

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

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

**3 052 974**

②1 N° d'enregistrement national : **16 55878**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/84** (2017.01), A 61 K 8/92, 8/90, 8/19, 8/88,  
8/89, A 61 Q 1/10

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 23.06.16.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 29.12.17 Bulletin 17/52.

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 :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL — FR.

⑦2 Inventeur(s) : ILEKTI PHILIPPE, LISON CHRISTEL  
et DAUBERSIES LAURE.

⑦3 Titulaire(s) : L'OREAL.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET NONY.

⑤4 **COMPOSITION COMPRENANT DES PARTICULES DE POLYMERE STABILISE, UN POLYMERE FILMOGENE  
HYDROPHOBE, ET DES PARTICULES DE NOIR DE CARBONE.**

⑤7 La présente invention a pour objet une composition,  
notamment cosmétique de soin et/ou maquillage des ma-  
tières kératiniques, comprenant :

- des particules d'au moins un polymère stabilisé en sur-  
face par un agent stabilisant,
- au moins une huile volatile hydrocarbonée,
- au moins un polymère filmogène hydrophobe choisi  
parmi les copolymères éthyléniques séquencés, les résines  
hydrocarbonées, et leurs mélanges, et
- au moins des particules de noir de carbone à titre de  
pigment.

**FR 3 052 974 - A1**



La présente invention concerne le domaine du soin et/ou du maquillage des matières kératiniques, et vise à proposer des compositions plus particulièrement dédiées au maquillage des contours des paupières et/ou des yeux.

Par « *matières kératiniques* », on entend de préférence les matières kératiniques  
5 humaines.

La présente invention s'avère tout particulièrement intéressante pour le soin et/ou le maquillage des matières kératiniques, de préférence de la peau, et plus particulièrement des contours des paupières et/ou des yeux.

D'une manière générale, les compositions dédiées au maquillage des contours des  
10 yeux, paupières (eye-liner) ou lèvres (lip-liner) contiennent de l'eau, des particules sous forme de latex et des pigments. Les compositions aqueuses présentent l'avantage d'être faciles à appliquer car dotées d'un meilleur glissant et laissant un dépôt sur les matières kératiniques fin, séchant rapidement.

Toutefois, au sein de ces formulations anhydres ou aqueuses, les pigments ont  
15 tendance à sédimenter et dans certains cas à former un bloc difficilement redispersible. Le produit est alors inesthétique voir inutilisable.

Il est connu d'épaissir les compositions afin de les stabiliser et d'éviter ainsi un déphasage. Néanmoins, l'application desdites compositions épaissies s'avèrent difficile, et l'obtention d'un trait fin, par exemple sur le contour des yeux, des paupières ou des lèvres,  
20 devient très malaisée.

Il demeure donc un besoin de disposer de compositions notamment cosmétiques, notamment d'eye-liners, présentant une grande stabilité dans le temps et en particulier une sédimentation des pigments fortement diminuée, voire complètement supprimée, et étant suffisamment fluides pour exécuter des traits fins.

Il demeure également un besoin de compositions notamment cosmétiques, notamment d'eye-liners, dotées d'un effet coloriel intensifié. En outre, il existe également un besoin de disposer de compositions notamment cosmétiques, possédant des performances en terme de brillance améliorées.

Contre toute attente, les inventeurs ont constaté que l'association d'au moins des  
30 particules d'au moins un polymère stabilisé spécifiques telles que définies ci-après, d'au moins un polymère filmogène hydrophobe spécifique tel que défini ci-après, et d'au moins des particules de noir de carbone à titre de pigment, permet précisément de répondre à ces besoins.

Ainsi, la présente invention concerne, selon un premier de ses aspects, une composition, notamment cosmétique de soin et/ou maquillage des matières kératiniques, comprenant :

- 5 - des particules d'au moins un polymère stabilisé en surface par un agent stabilisant, le polymère des particules étant un polymère de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; l'agent stabilisant étant un polymère de (méth)acrylate d'isobornyle choisi parmi l'homopolymère de (méth)acrylate d'isobornyle et les copolymères statistiques de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle/(méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> supérieur à 4,
- 10 - au moins une huile volatile hydrocarbonée,
- au moins un polymère filmogène hydrophobe choisi parmi :
  - o les copolymères éthyléniques séquencés, (également appelé polymère éthylénique séquencé), contenant au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40 °C et étant issue en totalité ou en
  - 15 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
  - 20 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
  - 25 un indice de polydispersité I supérieur à 2,
  - o les résines hydrocarbonées, de préférence de poids moléculaire moyen en nombre inférieur ou égal à 10 000 g/mol,
  - o et leurs mélanges,
- et, au moins des particules de noir de carbone à titre de pigment.

30 Contre toute attente, et comme démontré dans la partie expérimentale ci-après, les inventeurs ont en effet constaté que la mise en œuvre, à titre de pigment, de particules de noir de carbone, permet d'accéder à des compositions de maquillage dotées d'un effet coloriel, en particulier de couleur noire, boosté en termes d'intensité et d'un effet brillant amélioré, sous

réserve de formuler ces particules de noir de carbone dans une composition conforme à l'invention comprenant une dispersion huileuse de particules de polymère.

Les inventeurs ont en outre constaté que la présence d'au moins des particules d'au moins un polymère stabilisé spécifiques telles que définies ci-après, d'au moins un polymère filmogène hydrophobe spécifique tel que défini ci-après, et d'au moins des particules de noir de carbone à titre de pigment, permet d'accéder à une formule de liner possédant des propriétés de stabilité améliorées et notamment permettant de lutter contre la sédimentation des pigments.

Les inventeurs ont constaté que l'association ci-dessus permet la répartition homogène et stabilisée des particules de noir de carbone. Il n'est pas observé de phénomène de sédimentation ou d'agglomération de ces pigments.

En outre, les compositions selon l'invention possèdent une viscosité avantageuse permettant d'effectuer des traits fins sur une zone souhaitée.

Les compositions selon l'invention peuvent notamment être des compositions de maquillage dédiées à procurer par leur seule mise en œuvre autour des yeux l'effet de maquillage recherché.

En particulier, une composition selon l'invention s'avère avantageuse à titre de liner.

L'invention a encore pour objet, selon un autre de ses aspects, un procédé notamment cosmétique de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques, comprenant au moins une étape consistant à appliquer sur lesdites matières kératiniques une composition conforme à l'invention.

### **EXTRAIT SEC**

La composition selon l'invention comprend avantageusement une teneur en extrait sec supérieure ou égale à 30 %, de préférence à 35 %, en particulier à 40 %, voire à 42 %, et préférentiellement à 45 %.

Au sens de la présente invention, la « *teneur en extrait sec* », désigne la teneur en matière non volatile.

La quantité d'extrait sec (abrégié ES) d'une composition selon l'invention est mesurée au moyen d'un dessiccateur à halogène commercial « HALOGEN MOISTURE ANALYZER HR 73 » de chez Mettler TOLEDO. La mesure se fait sur la base de la perte de poids d'un échantillon séché par chauffage halogène et représente donc le pourcentage de matière résiduelle une fois que l'eau et les matières volatiles se sont évaporées.

Cette technique est parfaitement décrite dans la documentation de l'appareil fournie par Mettler TOLEDO.

Le protocole de mesure est le suivant :

On étale environ 2 g de la composition, ci-après l'échantillon, sur une coupelle  
5 métallique que l'on introduit dans le dessiccateur à halogène mentionné ci-dessus. L'échantillon est alors soumis à une température de 105 °C jusqu'à obtenir un poids constant. La Masse Humide de l'échantillon, correspondant à sa masse initiale, et la Masse Sèche de l'échantillon, correspondant à sa masse après chauffage halogène, sont mesurées au moyen d'une balance de précision.

10 L'erreur expérimentale liée à la mesure est de l'ordre de plus ou moins 2 %.

La teneur en Extrait Sec est calculée de la manière suivante :

$$\text{Teneur en Extrait Sec (exprimé en \% en poids)} = 100 \times (\text{Masse Sèche} / \text{Masse Humide}).$$

### **VISCOSITE**

La composition selon l'invention est fluide à température ambiante de 25 °C. Elle  
15 se caractérise par une viscosité inférieure à 10 Pa.s, voire de préférence inférieure à 5 Pa.s, voire inférieure à 2 Pa.s, mesurée à la température ambiante de 25 °C à l'aide d'un Rhéomat RM100®.

Une telle viscosité est particulièrement avantageuse puisqu'elle permet une  
20 utilisation aisée, notamment pour obtenir des traits fins, par exemple sur le contour des yeux, des paupières ou des lèvres.

### **PHASE HUILEUSE**

La composition de l'invention comprend au moins une phase huileuse liquide,  
25 comprenant au moins une huile liquide, volatile ou non volatile, ou un mélange d'huiles liquides, volatiles ou non volatiles.

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).

