,5,5,7,7-nonaméthyl 7-phényl tétrasiloxane ; le 3,3-diéthyl 1,1,1,5,5,7,7,7-octaméthyl tétrasiloxane ; le 1,1,1,3,3,5,7,7,7-nonaméthyl-5-phényl  
 25 tétrasiloxane ; d)

- les pentasiloxanes suivants : le dodécaméthylpentasiloxane (tension de surface = 18,7 mN/m), notamment vendue sous la dénomination DC 200 FLUID 2 est par la société DOW CORNING ; le 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-décaméthyl-1,9-dipropyl pentasiloxane ; le 3,3,5,5,7,7-hexaéthyl-1,1,1,9,9,9-hexaméthyl pentasiloxane ; le 1,1,1,3,3,5,7,7,9,9,9-  
 30 undécaméthyl 5-phényl pentasiloxane ; le 1-butyl 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,9-undécaméthyl pentasiloxane ; le 3,3-diéthyl 1,1,1,5,5,7,7,9,9,9-décaméthyl pentasiloxane ; le 1,3,5,7,9-

pentaéthyl 1,1,3,5,7,9,9-heptaméthyl pentasiloxane ; le 3,5,7-triéthyl 1,1,1,3,5,7,9,9,9-nonaméthyl pentasiloxane et le 1,1,1-triéthyl 3,3,5,5,7,7,9,9,9-nonaméthyl pentasiloxane.

5 - les hexasiloxanes suivants : le 1-butyl 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,11-tridécaméthyl hexasiloxane ; le 3,5,7,9-tetraéthyl 1,1,1,3,5,7,9,11,11,11-décaméthyl hexasiloxane et le tétradécaméthyl hexasiloxane.

- l'hexadécaméthyl heptasiloxane.

- l'octadécaméthyl octasiloxane.

- l'eicosométhylnonasiloxane

Parmi les silicones de formule (II), on peut citer :

10 - les tétrasiloxanes suivants : le 2[3,3,3-triméthyl-1,1-bis[(triméthylsilyl)oxy]disiloxanyl] éthyle ; le 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3-(2-méthylpropyl) 3-[(triméthylsilyl)oxy] trisiloxane ; le 3-(1,1-diméthyléthyl) 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3-[(triméthylsilyl)oxy] trisiloxane ; le 3-butyl 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3-[(triméthylsilyl)oxy] trisiloxane ; le 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3-propyl 3-[(triméthylsilyl)oxy] trisiloxane ; le 3-éthyl 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3-[(triméthylsilyl)oxy] trisiloxane ; le 1,1,1-triéthyl 3,5,5,5-tétraméthyl 3-(triméthylsiloxy) trisiloxane ; le 3-méthyl 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3-[(triméthylsilyl)oxy] trisiloxane ; le 3-[(diméthylphénylsilyl)oxy] 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane ; le 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3-(2-méthylpentyl) 3-[(triméthylsilyl)oxy] trisiloxane ; le 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3-(4-méthylpentyl)-3-[(triméthylsilyl)oxy] trisiloxane ; le 3-hexyl 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3-[(triméthylsilyl)oxy] trisiloxane et le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl-3-[(triméthylsilyl)oxy] trisiloxane.

- les pentasiloxanes suivants: le 1,1,1,3,5,5,7,7,7 nonaméthyl 3 (triméthylsiloxy) tétrasiloxane et le 1,1,1,3,3,7,7,7-octaméthyl 5-phényl 5-[(triméthylsilyl)oxy] tétrasiloxane.

25 - les heptasiloxanes suivants : le 1,1,1,3,5,5,7,7,9,9,11,11,11-tridécaméthyl-3-[(triméthylsilyl)oxy] hexasiloxane.

Parmi les silicones de formule (III), on peut citer :

- le 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3,3-bis (triméthylsiloxy) trisiloxane.

On peut également utiliser d'autres huiles volatiles siliconées choisies parmi :

30 - les tétrasiloxanes suivants : le 2,2,8,8-tétraméthyl-5 [(pentaméthyl-disiloxanyl) méthyl]- 3,7-dioxa-2,8-disilanonane ; le 2,2,5,8,8-pentaméthyl 5-[(triméthylsilyl)méthoxy] 4,6-dioxa-2,5,8-trisilanonane ; le 1,3-diméthyl 1,3-bis[(triméthylsilyl)méthyl] 1,3-

disiloxanediol ; le 3-éthyl 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl 3-[3-(triméthylsiloxy)propyl] trisiloxane et le 1,1,1,5,5,5-hexaméthyl-3-phényl-3-[(triméthylsilyl)oxy]trisiloxane (Dow 556 Fluid).

5 - les pentasiloxanes suivants : le 2,2,7,7,9,9,11,11,16,16-décaméthyl 3,8,10,15-tétraoxa-2,7,9,11,16- pentasilaheptadécane et le tétrakis[(triméthylsilyl)méthyl] d'acide silicique ester.