Par « huile liquide », on entend une huile capable de s'écouler sous son propre  
30 poids, à température ambiante (à 20 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg), par opposition aux corps gras dits solides.

La phase huileuse représente de préférence de 30 % à 70 %, préférentiellement de 40 % à 70 %, avantageusement de 45 % à 65 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

### **PARTICULES DE NOIR DE CARBONE**

Comme énoncé précédemment, la composition selon l'invention comprend au moins des particules de noir de carbone à titre de pigment.

5 Les particules de noir de carbone sont produites par la combustion incomplète des gaz d'hydrocarbures ou d'huiles. Ce sont des pigments « ultra noirs », fournissant des nuances de noir authentiques.

10 Les particules de noir de carbone permettent avantageusement d'obtenir une couleur noire intense et saturée. Elles permettent en outre de limiter la production de radicaux libres, puisqu'elles ont la propriété d'engendrer très peu de radicaux libres, et de limiter ainsi l'utilisation d'anti-oxydants dans les compositions.

En outre, elles permettent d'obtenir une coloration intense, de très grande pureté de couleur, non dégorgeante sur les matières kératiniques, stable à la lumière, au pH et à la température.

15 Le noir de carbone peut avantageusement être utilisé dans des compositions de maquillage pour personne à peau et/ou yeux sensibles. Il présente, en outre, une grande hypoallergénicité et une grande stabilité à la température.

Les particules de noir de carbone possèdent avantageusement une taille de l'ordre du nanomètre.

20 Selon un mode de réalisation particulièrement préférée, les particules de noir de carbone présentes à titre de pigments dans une composition selon l'invention sont en dispersion, en particulier dans de l'isododécane.

Les particules de noir de carbone présentes dans une composition selon l'invention sont avantageusement non traitées.

25 A titre de particules de noir de carbone pouvant être utilisées dans une composition selon l'invention, peuvent notamment être citées l'isododecane and acrylates/dimethicone copolymer and carbon black (D&C Black 2), commercialisé sous la dénomination ISD-CB2 par la société Daito Kasei Kogyo, et la dispersion de carbon black dans de l'isododécane commercialisée sous la dénomination Isolast Black OS 902 par la  
30 société Sensient.

De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins 0,5 %, de préférence au moins 1 %, encore plus particulièrement entre 0,5 % et 4 %, et encore plus

particulièrement entre 0,5 % et 2 %, en poids de particules de noir de carbone en matière sèche, par rapport au poids total de la composition.

En particulier, les particules de noir de carbone sont mises en œuvre dans un ratio polymère(s) filmogène(s) hydrophobe(s)/particules de noir de carbone (matière sèche) supérieur à 10. Un tel ratio permet d'obtenir des résultats optimums en termes d'intensité coloriel et de brillance.

### **PARTICULES DE POLYMERE**

Comme mentionné précédemment, la composition selon l'invention comprend des particules, généralement sphériques, d'au moins un polymère stabilisé en surface.

Le polymère des particules est un polymère de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les monomères de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> peuvent être choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle.

Avantageusement, on utilise un monomère d'acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Préférentiellement, le polymère des particules est un polymère de (méth)acrylate de méthyle et/ou de (méth)acrylate d'éthyle, plus préférentiellement un polymère d'acrylate de méthyle et/ou d'acrylate d'éthyle.

Le polymère des particules peut comprendre en outre un monomère acide à insaturation éthylénique ou de leur anhydride, notamment choisi parmi les monomères acides à insaturation éthylénique comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tel que l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'anhydride maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide acrylamidoglycolique, et leurs sels.

De préférence, le monomère acide à insaturation éthylénique est choisi parmi l'acide (méth)acrylique, l'acide maléique et l'anhydride maléique.

Les sels peuvent être choisis parmi les sels de métal alcalin, par exemple sodium, potassium ; les sels de métal alcalino-terreux, par exemple calcium, magnésium, strontium ; les sels métalliques, par exemple zinc, aluminium, manganèse, cuivre ; les sels d'ammonium de formule NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ; les sels d'ammonium quaternaires ; les sels d'amines organiques, comme par exemple les sels de méthylamine, de diméthylamine, de triméthylamine, de triéthylamine,

d'éthylamine, de 2-hydroxyéthylamine, de bis-(2-hydroxyéthyl)amine, de la tri-(2-hydroxyéthyl)amine ; les sels de lysine, d'arginine.

Le polymère des particules peut ainsi comprendre, ou consiste essentiellement en, de 80 % à 100 % en poids, de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et de 0 % à 20 % en poids de monomère acide à insaturation éthylénique, par rapport au poids total du polymère.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le polymère consiste essentiellement en un polymère d'un ou plusieurs monomères de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le polymère consiste essentiellement en un copolymère de (méth)acrylate C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et d'acide (méth)acrylique ou d'anhydride maléique.

Le polymère des particules peut être choisi parmi :

- les homopolymères d'acrylate de méthyle,
- les homopolymères d'acrylate d'éthyle,
- 15 - les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle,
- les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique,
- les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/anhydride maléique,
- les copolymères acrylate de méthyle/acide acrylique,
- les copolymères acrylate d'éthyle/acide acrylique,
- 20 - les copolymères acrylate de méthyle/anhydride maléique, et
- les copolymères acrylate d'éthyle/anhydride maléique.

Avantageusement, le polymère des particules est un polymère non réticulé.

Le polymère des particules a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 2 000 à 10 000 000, de préférence allant de 150 000 à 500 000.

L'agent stabilisant est un polymère de (méth)acrylate d'isobornyle choisi parmi l'homopolymère de (méth)acrylate d'isobornyle et les copolymères statistiques de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle / (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> supérieur à 4, de préférence supérieur à 4,5, et encore plus avantageusement supérieur ou égal à 5. Avantageusement, ledit rapport pondéral va de 4,5 à 19, de préférence de 5 à 19 et plus particulièrement de 5 à 12.



Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, une composition selon l'invention comprend un(des) agent(s) stabilisant(s) qui est(sont) un copolymère statistique de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle / (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> supérieur ou égal à 5.

5           Avantageusement, l'agent stabilisant est choisi parmi :

- les homopolymères d'acrylate d'isobornyle,
- les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle,
- les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle, et

10          - les copolymères statistiques de méthacrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle, selon le rapport pondéral décrit précédemment.

Le polymère stabilisant a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 10 000 à 400 000, de préférence allant de 20 000 à 200 000.

15           De préférence, les particules sont introduites dans la composition sous la forme d'une dispersion de particules, généralement sphériques, d'au moins un polymère stabilisé en surface, dans un milieu huileux, contenant au moins une huile hydrocarbonée, telle que définie ci-après, ladite huile hydrocarbonée étant identique ou différente d'une huile non volatile telle que décrite précédemment, de préférence identique.

20           Dans le cas de dispersion de particules, le(les) polymère(s) des particules peut(peuvent) être présent(s) dans la dispersion en une teneur allant de 21 % à 58,5 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion, de préférence allant de 36 % à 42 % en poids.

25           Le stabilisant est en contact avec la surface des particules de polymère et permet ainsi de stabiliser ces particules en surface, en particulier pour le maintien de ces particules en dispersion dans le milieu huileux.

30           Avantageusement, l'ensemble stabilisant(s) + polymère(s) des particules, en particulier présent dans la dispersion comprend de 10 % à 50 % en poids de (méth)acrylate d'isobornyle polymérisé et de 50 % à 90 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> polymérisé, par rapport au poids total de l'ensemble stabilisant(s) + polymère(s) des particules.

Préférentiellement, l'ensemble stabilisant(s) + polymère(s) des particules, en particulier présent dans la dispersion comprend de 15 % à 30 % en poids de (méth)acrylate

d'isobornyle polymérisé et de 70 % à 85 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> polymérisé, par rapport au poids total de l'ensemble stabilisant(s) + polymère(s) des particules.

De préférence, l'(les) agent(s) stabilisant(s) est(sont) soluble(s) dans la (les) huile(s) hydrocarbonée(s), en particulier est(sont) soluble(s) dans l'isododécane.

Selon une théorie qui ne saurait limiter la portée de la présente invention, les inventeurs émettent l'hypothèse que la stabilisation en surface des particules de polymère de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> résulte d'un phénomène d'adsorption de surface de l'agent stabilisant sur les particules de polymère de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Lorsque les particules de polymère sont apportées dans la composition sous la forme d'une dispersion préalablement préparée, le milieu huileux de cette dispersion de polymère comprend une huile hydrocarbonée, décrite ci-après.

#### **Huile volatile hydrocarbonée**

Comme indiqué ci-dessus, les particules sont de préférence introduites dans la composition sous la forme d'une dispersion de particules, généralement sphériques, d'au moins un polymère stabilisé en surface tel que décrit ci-dessus, dans un milieu huileux, contenant au moins une huile hydrocarbonée, ladite huile hydrocarbonée étant identique ou différente d'une huile non volatile telle que décrite précédemment.