- les hexasiloxanes suivants : le 3,5-diéthyl 1,1,1,7,7,7-hexaméthyl 3,5-bis [(triméthylsilyl)oxy] tétrasiloxane et le 1,1,1,3,5,7,7,7-octaméthyl 3,5-bis[(triméthylsilyl)oxy] tétrasiloxane .

10 - l'heptasiloxane : le 1,1,1,3,7,7,7-heptaméthyl3,5,5-tris[(triméthylsilyl)oxy] tétrasiloxane.

- les octasiloxanes suivants : le 1,1,1,3,5,5,9,9,9-nonaméthyl-3,7,7-tris[(triméthylsilyl)oxy]pentasiloxane ; le 1,1,1,3,5,7,9,9,9-nonaméthyl-3,5,7-tris[(triméthylsilyl)oxy]pentasiloxane et le 1,1,1,7,7,7-hexaméthyl 3,3,5,5-tétrakis[(triméthylsilyl)oxy] tétrasiloxane.

15

A titre d'huiles siliconées volatiles, on peut plus particulièrement citer la décaméthylcyclopentasiloxane notamment commercialisée sous le nom DC-245 par la société Dow Corning, la dodécaméthylcyclohexasiloxane notamment commercialisée sous le nom DC-246 par la société Dow Corning, l'octaméthyltrisiloxane notamment commercialisée sous le nom DC-200 Fluid 1 est par la société Dow Corning et, la décaméthyltétrasiloxane notamment commercialisée sous le nom DC-200 Fluid 1,5 est par la société Dow Corning et la DC-200 Fluid 5 est commercialisée par la société Dow Corning, l'octaméthylcyclo-tétrasiloxane, l'heptaméthylhexyltri-siloxane, l'heptaméthyléthyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, le dodécaméthylpentasiloxane, et leurs mélanges.

20

25

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention contient de 1 à 80%, en poids, en particulier de 5 à 70 % en poids, de préférence de 10 à 65 % en poids total d'huile volatile (de préférence hydrocarbonée et/ou siliconée), par rapport au poids total de la composition.

30

Selon un mode de réalisation particulier, la composition contient moins de 10%

en poids d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C (en particulier telles que les huiles hydrocarbonées volatiles telles ayant de 8 à 14 atomes de carbone), ou mieux moins de 5 % par rapport au poids total de la composition ou encore est exempte d'huile volatile dont le point éclair est inférieur ou égal à 80°C, telles que l'isododécane par exemple.

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

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

10

### **Corps gras solides**

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre au moins un corps gras solide choisi parmi les cires et les corps gras pâteux, et leur mélange.

15

### **Corps gras pâteux**

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

20

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

25

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

30

Le protocole de mesure est le suivant :

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

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

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

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

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

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

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

5

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

Le composé pâteux est avantageusement choisi parmi

- 10 - la lanoline et ses dérivés
- les éthers de polyol choisi parmi les éthers de pentaérythritol et de polyalkylène glycol, les éthers d'alcool gras et de sucre, et leurs mélanges. l'éther pentaérythritol et de polyéthylène glycol comportant 5 motifs oxyéthylés (5 OE) (nom CTFA : PEG-5 Pentaerythrityl Ether), l'éther de pentaérythritol et de polypropylène glycol comportant 5
- 15 motifs oxypropylés (5 OP) (nom CTFA : PPG-5 Pentaerythrityl Ether), et leurs mélanges et plus spécialement le mélange PEG-5 Pentaerythrityl Ether, PPG-5 Pentaerythrityl Ether et huile de soja, commercialisé sous la dénomination « Lanolide » par la société Vevy, mélange où les constituants se trouvent dans un rapport en poids 46/46/8 : 46 % de PEG-5 Pentaerythrityl Ether, 46 % de PPG-5 Pentaerythrityl Ether et 8 % d'huile
- 20 de soja.
- les composés siliconés polymères ou non
- les composés fluorés polymères ou non
- les polymères vinyliques, notamment:
- les homopolymères et les copolymères d'oléfines
  - 25 • les homopolymères et copolymères de diènes hydrogénés
  - les oligomères linéaires ou ramifiés, homo ou copolymères de (méth)acrylates d'alkyles ayant de préférence un groupement alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>
  - les oligomères homo et copolymères d'esters vinyliques ayant des
  - 30 groupements alkyles en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>
  - les oligomères homo et copolymères de vinyléthers ayant des groupements alkyles en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>,

- les polyéthers liposolubles résultant de la polyéthérification entre un ou plusieurs diols en C2-C100, de préférence en C2-C50,
- les esters,
- et/ou leurs mélanges.