Cette huile peut être volatile (pression de vapeur supérieure ou égale à 0,13 Pa mesurée à 25 °C) ou non volatile (pression de vapeur inférieure à 0,13 Pa, mesurée à 25 °C).

De préférence, l'huile hydrocarbonée de la dispersion est volatile.

L'huile hydrocarbonée de la dispersion peut être choisie parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment :

- les alcanes ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme les isoalcanes en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls ;

- les alcanes linéaires, par exemple tels que le n-dodécane (C<sub>12</sub>) et le n-tétradécane (C<sub>14</sub>) 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 (C<sub>11</sub>) et de n-tridécane (C<sub>13</sub>) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO 2008/155059 de la Société Cognis, et leurs mélanges ;

- 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 ; et
- leurs mélanges.

5 Plus particulièrement, la teneur en huile(s) volatile hydrocarbonée(s) varie de 30 % à 70 %, de préférence de 40 % à 70 %, préférentiellement de 45 % à 65 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

10 Cette huile hydrocarbonée peut être apportée en totalité ou en partie, avec les particules de polymère stabilisé en surface, en particulier lorsque ces dernières sont introduites dans la composition, sous la forme d'une dispersion préalablement préparée, de particules de polymères stabilisé. Dans ce cas, l'huile hydrocarbonée présente dans la composition, représente au moins le milieu huileux de la dispersion de particules de polymère.

Avantageusement, l'huile hydrocarbonée de la dispersion est apolaire (donc formée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène).

15 L'huile hydrocarbonée de la dispersion est de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, mieux de 12 à 16 atomes de carbone, en particulier les huiles apolaires, décrites précédemment.

Préférentiellement, l'huile hydrocarbonée de la dispersion est l'isododécane.

20 Plus particulièrement, la teneur en isododécane varie de 30 % à 70 %, de préférence de 40 % à 70 %, préférentiellement de 45 % à 65 %, en poids, par rapport au poids total de la composition.

25 Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, la(les) huile(s) volatile(s) hydrocarbonée(s) est(sont) présente(s) dans une composition selon l'invention en une teneur allant de 30 % à 70 %, de préférence de 40 % à 70 %, préférentiellement de 45 % à 65 %, en poids par rapport au poids total de la composition, la(les) huile(s) volatile(s) hydrocarbonée(s) étant de préférence apolaire(s), encore plus préférentiellement ayant de 8 à 16 atomes de carbone, voire mieux étant l'isododécane.

30 Les particules de polymère, en particulier dans la dispersion, ont de préférence une taille moyenne, notamment en nombre, en allant de 50 nm à 500 nm, notamment allant de 75 nm à 400 nm, et mieux allant de 100 nm à 250 nm.

D'une manière générale, une dispersion de particules de polymère convenable à l'invention peut être préparée de la manière suivante, donnée à titre d'exemple.

La polymérisation peut être effectuée en dispersion, c'est-à-dire par précipitation du polymère en cours de formation, avec protection des particules formées avec un stabilisant.

Dans une première étape, on prépare le polymère stabilisant en mélangeant le ou les monomères constituant le polymère stabilisant, avec un amorceur radicalaire, dans un solvant appelé solvant de synthèse, et en polymérisant ces monomères. Dans une deuxième étape, on ajoute au polymère stabilisant formé le ou les monomères constituant le polymère des particules et on effectue la polymérisation de ces monomères ajoutés en présence de l'amorceur radicalaire.

Lorsque le milieu huileux est une huile hydrocarbonée non volatile, on peut effectuer la polymérisation dans un solvant organique apolaire (solvant de synthèse) puis ajouter l'huile hydrocarbonée non volatile (qui doit être miscible avec ledit solvant de synthèse) et distiller sélectivement le solvant de synthèse.

On choisit donc un solvant de synthèse tel que les monomères du polymère stabilisant, et l'amorceur radicalaire, y sont solubles, et les particules de polymère obtenu y sont insolubles afin qu'elles y précipitent lors de leur formation.

En particulier, on peut choisir le solvant de synthèse parmi les alcanes tels que l'heptane ou le cyclohexane.

Lorsque le milieu huileux est une huile hydrocarbonée volatile, on peut directement effectuer la polymérisation dans ladite huile qui joue donc également le rôle de solvant de synthèse. Les monomères doivent également y être solubles, ainsi que l'amorceur radicalaire, et le polymère des particules obtenu doit y être insoluble.

Les monomères sont de préférence présents dans le solvant de synthèse, avant polymérisation, à raison de 5-20 % en poids. La totalité des monomères peut être présente dans le solvant avant le début de la réaction, ou une partie des monomères peut être ajoutée au fur et à mesure de l'évolution de la réaction de polymérisation.

L'amorceur radicalaire peut être notamment l'azo-bis-isobutyronitrile ou le tertio-butylperoxy-2-éthyl hexanoate.

La polymérisation peut être effectuée à une température allant de 70 °C à 110 °C.

Les particules de polymère sont stabilisées en surface, lorsqu'elles se forment lors de la polymérisation, grâce à l'agent stabilisant.

La stabilisation peut être effectuée par tout moyen connu, et en particulier par ajout direct de l'agent stabilisant, lors de la polymérisation.

Le stabilisant est de préférence également présent dans le mélange avant polymérisation des monomères du polymère des particules. Toutefois, il est également possible de l'ajouter en continu, notamment lorsque l'on ajoute également en continu les monomères du polymère des particules.

5 On peut utiliser de 10 % à 30 % en poids de stabilisant par rapport au poids total de monomères mis en œuvre (stabilisant + polymère des particules), et de préférence de 15 % à 25 % en poids.

10 La dispersion de particules de polymère comprend avantageusement de 30 % à 65 % en poids de matières sèches, par rapport au poids total de la dispersion, et de préférence de 40 % à 65 % en poids.

Une composition selon l'invention peut ainsi comprendre de 5 % à 35 %, de préférence de 8 % à 35 %, et plus préférentiellement de 10 % à 35 %, en poids, de particules de polymères telles que décrites précédemment par rapport au poids total de la composition (teneur exprimée en matière sèche).

15 Une composition selon l'invention peut ainsi comprendre de 10 % à 70 %, de préférence de 16 % à 70 %, et plus préférentiellement de 20 % à 65 %, en poids, de dispersion de particules de polymères (particules + huile hydrocarbonée) telle que décrite précédemment par rapport au poids total de la composition.

## 20 **POLYMERES FILMOGENES HYDROPHOBES**

Comme mentionné précédemment, une composition selon l'invention comprend par ailleurs au moins un polymère filmogène hydrophobe, choisi parmi les copolymères éthyléniques séquencés, les résines hydrocarbonées et leurs mélanges.

25 Dans la présente demande, on entend par « polymère filmogène », un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un dépôt macroscopiquement continu, et de préférence un dépôt cohésif, et mieux encore un dépôt dont la cohésion et les propriétés mécaniques sont telles que ledit dépôt peut être isolable et manipulable isolément, par exemple lorsque ledit dépôt est réalisé par coulage sur une surface anti-adhérente comme une surface téflonnée ou siliconnée.

30 Par polymère « hydrophobe » ou « non hydrosoluble », on entend que le polymère n'est pas soluble dans l'eau, selon la définition ci-après.

Par polymère hydrosoluble, on entend que le polymère se dissout dans l'eau ou dans un mélange 50/50 en volume d'eau et d'éthanol, ou bien un mélange d'eau et d'isopropanol, sans modification de pH, à une teneur en matière sèche de 5 % en poids, à

température ambiante (25 °C, 1 atm.). On considère que le polymère est soluble s'il ne forme pas de précipité ou d'agglomérat visible à l'œil, quand il est mis en solution, et qu'il conduit donc à une solution limpide.

## 5 Copolymères éthyléniques séquencés

Selon un mode de réalisation, la composition selon la présente invention peut comprendre au moins un copolymère éthylénique séquencé (également appelé polymère éthylénique séquencé), contenant au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40 °C et étant issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs premiers monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40 °C, et au moins une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C et étant issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs deuxièmes monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C, ladite première séquence et ladite deuxième séquence étant reliées entre elles par un segment intermédiaire statistique comprenant au moins un desdits premiers monomères constitutifs de la première séquence et au moins un desdits deuxièmes monomères constitutifs de la deuxième séquence, et ledit copolymère séquencé ayant un indice de polydispersité I supérieur à 2.

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 seule de ses extrémités un groupe terminal polymérisable (ou à insaturation éthylénique)), qui sont utilisés à la préparation d'un polymère greffé.

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

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

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

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

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

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

30 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  $T_g$  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.

5           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.

10           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.

15           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.

20

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.

25           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).

30

De préférence, le polymère selon l'invention n'est pas un élastomère.

Par « polymère non élastomère », on entend un polymère qui, lorsqu'il est soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30 % relativement à sa longueur initiale), ne



revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur initiale lorsque cesse la contrainte.

De manière plus spécifique, par « polymère non élastomère », on désigne un polymère ayant une recouvrance instantanée  $R_i < 50 \%$  et une recouvrance retardée  $R_{2h} < 70 \%$  après avoir subi un allongement de  $30 \%$ . De préférence,  $R_i$  est  $< 30 \%$ , et  $R_{2h} < 50 \%$ .

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

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

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

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

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de  $50 \text{ mm/min}$  et la distance entre les mors est de  $50 \text{ mm}$ , 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  $30 \%$  ( $\epsilon_{\max}$ ) 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  $50 \text{ mm/min}$  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:

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

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.

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 %.

5 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.

10 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).

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

La masse moyenne en nombre ( $M_n$ ) du polymère selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 70 000, elle va par exemple de 10 000 à 60 000, et mieux de  
20 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.

### 25 **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 °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.

30

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 :

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i \frac{\varpi_i}{T_{gi}}$$

5  $\varpi_i$  étant la fraction massique du monomère  $i$  dans la séquence considérée et  $T_{gi}$  étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère  $i$ .

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

10 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.

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

20 La séquence ayant une  $T_g$  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 ».

25 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  $T_g$  de l'homopolymère correspondant est supérieure ou égale à 40 °C).

30 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  $T_g$  du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40 °C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des  $T_g$  supérieures ou égales à 40 °C, par exemple une  $T_g$  allant de 40 °C à

150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50 °C, allant par exemple de 50 °C à 120 °C, et mieux supérieure ou égale à 60 °C, allant par exemple de 60 °C à 120 °C, et

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

10 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 :

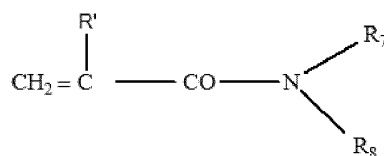
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

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,

- 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, isohexyle, isoctyle, ou isononyl ; 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,

- 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  $40^\circ\text{C}$ .

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,
- 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 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 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 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 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**

La deuxième séquence a avantageusement une température de transition vitreuse Tg inférieure ou égale à 20 °C a par exemple une Tg 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 monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C.

Cette séquence peut également être appelée « séquence souple ».

10

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

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

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 intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,

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

R<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 parmi O, N et S ;

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

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>,

- les N-alkyl en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

25

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

De préférence, les premiers monomères du copolymère éthylénique séquencé, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40 °C, sont choisis parmi :

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

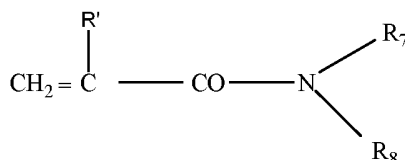
30

dans laquelle  $R_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle  $C_4$  à  $C_{12}$ ,

- les acrylates de formule  $CH_2 = CH-COOR_2$ ,

dans laquelle  $R_2$  représente un groupe cycloalkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$ ,

5 - 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,

10 et  $R'$  désigne H ou méthyle,

et dans laquelle lesdits 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, sont choisis parmi :

- les acrylates de formule  $CH_2 = CHCOOR_3$ ,

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

- les méthacrylates de formule  $CH_2 = C(CH_3)-COOR_4$ ,

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

- les esters de vinyle de formule  $R_5-CO-O-CH = CH_2$ ,

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

- 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,

25 - et leurs mélanges.

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

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

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

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

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

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

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

15 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,

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

20  $\text{R}_9$  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) ;

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

25  $\text{R}_{10}$  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-hydroxyéthyle, ou  $\text{R}_{10}$  représente un alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$ -O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 10 fois, par exemple méthoxy-POE, ou  $\text{R}_8$  représente un groupement  
30 polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 10 motifs d'oxyde d'éthylène.



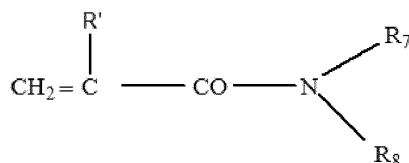
En particulier, la première séquence peut comprendre à titre de monomère additionnel :

- de l'acide (méth)acrylique, de préférence de l'acide acrylique,
- de l'acrylate de tertiobutyle,

5 - 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,

- les (méth)acrylamides de formule :



10 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, isohexyle, isooctyle, 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

15 N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- et leurs mélanges.

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

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.

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

30 De préférence, le polymère comprend au moins des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion équivalente en poids dans la première

séquence, et des monomères acrylate d'isobutyle et acide acrylique dans la deuxième séquence, la première séquence représentant 70 % en poids du polymère.

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

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

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

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  dans laquelle  $\text{R}_2$  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  $\text{R}_3$  représente un groupe alkyle non substitué en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$ , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertio-butyle, et au moins un monomère acide acrylique.

Selon un mode de réalisation préféré, le copolymère éthylénique 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  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  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  $\text{C}_{12}$ , et ladite deuxième séquence est obtenue à partir d'au moins un deuxième monomère de température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C et d'un monomère additionnel, de préférence l'acide acrylique.

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

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

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

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

### **Segment intermédiaire**

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

Le segment intermédiaire résulte de la polymérisation :

i) du ou des premiers monomères, et éventuellement du ou des monomères additionnels, restant disponibles après leur polymérisation à un taux de conversion d'au maximum 90 % pour former la première séquence,

ii) et du ou des deuxièmes monomères, et éventuellement du ou des monomères additionnels, ajoutés dans le mélange réactionnel.

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

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

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

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

#### 5 Procédé de préparation du copolymère

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

10 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.

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

a. les peroxyesters, tel que le tertbutyl-péroxyacétate, le perbenzoate de tertibutyle, le tertbutyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S d' Akzo Nobel), le 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox 141 d' Akzo Nobel) ;

b. les peroxydicarbonates, tel que le di-isopropylperoxydicarbonate ;

20 c. les peroxyketones, tel que le méthyléthylcétone peroxyde ;

d. hydroperoxydes, tel que l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ), le tertbutylhydroperoxyde ;

e. les peroxydes de diacycle, tel que l'acétyl peroxyde, le benzoyl peroxyde ;

f. les peroxydes de dialkyle, tel que le di-tertibutyle peroxyde ;

g. les peroxydes inorganiques, tel que le peroxydisulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ).

25

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.

30

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

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

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

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

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

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

- on ramène le mélange réactionnel à température ambiante.

De façon préférée, le copolymère peut être préparé par polymérisation radicalaire libre, en particulier par un procédé consistant à mélanger, dans un même réacteur, un solvant

de polymérisation, un amorceur, un monomère acide acrylique, au moins un monomère de transition vitreuse inférieure ou égale à 20 °C, au moins un monomère acrylate de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  dans laquelle  $\text{R}_2$  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

5 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 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 °C 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  $T_g$  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,

10

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

15

- on ramène le mélange réactionnel à température ambiante.

Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants.

20 En particulier, à titre de solvant de polymérisation utilisable on peut citer :

- 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 ;

25

- 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 ;

30

- 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  
5 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.

10

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  
15 égale à 40 °C, selon la séquence d'étape suivante :

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

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

- on verse ensuite dans le réacteur, en une deuxième coulée, à nouveau de l'amorceur de polymérisation, ledit au moins un monomère de Tg supérieure ou égale à 40 °C, qu'on laisse  
25 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.

Selon un mode préféré de mise en œuvre, le copolymère peut être préparé par  
30 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  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$  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 :

5 - 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 °C 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,

10 - 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 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.

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

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

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

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

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

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

Cette technique de distillation est connue de l'homme du métier.



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

10

La composition selon l'invention comprend de préférence de 5 % à 50 % en poids de copolymère éthylénique séquencé, et avantageusement de 8 % à 40 % en poids, notamment de 10 % à 30 % en poids, voire de 12 % à 20 % en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

15

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend au moins 10 % en poids de matière active (c'est-à-dire en matière sèche) de copolymère éthylénique séquencé, par rapport au poids total de la composition.

A titre d'exemple de tels polymères, on peut plus particulièrement citer le MEXOMERE PAS<sup>®</sup> (Copolymère Acide acrylique/Acrylate d'isobutyle/Acrylate d'isobornyle dilué à 50 % dans l'isododécane) commercialisé par la société CHIMEX.

20

### **Résines hydrocarbonées**

Selon un mode de réalisation, la composition selon la présente invention peut comprendre au moins une résine hydrocarbonée.

25

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

On détermine les poids moléculaires moyens en nombre (Mn) 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.