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

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

Parmi les esters, on préfère notamment :

- les esters d'un glycérol oligomère, notamment les esters de diglycérol, en particulier les condensats d'acide adipique et de glycérol, pour lesquels une partie des groupes hydroxyles des glycérols ont réagi avec un mélange d'acides gras tels que l'acide  
20 stéarique, l'acide caprique, l'acide stéarique et l'acide isostéarique et l'acide 12-hydroxystéarique, à l'image notamment de ceux commercialisé sous la marque Softisan 649 par la société Sasol
- le propionate d'arachidyle commercialisé sous la marque Waxenol 801 par Alzo,
- 25 - les esters de phytostérol,
- les triglycérides d'acides gras et leurs dérivés
- les esters de pentaérythritol
- les polyesters non réticulés résultant de la polycondensation entre un acide dicarboxylique ou un polyacide carboxylique linéaire ou ramifié en C4-C50 et un diol  
30 ou un polyol en C2-C50,

les esters aliphatiques d'ester résultant de l'estérification d'un ester d'acide hydroxycarboxylique aliphatique par un acide carboxylique aliphatique. De préférence,

l'acide carboxylique aliphatique comprend de 4 à 30 et de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Il est de préférence choisi parmi l'acide hexasanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide éthyl-2 hexasanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide tridécanoïque, l'acide tétradécanoïque, l'acide pentadécanoïque, l'acide hexasadécanoïque, l'acide héxyldécanoïque, l'acide heptadécanoïque, l'acide octadécanoïque, l'acide isostéarique, l'acide nonadécanoïque, l'acide eicosanoïque, l'acide isoarachidique, l'acide octyldodécanoïque, l'acide hénéicosanoïque, l'acide docosanoïque, et leurs mélanges. L'acide carboxylique aliphatique est de préférence ramifié. L'ester d'acide hydroxy carboxylique aliphatique est  
 5  
 10  
 15  
 20  
 25

- choisi parmi :
- a) les esters partiels ou totaux d'acides monocarboxyliques aliphatiques mono hydroxylés linéaires, saturés ;
  - b) les esters partiels ou totaux d'acides monocarboxyliques aliphatiques mono hydroxylés insaturés ;
  - c) les esters partiels ou totaux de polyacides carboxyliques aliphatiques mono hydroxylés saturés ;
  - d) les esters partiels ou totaux de polyacides carboxyliques aliphatiques poly hydroxylés saturés ;
  - e) les esters partiels ou totaux de polyols aliphatiques en C<sub>2</sub> à C<sub>16</sub> ayant réagi avec un mono ou un poly acide carboxylique aliphatique mono ou poly hydroxylé,

et leurs mélanges.

- les esters de dimère diol et dimère diacide, le cas échéant, estérifiés sur leur(s) fonction(s) alcool(s) ou acide(s) libre(s) par des radicaux acides ou alcools, notamment les esters dimer dilinoléate, de tels esters peuvent être notamment choisis parmi les esters de nomenclature INCI suivante : le bis-béhényl/isostéaryl/phytostéaryl dimerdilinoléyle dimerdilinoléate (Plandool G), le phytostéaryl/isostéaryl/cétyl/stéaryl/béhényl dimerdilinoléate (Plandool H ou Plandool S), et leurs mélanges.
- 30

- les esters de rosinat hydrogénée, tel que les dimères dilinoleyl de rosinat hydrogéné (Lusplan DD-DHR ou DD-DHR de Nippon Fine Chemical)
- et leurs mélanges.

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

### Cire(s)

10 Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend au moins une cire.

Selon ce mode de réalisation, la composition est de préférence sous forme solide.

15 La cire considérée dans le cadre de la présente invention est d'une manière générale un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 200 °C et notamment jusqu'à 120 °C.

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

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

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

On peut aussi citer des cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub>. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba isomérisée telle que l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans fabriquée ou commercialisée par la société  
5 DESERT WHALE sous la référence commerciale Iso-Jojoba-50<sup>®</sup>, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de lanoline hydrogénée, et le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination de Hest 2T-4S<sup>®</sup> par la société HETERENE.

Ajouter un paragraphe pour la cire alcool. On peut encore citer les cires alcool  
10 telles que la cire Performacol 550-L de New Phase Technologies.

On peut encore citer les cires de silicone (C<sub>30-45</sub> ALKYL DIMETHICONE), les cires fluorées.

On peut également utiliser les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique vendues sous les dénominations de Phytowax ricin  
15 16L64<sup>®</sup> et 22L73<sup>®</sup> par la société SOPHIM. De telles cires sont décrites dans la demande FR-A- 2792190.

Comme cire, on peut utiliser un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), seul ou en mélange.

Une telle cire est notamment vendue sous les dénominations « Kester Wax K  
20 82 P<sup>®</sup> », « Hydroxypolyester K 82 P<sup>®</sup> » et « Kester Wax K 80 P<sup>®</sup> » par la société KOSTER KEUNEN.

Comme micro cires pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention, on peut citer notamment les micro cires de carnauba telles que celle commercialisée sous la dénomination de MicroCare 350<sup>®</sup> par la société MICRO  
25 POWDERS, les micro cires de cire synthétique telles que celle commercialisée sous la dénomination de MicroEase 114S<sup>®</sup> par la société MICRO POWDERS, les micro cires constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire de polyéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de Micro Care 300<sup>®</sup> et 310<sup>®</sup> par la société MICRO POWDERS, les micro cires constituées d'un mélange de cire de carnauba et de  
30 cire synthétique telles que celle commercialisée sous la dénomination Micro Care 325<sup>®</sup> par la société MICRO POWDERS, les micro cires de polyéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de Micropoly 200<sup>®</sup>, 220<sup>®</sup>, 220L<sup>®</sup> et 250S<sup>®</sup> par la

société MICRO POWDERS et les micro cires de polytétrafluoroéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de Microslip 519<sup>®</sup> et 519 L<sup>®</sup> par la société MICRO POWDERS.

5 Selon un mode de réalisation préféré, lorsque la composition est sous forme solide, elle comprend au moins une cire hydrocarbonée telle que celles citées précédemment.

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

La composition selon l'invention peut être sous forme solide ou liquide à 20°C.

Selon un premier mode de réalisation, la composition selon l'invention est sous forme liquide.

15 Selon un second mode de réalisation, la composition selon l'invention est sous forme solide à 20°C.

De façon préférée, la composition selon l'invention présente, lorsqu'elle est sous forme solide à température ambiante (20°C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg), une dureté supérieure à 30 Nm<sup>-1</sup>, de préférence supérieure à 40Nm<sup>-1</sup>.

20

#### **Protocole de mesure de la dureté :**

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

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

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

La dureté des échantillons de compositions de l'invention, exprimée en Nm<sup>-1</sup>,  
30 est mesurée au moyen d'un dynamomètre DFGS2 commercialisé par la société INDELCO-CHATILLON.

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

La dureté est convertie en  $\text{Nm}^{-1}$  par l'équation ci-dessous :  
 $(Y \times 10^{-3} \times 9.8) / L$

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

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

De façon préférée, la composition selon l'invention présente lorsqu'elle est sous forme solide notamment une dureté à 20°C inférieure à  $500 \text{ Nm}^{-1}$  notamment inférieure à  $400 \text{ Nm}^{-1}$  de préférence inférieure à  $300 \text{ Nm}^{-1}$ .

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

## 20 **Gélifiants lipophiles**

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre au moins un gélifiant lipophile. Les gélifiants lipophiles utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être des gélifiants lipophiles organiques ou minéraux, polymériques ou moléculaires.

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

On peut également citer la silice pyrogénée éventuellement traitée hydrophobe en surface dont la taille des particules est inférieure à  $1 \mu\text{m}$ . Il est en effet possible de modifier chimiquement la surface de la silice, par réaction chimique générant une

diminution du nombre de groupes silanol présents à la surface de la silice. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

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

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

15

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

20

### **Matière colorante**

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

25

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.

30

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

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

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

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

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

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

### **Charges additionnelles**

La composition selon l'invention peut comprendre, outre la poudre de polyméthylsilsesquioxane, une ou plusieurs charges additionnelles, différentes de ladite poudre de polyméthylsilsesquioxane, 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, de façon encore plus préférée, allant de 0,1 à 15% 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.

5 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<sup>®</sup>) (Orgasol<sup>®</sup> de chez Atochem), de poly- $\beta$ -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon<sup>®</sup>), la lauroyl-lysine, 10 l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel<sup>®</sup> (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap<sup>®</sup> de la société Dow Corning), le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads<sup>®</sup> de Maprecos), les microcapsules de verre ou 15 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, les poudres d'organopolysiloxane élastomères enrobées de résine de silicone, notamment enrobées de résine silsesquioxane, comme décrit par exemple dans le brevet 20 US5538793 dont le contenu est incorporé à titre de référence. De telles poudre d'élastomères sont vendues sous les dénominations "KSP-100", "KSP-101", "KSP-102", "KSP-103", "KSP-104", "KSP-105" par la société Shin Etsu, et ont pour nom INCI : vinyl diméthicone/méthicone silsesquioxane Crosspolymer.

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

30

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte, d'une part, de la

nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part, de l'application envisagée pour la composition.

La composition selon l'invention peut être destinée au soin et/ou au maquillage des matières kératiniques, notamment des lèvres et/ou de la peau, en particulier des lèvres.

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

Les exemples décrits ci-après sont donnés à titre illustratif et sans caractère limitatif de l'invention (les quantités sont exprimées en pourcentage pondéral).

L'homme du métier peut, sur la base de l'enseignement de la présente invention, effectuer diverses variantes de réalisation sans se départir de l'esprit de l'invention.

## 15 Exemples

### Exemple 1 : préparation d'un copolymère de poly (acrylate d'isobornyle / méthacrylate disobornyle / 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, 105 g d'acrylate d'isobornyle et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox<sup>®</sup> 141 d' Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1h30 à 90 °C.

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

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

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

intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle/acide acrylique.

La Tg du copolymère est de 74 °C.