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

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 ;

10 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  
15 « REGALITE » par la société Eastman Chemical, en particulier REGALITE R 1100, REGALITE R 1090, REGALITE R-7100, REGALITE R1010 HYDROCARBON RESIN, REGALITE R1125 HYDROCARBON RESIN ;

- les résines aliphatiques de pentanediène telles que celle issues de la polymérisation majoritairement du monomères 1,3-pentanediène (trans ou cis pipérylène) et de monomère  
20 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 g/mol à 2500 g/mol ;

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

- les résines mixtes de pentanediène et d'indène, qui sont issues de la polymérisation d'un mélange de monomères de pentanediène et d'indène tels que ceux décrits ci-dessus, comme par exemple les résines commercialisées sous la référence ESCOREZ 2101 par la société  
30 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,

- les résines diènes des dimères du cyclopentanediène 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 g/mol à 800 g/mol, telles que par exemple celles commercialisées sous la référence BETAPRENE BR 100 par la société Arizona Chemical Co., NEVILLE LX-685-125 et NEVILLE LX-1000 par la société Neville Chem., PICCODIENE 2215 par la société Hercules, PETRO-REZ 200 par la société Lawter ou RESINALL 760 par la société Resinall Corp. ;

- 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 g/mol 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.

On peut également citer certaines résines modifiées telles que les résines hydrogénées comme celles commercialisées sous la dénomination EASTOTAC C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> POLYOLEFINE par la société Eastman Chemical Co., sous la référence ESCOREZ 5300 par la société Exxon Chemicals ou encore les résines NEVILLAC HARD ou NEVROZ proposées par la société Neville Chem., les résines PICCOFYN A-100, PICCOTEX 100 ou PICCOVAR AP25 proposées par la société Hercules ou la résine SP-553 proposée par société Schenectady Chemical Co.

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

Selon un mode préféré de réalisation, la résine hydrocarbonée est choisie parmi les résines hydrocarbonées indéniques, de préférence hydrogénées, de préférence issue de la polymérisation de monomère indène et de monomère choisi parmi le styrène, le méthylindène, le méthylstyrène et leurs mélanges.

De façon préférée, la composition comprend au moins un composé choisi parmi les résines hydrocarbonées telles que décrites précédemment, notamment les résines hydrocarbonées indéniques, les résines aliphatiques de pentadiène ou leurs mélanges. Selon

un mode préféré de réalisation, la résine hydrocarbonée est choisie parmi les résines hydrocarbonées indéniques.

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

5 En particulier, on peut utiliser les copolymères indène/méthylstyrène/styrène hydrogéné, tels que ceux commercialisés 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.

10 Une composition selon l'invention peut comprendre une teneur en résine hydrocarbonée allant de 5 % à 50 %, avantageusement de 8 % à 40 %, notamment de 10 % à 30 %, voire de 12 % à 20 %, en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

De préférence, la teneur totale en polymère(s) filmogène(s) hydrophobe(s) selon l'invention plus la teneur totale en particules d'au moins un polymère stabilisé en surface selon l'invention, versus la teneur totale en huile(s) non volatile(s), sont telles que le rapport pondéral du(des) polymère(s) filmogène(s) hydrophobe(s) ensemble les particules d'au moins un polymère stabilisé en surface sur la(les) huile(s) non volatile(s) est supérieure ou égale à 1, en particulier à 2, plus particulièrement à 5, et plus à 10.

20 Un tel rapport pondéral peut par exemple aller de 5 à 35.

### **HUILE NON VOLATILE**

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention peut comprendre une huile non volatile, ou un mélange d'huiles non volatiles, de préférence choisie parmi les huiles non volatiles siliconées, éventuellement fluorées, les huiles non volatiles hydrocarbonées, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, la ou les huile(s) non volatile(s) est/sont présente(s) en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5 %, en particulier à 1 %, plus particulièrement à 2 %, en poids, par rapport au poids total de la composition.

30 Selon un mode de réalisation particulier, la ou les huile(s) non volatile(s) est/sont présente(s) en une teneur totale inférieure ou égale à 20 %, de préférence de 1 % à 15 %, avantageusement de 2 % à 10 %, en poids par rapport au poids total de ladite composition.

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).

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

De façon préférée, la composition selon l'invention est liquide.

5 Par « liquide », on entend une composition capable de s'écouler sous son propre poids, à température ambiante (à 20 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg), par opposition aux compositions dites solides.

### **Huile non volatile siliconée**

10 Selon un de ses aspects, une composition selon l'invention peut comprendre au moins huile non volatile choisie parmi les huiles siliconées, éventuellement fluorées.

Selon un mode de réalisation particulier, la ou les huile(s) siliconée(s) non volatile(s) est/sont présente(s) en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5 %, en particulier à 1 %, plus particulièrement à 2 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Selon un mode de réalisation, la ou les huile(s) siliconée(s) non volatile(s) est/sont présente(s) en une teneur inférieure ou égale à 20 %, avantageusement allant de 1 % à 15 %, de préférence de 2 % à 10 %, en poids par rapport au poids total de ladite composition.

20 Par « huile siliconée », on entend une huile comprenant au moins un atome de silicium.

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

Selon un premier mode de réalisation, l'huile siliconée non volatile est une huile siliconée non phénylée.

30 Selon un mode de réalisation particulier, la ou les huile(s) siliconée(s) non volatile(s) non phénylée(s) est/sont présente(s) en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5 %, en particulier à 1 %, plus particulièrement à 2 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, la ou les huile(s) siliconée(s) non volatile(s) non phénylée(s) est/sont présente(s) en une teneur totale inférieure ou égale à 20 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

avantageusement allant de 1 % à 15 %, de préférence de 2 % à 10 %, en poids par rapport au poids total de ladite composition.

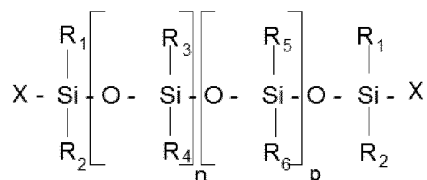
L'huile siliconée non volatile non phénylée peut être choisie parmi :

- 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,
- 15 - les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, une composition selon l'invention contient au moins une huile siliconée non phénylée, en particulier telle qu'une huile siliconée linéaire (c'est-à-dire non cyclique).

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

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



(I)

dans laquelle :

30 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 de 1 à 6 atomes de carbone,

$R_3$  et  $R_4$  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,

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

5 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.

Comme huile siliconée non volatile utilisable selon l'invention, on peut citer les composés de formule (I) pour lesquels :

10 - les substituants  $R_1$  à  $R_6$  et X représentent un groupement méthyle, p et n sont tels que la viscosité est de 500000 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 vendue sous la dénomination Mirasil DM 500.000 par la société Bluestar et celle vendue sous la dénomination Dow Corning 200 Fluid 500000 cSt par la société Dow Corning.

15 - les substituants  $R_1$  à  $R_6$  et X représentent un groupement méthyle, p et n sont tels que la viscosité est de 60000 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 Belsil DM 60000 par la société Wacker.

20 - les substituants  $R_1$  à  $R_6$  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  $R_1$  à  $R_6$  représentent un groupement méthyle, le groupement X représente 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.

25

Selon un second mode de réalisation, l'huile siliconée non volatile est une huile siliconée phénylée.

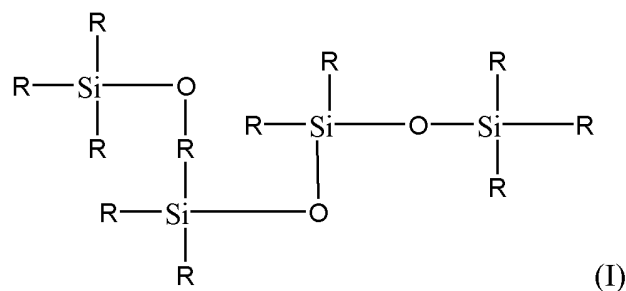
30 Selon un mode de réalisation particulier, la ou les huile(s) siliconée(s) non volatile(s) phénylée(s) est/sont présente(s) en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5 %, en particulier à 1 %, plus particulièrement à 2 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation, la ou les huile(s) siliconée(s) non volatile(s) phénylée(s) est/sont présente(s) en une teneur totale inférieure ou égale à 20 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

avantageusement allant de 1 % à 15 %, de préférence de 2 % à 10 %, en poids par rapport au poids total de ladite composition.

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

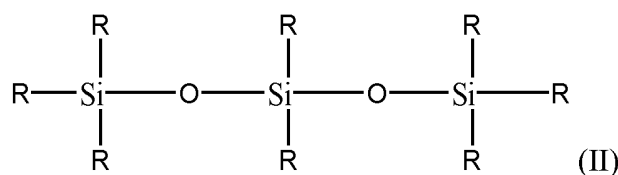
- 5 - les huiles siliconées phénylées répondant à la formule suivante :



dans laquelle les groupements R représentent indépendamment les uns des autres un méthyle ou un phényle, sous réserve qu'au moins un groupement R représente un phényle. De préférence, dans cette formule, l'huile siliconée phénylée comprend au moins trois groupes phényle, par exemple au moins quatre, au moins cinq ou au moins six.