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

5

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

On chauffe la solution obtenue dans l'exemple 1 à 130°C sous un vide de 100 mbar pour évaporer l'isododécane en ajoutant simultanément le néopentanoate d'octyldodécyle. L'intégralité de l'isododécane est substituée par autant de néopentanoate d'octyldodécyle en poids.

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

15

**Exemples: Rouges à lèvres en stick**

On a préparé 5 formules de rouge à lèvres, en particulier la formule 1 selon l'invention comprenant une poudre de polyméthylsilsesquioxane (Tospearl 145A) et quatre formules 2 à 5 comparatives ne faisant pas partie de l'invention, dans lesquelles ladite poudre a été remplacée par une autre charge (formules 2 à 4) ou encore ne comprenant pas de charge (formule 5), comprenant les ingrédients suivants (quantités en pourcentage massique) :

25

Composés	Formule 1 selon l'invention (% en poids)	Formule 2 compara tive (% en poids)	Formule 3 comparati ve (% en poids)	Formule 4 comparati ve (% en poids)	Formule 5 comparati ve (% en poids)
ACRYLIC ACID/ISOBUTYL ACRYLATE/ISOBORNY L ACRYLATE COPOLYMERE (à 50%	10	10	10	10	10,31

dans l'octyldodécyl néopentanoate), tel que préparé dans l'exemple 2					
<b>COPOLYMERE STYRENE / METHYL STYRENE / INDENE HYDROGENE (REGALITE R1100 d'EASTMAN CHEMICAL)</b>	7	7	7	7	7,22
<b>C30-50 ALCOHOLS (PERFORMACOL 550-L ALCOHOL de NEW PHASE TECHNOLOGIES)</b>	2	2	2	2	2,06
<b>TITANIUM DIOXIDE</b>	2,88	2,88	2,88	2,88	2,97
<b>TRIMETHYLSILOXYPH ENYL DIMETHICONE (WACKER-BELSIL PDM 1000 de Wacker)</b>	14	14	14	14	14,43
<b>OCTYL-2-DODECYL NEOPENTANOATE</b>	5,78	5,78	5,78	5,78	5,96
<b>POLYMETHYLSILSES QUIOXANE (TOSPEARL 145 A de MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS)</b>	<b>3,00</b>	-	-	-	-
<b>SILICA (Silice précipitée épaississante)</b>	-	<b>3</b>	-	-	-
<b>TALC</b>	-	-	<b>3</b>		
<b>NYLON-12 (ORGASOL 2002 EXD NAT COS d'ARKEMA)</b>	-	-	-	<b>3</b>	-
<b>IRON OXIDES</b>	3,95	3,95	3,95	3,95	4,1
<b>RED 7</b>	1,06	1,06	1,06	1,06	1,09
<b>BLUE 1 LAKE</b>	1,1	1,1	1,1	1,1	1,13
<b>MICA (and) IRON OXIDES (and) TITANIUM DIOXIDE</b>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,31
<b>MICA (and) TITANIUM DIOXIDE</b>	0,71	0,71	0,71	0,71	0,73
<b>ISODODECANE</b>	12	12	12	12	12,37
<b>ISOHEXADECANE</b>	20	20	20	20	20,61
<b>Cire de POLYETHYLENE (PERFORMALENE 500-</b>	8,2	8,2	8,2	8,2	8,45

L POLYETHYLENE de New Phase Technologies)					
COPOLYMERE VINYLPIRROLIDONE / EICOSENE (ANTARON V 220 d'ISP)	1	1	1	1	1,03
COPOLYMERE VINYLPIRROLIDONE / HEXADECENE (ANTARON V 216 d'ISP)	3,62	3,62	3,62	3,62	3,73
OZOKERITE (OZOKERITE WAX SP 1020 P de STRAHL & PITSCH)	3,4	3,4	3,4	3,4	3,50
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

#### **Mode de préparation :**

Dans un premier temps, les pigments sont broyés dans  
5 l'octyldodécylneopentanoate et le copolymère de vinylpyrrolidone/hexadécène.

Faire fondre la ou les cires, à 95-98 °C, ainsi que les charges et le copolymère  
éthylénique séquencé préparé dans l'exemple 2 dans un poëlon sous agitation Rayneri.

La résine hydrocarbonée est solubilisée à part dans l'isohexadécane.

Le broyat pigmentaire, et le mélange de cires fondues sont ajoutés à la résine  
10 hydrocarbonée et le mélange est maintenu sous agitation Rayneri. L'huile siliconée  
phénylée et l'isododécane sont ensuite ajoutés au mélange, toujours sous agitation Rayneri,  
jusqu'à ce que le mélange soit homogène.

Enfin, on coule le mélange dans un moule préalablement siliconé et préchauffé  
à 42 °C, permettant l'obtention de sticks de 12,7 mm et 11.6mm de diamètre, puis on laisse  
15 refroidir dans un congélateur pendant le temps nécessaire à la réalisation d'une trempe  
efficace (environ une heure).