10

- les huiles siliconées phénylées répondant à la formule suivante :

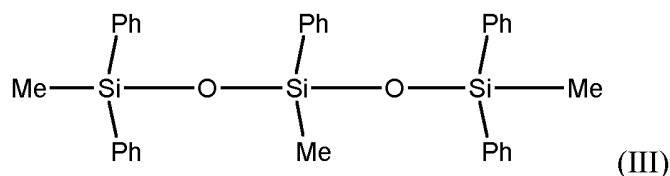


- 15 dans laquelle les groupements R représentent indépendamment les uns des autres un méthyle ou un phényle, sous réserve qu'au moins un groupement R représente un phényle.

De préférence dans cette formule, ledit organopolysiloxane comprend au moins trois groupes phényles, par exemple au moins quatre ou au moins cinq. Des mélanges des organopolysiloxanes phénylés décrits précédemment peuvent être utilisés. On peut citer par

20

- les huiles siliconées phénylées répondant à la formule suivante :



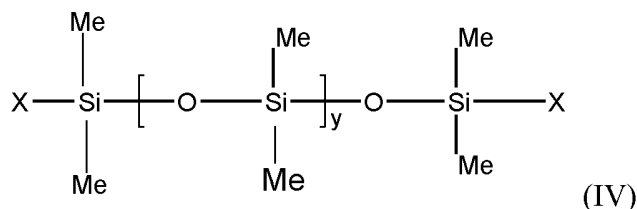
dans laquelle Me représente méthyle, Ph représente phényle. Une telle silicone phénylée est notamment fabriquée par Dow Corning sous la référence PH-1555 HRI ou encore Dow



Corning 555 Cosmetic Fluid (nom chimique : 1,3,5-triméthyl 1,1,3,5,5-pentaphényl trisiloxane, nom INCI : triméthyl pentaphényl trisiloxane). La référence Dow Corning 554 Cosmetic Fluid peut aussi être utilisée.

- les huiles siliconées phénylées répondant à la formule suivante :

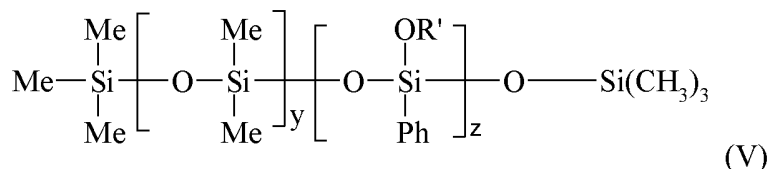
5



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

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

10

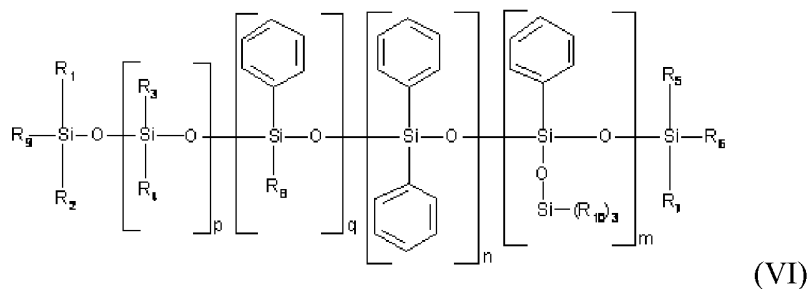


dans laquelle Me est méthyle et Ph est phényle, OR' représente un groupe  $-\text{OSiMe}_3$  et y est 0 ou varie entre 1 et 1000, z varie entre 1 et 1000, de telle sorte que le composé (V) est une huile non volatile.

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 DOW CORNING 556 COSMETIC GRADE FLUID.

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



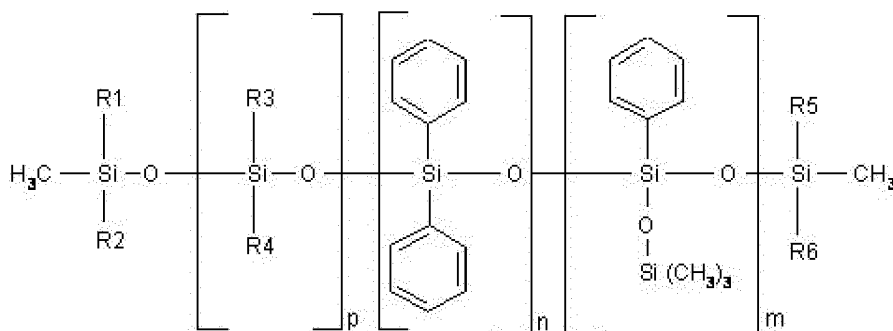
dans laquelle :

-  $R_1$  à  $R_{10}$ , indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés, saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, en  $C_1$ - $C_{30}$ ,

-  $m$ ,  $n$ ,  $p$  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 :



(VII)

10

dans laquelle :

-  $R_1$  à  $R_6$ , indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés, saturés ou insaturés, linéaires cycliques ou ramifiés, en  $C_1$ - $C_{30}$ ,

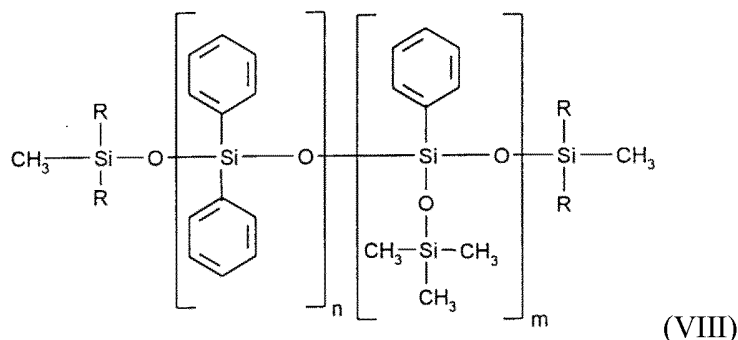
15 -  $m$ ,  $n$  et  $p$  sont, indépendamment les uns des autres, des nombres entiers compris entre 0 et 100, sous réserve que la somme ' $n + m$ ' est comprise entre 1 et 100.

De préférence,  $R_1$  à  $R_6$ , indépendamment les uns des autres, représentent un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, en  $C_1$ - $C_{30}$ , notamment en  $C_1$ - $C_{12}$ , et en particulier un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle.

20 Notamment,  $R_1$  à  $R_6$  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>, ou un  
10 radical aryle mono- ou poly-cyclique 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 mm<sup>2</sup>/s et 1500 mm<sup>2</sup>/s (soit 5 cSt à 1500 cSt), de préférence ayant une viscosité comprise entre 5 mm<sup>2</sup>/s et 1000 mm<sup>2</sup>/s (soit 5 cSt 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 (1000 cSt), Belsil PDM 200 (200 cSt) et Belsil PDM 20 (20cSt) de Wacker. Les valeurs entre parenthèses représentent les viscosités à 25 °C.

25 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 leurs mélanges.

Plus particulièrement, les silicones phénylées sont plus choisies parmi les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, et leurs mélanges.

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

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

- les silicones phénylées (également appelée huile siliconée phénylée) telle que la triméthylsiloxophényl diméthicone (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 triméthylsiloxo diphényl siloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les triméthylpentaphényl trisiloxane (telle que celle vendue sous le nom Dow Corning PH-1555 HRI cosmetic fluid par Dow Corning) (cf formule (III) précédente),

- 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.

Selon un mode de réalisation préféré, l'huile siliconée non volatile phénylée est choisie parmi les triméthylsiloxophényldiméthicones, la triméthyl pentaphényl trisiloxane, et leurs mélanges.

Lorsque l'huile non volatile est une triméthylsiloxophényldiméthicone, celle-ci est de préférence présente selon une teneur de 2 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation préférée, la composition selon l'invention comprend au moins une huile non volatile, de préférence choisie parmi les huiles siliconées, et de préférence la triméthyl pentaphényl trisiloxane.

Lorsque l'huile non volatile est la triméthyl pentaphényl trisiloxane, celle-ci est de préférence présente selon une teneur de 2 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

### **Huile non volatile hydrocarbonée**

Selon un autre de ses aspects, une composition selon l'invention peut comprendre au moins huile non volatile choisie parmi les huiles non volatiles hydrocarbonées.

5 Selon un mode de réalisation, une composition selon l'invention comprend une ou plusieurs huile(s) non volatile(s) hydrocarbonée(s) en une teneur totale supérieure ou égale à 0,5 %, en particulier à 1 %, plus particulièrement à 2 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

10 Selon un mode de réalisation, une composition selon l'invention comprend une ou plusieurs huile(s) non volatile(s) hydrocarbonée(s) en une teneur totale inférieure ou égale à 20 %, avantageusement allant de 1 % à 15 %, de préférence de 2 % à 10 %, en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

15 Par « huile hydrocarbonée », on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atome d'oxygène et exempte d'hétéroatomes tel que N, Si, F et P. L'huile hydrocarbonée est donc distincte d'une huile siliconée telle que décrite précédemment.