#### **Evaluation des formules**

La brillance immédiate, la tenue de la couleur et la non migration des dépôts  
20 réalisés avec chacune des formules 1 à 5 ainsi obtenues ont été évalué selon les protocoles  
définis ci-après.

**Evaluation des propriétés cosmétiques : brillance, tenue, non-migration**

La brillance, la tenue et la migration sont évaluées *in vivo* au moyen d'une Chromasphère SEI-M-02232-CHRO-0 telle que décrite dans la demande FR 2 829 344.

- 5 La tenue dans le temps d'une composition cosmétique traduit son aptitude à résister aux stress mécaniques ou physiques, tels que des frottements ou des étirements de la surface maquillée.

La tenue dans le temps d'une composition de l'invention peut être évaluée par différents protocoles, par exemple comme décrit ci-après.

- 10 L'évaluation de la tenue se déroule de la façon suivante : la tenue est évaluée après une série d'épreuves consistant à faire deux « bises » sur un mouchoir en papier, boire une boisson chaude puis une boisson froide et manger deux bouchées d'un sandwich et d'une pomme.

- 15 La brillance est évaluée juste après l'application de la formule puis une heure après l'application.

La migration est évaluée une heure après l'application de la formule sur les lèvres, sans épreuve particulière.

Les formulations sont appliquées sur les lèvres d'un panel de six sujets présentant des lèvres épaisses et claires.

20

**Protocole d'évaluation du collant :**

- 25 Le caractère collant des dépôts réalisés avec les formules 1 à 5 a également été évalué *in vivo* selon le protocole suivant : La composition selon l'invention 1 a été appliquée en demi-lèvres (c'est-à-dire sur la demi-lèvre inférieure et sur la demi-lèvre supérieure en face de celle-ci) de manière à former un dépôt d'épaisseur homogène.

La composition comparative 2 a été appliquée sur les autres demi-lèvres supérieures et inférieures.

- 30 Le caractère collant des dépôts réalisés en parallèle sur les lèvres (c'est-à-dire simultanément mais sur des demi-lèvres différentes) a été évalué 2 minutes après l'application des 2 formules à comparer en pinçant les lèvres. Le caractère collant du dépôt est évalué en fonction de la facilité ou non qu'ont les dépôts des lèvres inférieures et supérieures à se séparer après pincement des lèvres.

Le caractère collant a ainsi été évalué successivement pour chacune des compositions 2 à 5, comparativement avec la composition 1 selon l'invention, en appliquant la composition 1 en demi-lèvres et en parallèle une des compositions 5 comparatives sur les autres demi-lèvres

On a obtenu les résultats suivants :

<b>N° Formules</b>	<b>BRILLANCE du dépôt Immédiatement après application</b>	<b>BRILLANCE du dépôt 1H après application</b>	<b>MIGRATION</b>	<b>TENUE de la couleur du dépôt</b>	<b>COLLANT du dépôt après 10 mn</b>
<b>Formule 1 (avec Tospearl)</b>	108	81	0	75	<u>Peu collant</u>
<b>Formule 2 (avec silice précipitée)</b>	77	50	0	67	Collant (en particulier, plus collant que la composition 1)
<b>Formule 3 (avec Talc)</b>	117	68	0	68	Collant (en particulier, plus collant que la composition 1)
<b>Formule 4 (avec Nylon 12)</b>	90	63	0	70	Collant (en particulier, plus collant que la composition 1)
<b>Formule 5 (sans charge)</b>	106.8	82	0	66	Collant (en particulier, plus collant que la composition 1)

10 **Commentaires :**

Lors de l'application sur les lèvres de la composition 1 selon l'invention par comparaison avec les compositions comparatives 2 à 5 ne contenant pas poudre de polyméthylsilsesquioxane le dépôt de rouge à lèvres obtenu présente une tenue de la couleur améliorée. En outre, la composition selon l'invention présente un niveau de  
5 brillance satisfaisant, en particulier par rapport à la composition 5 comparative qui ne comprend pas de charge. L'ajout de la polyméthylsilsesquioxane permet ainsi d'améliorer la tenue du dépôt sans affecter sa brillance.

De plus, l'évaluation du collant des différentes compositions de rouge à lèvres montre que la composition selon l'invention est peu collante, en particulier est moins  
10 collante que les compositions comparatives n° 2 à 5.