Selon un premier mode de réalisation, les huiles non volatiles hydrocarbonées sont choisies parmi les huiles non volatiles hydrocarbonées polaires.

20 Une huile non volatile hydrocarbonée polaire comprend des atomes de carbone, d'hydrogène et au moins un atome d'oxygène. Plus particulièrement une huile non volatile hydrocarbonée polaire est ainsi formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'atomes d'oxygène, en particulier, au moins une fonction alcool (il s'agit alors d'une « huile alcool ») et/ou au moins une fonction ester (il s'agit alors d'une  
25 « huile ester »).

Selon une première variante, ladite huile non volatile hydrocarbonée polaire est un alcool en C<sub>10</sub>-C<sub>26</sub>, de préférence un monoalcool.

30 De façon préférée, les alcools en C<sub>10</sub>-C<sub>26</sub> sont saturés ou non, ramifiés ou non, et comprennent de 10 à 26 atomes de carbone. De façon préférée, les alcools en C<sub>10</sub>-C<sub>26</sub> sont des alcools gras.

A titre d'exemples d'alcools gras pouvant être utilisés selon l'invention, on peut citer les alcools gras linéaires ou ramifiés, d'origine synthétique, ou encore naturelle comme par exemple les alcools provenant de matières végétales (coprah, palmiste, palme...). Bien

entendu, d'autres alcools à longue chaîne peuvent également être utilisés, comme par exemple les étheralcools ou bien encore les alcools dits de Guerbet. Enfin, on peut également utiliser certaines coupes plus ou moins longues d'alcools d'origine naturelle, comme par exemple coco (C<sub>12</sub> à C<sub>16</sub>) ou suif (C<sub>16</sub> à C<sub>18</sub>) ou des composés type diols ou cholestérol.

5 On utilise de préférence un alcool gras, de préférence un monoalcool, comprenant de 10 à 24 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone.

A titre d'exemples particuliers d'alcools gras utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer l'alcool laurique, isostéarylique, oléique, l'alcool 2-hexyldécylque, l'alcool isocétylique, l'octyldodécaneol et leurs mélanges.

10 De façon préférée, ladite huile non volatile hydrocarbonée est l'octyldodécaneol.

Selon un mode de réalisation, l'octyldodécaneol est présent en une teneur supérieure ou égale à 0,5 %, en particulier à 1 % en poids, plus particulièrement à 2 %, en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Selon un mode de réalisation, l'octyldodécaneol est présent en une teneur inférieure ou égale à 20 %, avantageusement allant de 1 % à 15 %, de préférence de 2 % à 10 %, en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Selon une seconde variante, ladite huile non volatile hydrocarbonée est une huile ester, en particulier ayant entre 18 et 70 atomes de carbones.

20 A titre d'exemples, on peut citer les mono-, di- ou tri- esters.

Les huiles esters peuvent notamment être hydroxylées.

L'huile ester non volatile peut de préférence être choisie parmi :

25 - les monoesters comprenant entre 18 et 40 atomes de carbone au total, en particulier les monoesters de formule R<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub> dans laquelle R<sub>1</sub> représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 4 à 40 atomes de carbone et R<sub>2</sub> représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 4 à 40 atomes de carbone à condition que R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> soit ≥ 18, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C<sub>12</sub> à C<sub>15</sub>, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, le  
30 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, 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-hexyldécyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyldodécyle, le succinate de 2-

diéthyl-hexyle. De façon préférée, il s'agit des esters 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 40 atomes de carbone,  $R_1$  et  $R_2$  étant tels que  $R_1 + R_2$  soit  $\geq 18$ . De façon préférée, l'ester comprend entre

5 18 et 40 atomes de carbone au total. A titre de monoesters préférés, on peut citer l'isononanoate d'isononyle, l'érucate d'oleyle et/ou le néopentanoate d'octyl-2-docécyle ;

- les diesters, notamment comprenant entre 18 et 60 atomes de carbone au total, en particulier entre 18 et 50 atomes de carbone au total. On peut notamment utiliser les diesters de diacide carboxylique et de monoalcools, tel que de préférence le diisostéaryle malate ou les

10 diesters de glycol et de monoacides carboxyliques, tels que le diheptanoate de néopentylglycol ou le polyglycérile-2 diisostéarate (notamment tel que le composé vendu sous la référence commerciale DERMOL DGDIS par la société Alzo) ;

- les triesters, notamment comprenant entre 35 et 70 atomes de carbone au total, en particulier tel que les triesters de triacide carboxylique, tels que le triisostéaryle citrate, ou

15 le tridécyl trimellitate, ou les triesters de glycol et de monoacides carboxyliques tel que le triisostéarate de polyglycérol-2 ;

- les tétraesters, notamment ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70, tel que les tétraesters de pentaérythritol ou de polyglycerol et d'un monoacide carboxylique, par exemple tels que le tétrapélarionate de pentaérythryle, le pentaérythryle de tétraisostéarate,

20 le tétraisonanoate de pentaérythryle, le tri décyl-2 tétradécanoate de glycéryle, le tétraisostéarate de polyglycérile-2 ou encore le tétra décyl-2 tétradécanoate de pentaérythryle ;

- les polyesters obtenus par condensation de dimère et/ou trimère d'acide gras insaturé et de diol tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR 0 853 634, tels qu'en

25 particulier de l'acide dilinoléique et du 1,4- butanediol. On peut notamment citer à ce titre le polymère commercialisé par Biosynthis sous la dénomination Viscoplast 14436H (nom INCI : dilinoleic acid/butanediol copolymer), ou encore les copolymères de polyols et de dimères diacides, et leurs esters, tels que le Hailuscent ISDA ;

- les esters et polyesters de dimère diol et d'acide mono- ou dicarboxylique, tels que les esters de dimère diol et d'acide gras et les esters de dimère diols et de dimère diacide carboxylique, en particulier pouvant être obtenus à partir d'un dimère diacide carboxylique

30 dérivé en particulier de la dimérisation d'un acide gras insaturé notamment en  $C_8$  à  $C_{34}$ , notamment en  $C_{12}$  à  $C_{22}$ , en particulier en  $C_{16}$  à  $C_{20}$ , et plus particulièrement en  $C_{18}$ , tels que les esters de diacides dilinoléiques et de dimères diols dilinoléiques, par exemple tels que

ceux commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL sous la dénomination commerciale LUSPLAN DD-DA5<sup>®</sup> et DD-DA7<sup>®</sup> ;

5 - 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) ;

10 - les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides d'acides gras (liquides à température ambiante), notamment d'acides gras ayant de 7 à 40 atomes de carbone, tels que les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou l'huile de jojoba, en particulier, on peut citer les triglycérides saturés tels que le caprylic/capric triglycéride, le triheptanoate de glycéryle, le trioctanoate de glycérine, les triglycérides d'acide en C<sub>18-36</sub> tels que ceux commercialisés sous la référence DUB TGI 24 commercialisé par Stéarineries Dubois) ; et les triglycérides insaturés tels que l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de ximénia, l'huile de pracaxi ;

- et leurs mélanges.

15

L'huile ester non volatile peut préférentiellement être choisie parmi :

- les monoesters d'un acide carboxylique en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> et d'un alcool en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, optionnellement hydroxylés,

20 - les diester d'un diacide carboxylique en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> et d'un alcool en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, optionnellement hydroxylés ; tels que le diisopropyl adipate, le diéthyl-2 hexyl adipate, le dibutyl adipate, ou le diisostéaryle adipate,

- les triesters d'un triacide carboxylique en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> et d'un alcool en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, optionnellement hydroxylés, tels que les esters d'acide citrique, tels que le trioctyle citrate, triéthylcitrate, l'acétyltributyl citrate, le tributyl citrate, l'acétyltributyl citrate,

25 - les esters d'un polyol en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> et d'un ou plusieurs acides carboxyliques en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, tels que les diesters de glycol et de monoacides, tels que le diheptanoate de néopentylglycol, ou les triesters de glycol et de monoacides tel que la triacétin.

30 Selon un second mode de réalisation, les huiles non volatiles hydrocarbonées sont choisies parmi les huiles apolaires non volatiles hydrocarbonées.

Par huile « apolaire », on entend des huiles constituées uniquement d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène.

Une huile hydrocarbonée apolaire non volatile est ainsi exempte d'hétéroatome, et en particulier exempte d'atome d'oxygène.



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

- l'huile de paraffine ou ses dérivés,
- l'huile de vaseline,
- 5 - les polybutylènes, en particulier l'INDOPOL H-100 (de masse molaire 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, en particulier le Parléam<sup>®</sup> commercialisé par la société NIPPON OIL FATS, le PANALANE H-300 E commercialisé ou fabriqué par la société
- 10 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 copolymères décène/butène, les copolymères polybutène/polyisobutène, en particulier l'Indopol L-14,
- 15 - les polydécènes et les polydécènes hydrogénés, en particulier le PURESYN 10 (MW = 723 g/mol), le PURESYN 150 (MW = 9200 g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société MOBIL CHEMICALS,
- et leurs mélanges.