**Exemple 6 et 7 de formules de rouge à lèvres liquide selon l'invention :**

<b>Composés</b>	<b>Formule 6 selon l'invention (% en poids)</b>	<b>Formule 7 selon l'invention (% en poids)</b>
CALCIUM ALUMINUM BOROSILICATE (and) SILVER (METASHINE MT1030PS de NSG)	-	2,5
BLUE 1 LAKE	0,16	-
Parfum	0,3	0,3
OXIDES de FER	0,32	0,05
SILICA	0,5	0,5
RED 7	0,59	0,23
MELANGE DE P- HYDROXYBENZOATES D'ISO- PROPYLE, ISO-BUTYLE, N-BUTYLE (LIQUAPAR OIL d'ISP)	0,65	0,65
Nacre	2	1
POLYMETHYLSILSESQUIOXANE (TOSPEARL 145 A de MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS)	2,5	2,5
YELLOW 6 LAKE	2,58	-
DIOXIDE DE TITANE	2,74	-
COPOLYMERE STYRENE / METHYL STYRENE / INDENE HYDROGENE (REGALITE R1100 d'EASTMAN CHEMICAL)	3,52	3,52
SILICA DIMETHYL SILYLATE (AEROSIL R 972 d' EVONIK DEGUSSA)	5	5
SQUALANE (PRIPURE 3759 de Croda)	7,63	9,54
POLYBUTENE (INDOPOL H 100 d'Ineos)	10,65	10,65
OCTYLDODECANOL	10,83	13,53
TRIMETHYLSILOXYPHENYL DIMETHICONE (WACKER-BELSIL PDM 1000 de Wacker)	20,03	20,03
ACRYLIC ACID/ISOBUTYL ACRYLATE/ISOBORNYL ACRYLATE COPOLYMERE (à 50% dans l'octyldodécyl néopentanoate), tel que préparé dans l'exemple 2	30	30
Total	100	100

Les pigments sont broyés à la tricylindre dans une partie de l'octyldodécanol.

Le polybutène, la régálite et une partie du squalane sont mélangés à chaud à 90°C.

Dans un poêlon, on mélange sous agitation rayneri pendant au moins 10 minutes le broyat pigmentaire, les nacres, le parfum, le copolymère éthylénique séquencé, le reste de l'octyldodécanol, le reste du squalane et le mélange Liquipar oil d'ISP, jusqu'à l'obtention d'un mélange lisse et homogène (il ne doit plus y avoir de morceaux). On  
5 ajoute ensuite la Régalite au mélange.

Une fois le mélange homogène, on incorpore la triméthylsiloxylphényldiméthicone tout en augmentant l'agitation, et on laisse sous agitation pendant au moins 10 min.

On incorpore ensuite au fur et à mesure le mélange des deux silices et on laisse  
10 ensuite sous agitation environ 10min pour laisser gonfler la silice jusqu'à l'obtention d'un mélange lisse.

On coule ensuite la composition dans des bouillottes.

On obtient une formule homogène, dont le dépôt de maquillage sur les lèvres  
15 présente une bonne tenue, est non collant et de brillance satisfaisante.

## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable :

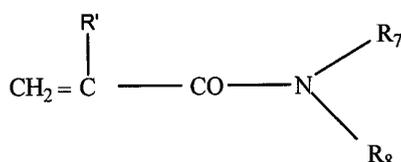
- 5 a) au moins un copolymère éthylénique séquencé (également appelé polymère éthylénique séquencé), contenant au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) supérieure ou égale à 40°C et étant issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs premiers monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, et au  
10 moins une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C et étant issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs deuxièmes monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, ladite première séquence et  
15 ladite deuxième séquence étant reliées entre elles par un segment intermédiaire statistique comprenant au moins un desdits premiers monomères constitutifs de la première séquence et au moins un desdits deuxièmes monomères constitutifs de la deuxième séquence, et ledit copolymère séquencé ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2,

b) au moins une résine hydrocarbonée de poids moléculaire moyen en nombre inférieur ou égal à 10000 g/mol, et

- 20 c) au moins une poudre de polyméthylsilsesquioxane.

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

- 25 - les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$   
dans laquelle R<sub>1</sub> représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>,  
- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$   
dans laquelle R<sub>2</sub> représente un groupe cycloalkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>,  
30 - les (méth)acrylamides de formule :



où  $R_7$  et  $R_8$  identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{12}$  linéaire ou ramifié, ou  $R_7$  représente H et  $R_8$  représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et  $R'$  désigne H ou méthyle.

5 et en ce que le ou lesdits deuxièmes monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une températures de transition vitreuse inférieure ou égale à  $20^\circ\text{C}$ , sont choisis parmi :

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,

10  $R_3$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $C_1$  à  $C_{12}$ , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,

15  $R_4$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $C_6$  à  $C_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

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

où  $R_5$  représente un groupe alkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$  linéaire ou ramifié ;

- les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en  $C_4$  à  $C_{12}$ ,

- les N-alkyl en  $C_4$  à  $C_{12}$  acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

20 - et leurs mélanges.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère séquencé est tel que ladite première séquence est obtenue à partir d'au moins un monomère acrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  dans laquelle  $R_2$  représente un groupe cycloalkyle  $C_4$  à  $C_{12}$  et d'au moins un monomère 25 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 ladite deuxième séquence étant obtenue à partir d'au moins un deuxième monomère température de transition vitreuse inférieure ou égale à  $20^\circ\text{C}$  et d'un monomère additionnel, de préférence l'acide acrylique.

4. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement 30 acceptable, au moins un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  dans laquelle  $R_2$  représente un groupe cycloalkyle  $C_8$  à  $C_{12}$  et/ou au moins un monomère méthacrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}'_2$  dans

laquelle R<sub>2</sub> représente un groupe cycloalkyle C<sub>8</sub> à C<sub>12</sub>, au moins un deuxième monomère acrylate de formule CH<sub>2</sub> = CHCOOR<sub>3</sub>, dans laquelle R<sub>3</sub> représente un groupe alkyle non substitué en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertibutyle, et au moins un monomère acide acrylique,

5 ladite composition comprenant en outre au moins une résine hydrocarbonée de poids moléculaire moyen en nombre inférieur ou égal à 10000 g/mol, et au moins une poudre de polyméthylsilsesquioxane.

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

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit copolymère comprend de 50 à 80 % en poids de  
15 méthacrylate/acrylate d'isobornyle, de 10 à 30 % en poids d'acrylate d'isobutyle et de 2 à 10 % en poids d'acide acrylique.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,5 à 40 % en poids de matière active de  
20 copolymère séquencé, et avantageusement de 1 à 40 % en poids, notamment de 2 à 30 % en poids, voire de 2 à 20 % en poids de matière sèche de copolymère, par rapport au poids total de la composition.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine est une résine hydrocarbonée indénique, de préférence  
hydrogénée, de préférence issue de la polymérisation de monomère indène et de monomère choisi parmi le styrène, le méthylindène, le méthylstyrène et leurs mélanges.

25 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine est une résine indénique choisie parmi les copolymères indène/méthylstyrène/styrène hydrogénés.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine hydrocarbonée est présente en une teneur allant de 0,1 à 45  
30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 à 30 % en poids, plus préférentiellement allant de 1 à 15 % en poids.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la poudre de polyméthylsilsesquioxane est présente en une teneur allant de 0,1 à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 à 30 % en poids, plus préférentiellement allant de 1 à 20 % en poids, et de façon encore préférée de 2 à 10% en poids.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une huile non volatile choisie parmi les huiles siliconées et les huiles esters hydrocarbonées, ladite huile ester hydrocarbonée comprenant de préférence au moins 16 atomes de carbone et ayant une masse molaire inférieure à 650 g/moles, de préférence l'octyldodécylnéopentanoate.

13. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend moins de 3 % d'eau, ou mieux moins de 1 % ou encore est totalement anhydre.

14. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une huile volatile hydrocarbonée, de préférence dont le point éclair est supérieur à 80°C, de préférence l'isohexadécane .

15. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une cire.

16. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un corps gras pâteux, et/ou une charge additionnelle distincte de ladite poudre de polyméthylsilsesquioxane et/ou une matière colorante.

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



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 743419  
FR 1057695

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 1 944 015 A2 (L'OREAL) 16 juillet 2008 (2008-07-16) * alinéa [0001] - alinéa [0004] * * alinéa [0034] - alinéa [0037] * * exemples 1-6 * * revendication 1 *	1-17	A61K8/89 A61K8/81 A61Q1/00 A61Q1/06
Y	EP 1 920 754 A2 (L'OREAL) 14 mai 2008 (2008-05-14) * alinéa [0001] - alinéa [0005] * * exemples 1,2 *	1-17	
Y	FR 2 860 156 A1 (L'OREAL) 1 avril 2005 (2005-04-01) * page 23, ligne 29 - page 24, ligne 6 * * page 24, ligne 15 - page 35, ligne 17 * * exemples *	1-17	
Y	EP 1 411 069 A2 (L'OREAL) 21 avril 2004 (2004-04-21) * alinéa [0005] * * alinéa [0038] - alinéa [0062] * * exemples *	1-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  A61K A61Q
A	US 2008/118537 A1 (GRANT INDUSTRIES) 22 mai 2008 (2008-05-22) * alinéa [0002] *	1-17	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 juin 2011		Irwin, Lucy	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1057695 FA 743419**

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 **27-06-2011**

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 1944015	A2	16-07-2008	JP 2008189663 A	21-08-2008
			US 2008171006 A1	17-07-2008
-----				
EP 1920754	A2	14-05-2008	CN 101199455 A	18-06-2008
			JP 2008120805 A	29-05-2008
			US 2008107615 A1	08-05-2008
-----				
FR 2860156	A1	01-04-2005	AUCUN	
-----				
EP 1411069	A2	21-04-2004	AT 486581 T	15-11-2010
			BR 0303891 A	08-09-2004
			CN 1504488 A	16-06-2004
			JP 2004149772 A	27-05-2004
			JP 2008069362 A	27-03-2008
			KR 20040027429 A	01-04-2004
			MX PA03008714 A	10-09-2004
			PT 1411069 E	11-01-2011
			US 2004120920 A1	24-06-2004
			US 2008014158 A1	17-01-2008
-----				
US 2008118537	A1	22-05-2008	AUCUN	
-----				