## 20 **RESINE SILICONEE**

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

De manière plus générale, par le terme « résine », on entend un composé dont la structure est tridimensionnelle. On appelle les « résines siliconées » également des « résines

25 de silicone » ou « résines de siloxane ». Ainsi, au sens de la présente invention, une polydiméthylsiloxane n'est pas une résine de silicone.

La nomenclature des résines de silicone (également appelées résines de siloxanes ou résine siliconées) est connue sous le nom de « MDTQ », la résine étant décrite en fonction

30 des différentes unités monomériques siloxane qu'elle comprend, chacune des lettres « MDTQ » caractérisant un type d'unité.

La lettre « M » représente l'unité Monofonctionnelle de formule  $R_1R_2R_3SiO_{1/2}$ , l'atome de silicium étant relié à un seul atome d'oxygène dans le polymère comprenant cette unité.

La lettre « D » signifie une unité Difonctionnelle  $R_1R_2SiO_{2/2}$  dans laquelle l'atome de silicium est relié à deux atomes d'oxygène.

La lettre « T » représente une unité Trifonctionnelle de formule  $R_1SiO_{3/2}$ .

De telles résines sont décrites par exemple dans « Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John et Wiley and Sons, New York, (1989), p. 265-270, et US 2,676,182, US 3,627,851, US 3,772,247, US 5,248,739 ou encore US 5,082,706, US 5,319,040, US 5,302, 685 et US 4,935,484.

Dans les motifs M, D, T définis précédemment, R, à savoir R1, R2 et R3, représente un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe phénylalkyle ou bien encore un groupe hydroxyle.

Enfin, la lettre « Q » signifie une unité Tétrafonctionnelle  $SiO_{4/2}$  dans laquelle l'atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygènes eux-mêmes liés au reste du polymère.

Diverses résines siliconées de propriétés différentes peuvent être obtenues à partir de ces différentes unités, les propriétés de ces polymères variant en fonction du type de monomères (ou unités), de la nature et du nombre du radical R, de la longueur de la chaîne polymérique, du degré de ramification et de la taille des chaînes pendantes.

A titre de résines siliconées pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention on peut utiliser par exemple des résines siliconées de type MQ.

### **Résines MQ**

A titre d'exemple de résines siliconées de type MQ, on peut citer les alkylsiloxysilicates de formule  $[(R_1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$  (unités MQ) dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80, et tel que le groupement R1 représente un radical hydrocarboné, tel que défini précédemment, de préférence alkyle, ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe phénylalkyle ou un groupe hydroxyle, de préférence, un groupe méthyle.

Comme exemple de résines siliconées solides de type MQ, on peut citer la résine siliconée triméthylsiloxysilicate, telle que commercialisées sous la référence SR1000 par la société General Electric, sous la référence TMS 803 par la société Wacker, sous la dénomination « KF-7312J » par la société Shin-Etsu, « DC 749 », « DC 593 » par la société Dow Corning.

Comme résines siliconées comprenant des motifs MQ siloxysilicates, on peut également citer les résines phénylalkylesiloxysilicate, telle que la phénylpropyldiméthylsiloxysilicate (Silshine 151 commercialisée par la société General Electric). La préparation de telles résines est décrite notamment dans le brevet US5817302.

5

De préférence, la composition comprend de la résine siliconée triméthylsiloxysilicate.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la résine siliconée est présente dans la composition en une teneur en matière sèche de résine allant de 2 % à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 3 % à 10 % en poids, par rapport au poids de la composition.

#### **PIGMENTS DISTINCTS DES PARTICULES DE NOIR DE CARBONE**

La composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins un pigment distinct des particules de noir de carbone. Il est entendu que ces pigments ne doivent pas venir altérer les propriétés recherchées via la présence de particules de noir de carbone.

Par « *pigments* », on entend un matériau pulvérulent, aussi appelé matériau particulaire, formé de particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans un milieu aqueux, destinées à colorer et/ou opacifier la composition et/ou le film résultant. Ces pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques.

Ces pigments sont plus particulièrement détaillés ci-après.

Une composition selon l'invention contient de préférence de 1 % à 30 % en poids, préférentiellement de 5 % à 20 % en poids de ces pigments, distincts des particules de noir de carbone, par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode particulier de l'invention, la composition possède moins de 5 % en poids, en particulier moins de 2 % en poids, plus particulièrement moins de 1 % en poids de pigments distincts des particules de noir de carbone, voire est exempte de pigments distincts des particules de noir de carbone.

Selon un mode de réalisation particulier, les pigments distincts des particules de noir de carbone utilisés selon l'invention sont choisis parmi les pigments minéraux.

Par « *pigment minéral* », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, 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, le dioxyde de titane, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium et la poudre de cuivre. Les pigments minéraux suivants peuvent aussi être utilisés : Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO, ZrO<sub>2</sub> en mélange avec TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnS.

La taille du pigment utile dans le cadre de la présente invention est généralement comprise entre 10 nm et 10 µm, de préférence entre 20 nm et 5 µm, et plus préférentiellement entre 30 nm et 1 µm.

Dans le cadre de la présente invention, les pigments minéraux sont plus particulièrement des oxydes métalliques, comme par exemple l'oxyde de fer et le dioxyde de titane.

Selon un mode particulier de l'invention, la composition est exempte d'oxydes métalliques.

#### **AGENT DE SURFACE CONDITIONNE A LA PRESENCE DE PIGMENTS DISTINCTS DES PARTICULES DE NOIR DE CARBONE**

Lorsqu'elle comprend des pigments distincts des particules de noir de carbone, la composition selon l'invention peut comprendre au moins un agent de surface hydrophobe.

Un agent de surface au sens de l'invention est une molécule susceptible d'interagir avec la surface du pigment par interaction faible, telle qu'une adsorption, ou par interaction forte, telle qu'une réaction chimique.

Par « agent de surface hydrophobe », on entend tout composé lipophile ou hydrophobe ayant interagi, ou interagissant, avec la surface du (des) pigment(s).

Par « composé lipophile », on entend par tout composé soluble ou dispersible dans une phase huileuse.

Par « composé hydrophobe », on entend par tout composé insoluble dans l'eau.

Sans vouloir être lié à une théorie particulière, la présence d'un agent de surface hydrophobe dans la composition permet de disperser et stabiliser le ou les pigments distincts des particules de noir de carbone au sein de la phase huileuse de la composition.

De préférence, la composition de l'invention comprend au moins un pigment tel que défini ci-dessus distinct des particules de noir de carbone, enrobé par au moins un agent de surface hydrophobe tel que défini ci-après.

Un pigment distinct des particules de noir de carbone enrobé par un agent de surface hydrophobe est particulièrement avantageux dans la mesure où il manifeste une affinité prépondérante pour la phase huileuse de la composition qui peut alors le véhiculer.

5 Au sens de l'invention, « *un pigment enrobé* » selon l'invention désigne de manière générale un pigment traité en surface, totalement ou partiellement, par un agent de surface, absorbé, adsorbé ou greffé sur ledit pigment.

Les pigments traités en surface peuvent être préparés selon des techniques de traitement de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique ou mécanique bien connues de l'homme de l'art. On peut également utiliser des produits commerciaux.

10 L'agent de surface peut être absorbé, adsorbé ou greffé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique et création d'une liaison covalente.

Selon une variante, le traitement de surface consiste en un enrobage des pigments.

L'enrobage peut représenter de 0,1 % à 20 % en poids, et en particulier de 0,5 % à 5 % en poids, du poids total du pigment enrobé.

15 Une composition selon l'invention contient de préférence de 1 % à 30 % en poids, préférentiellement de 5 % à 20 % en poids de l'ensemble des pigments et de l'agent d'enrobage, par rapport au poids total de la composition.

20 L'enrobage peut être réalisé par exemple par adsorption d'un agent de surface liquide à la surface des particules solides par simple mélange sous agitation des particules et dudit agent de surface, éventuellement à chaud, préalablement à l'incorporation des particules dans les autres ingrédients de la composition de maquillage ou de soin.

25 L'enrobage peut être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des particules solides de pigment et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les particules. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4,578,266.

Le traitement de surface chimique peut consister à diluer l'agent de surface dans un solvant volatil, à disperser les pigments dans ce mélange, puis à évaporer lentement le solvant volatil, de manière à ce que l'agent de surface se dépose à la surface des pigments.

30

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent de surface de la composition de l'invention est choisi parmi les agents de surface siliconés ; les agents de surface fluorés ; les agents de surface fluoro-siliconés ; les savons métalliques ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine et ses dérivés ; le triisostéaryle titanate

d'isopropyle ; le sébaçate d'isostéaryle ; les cires naturelles végétales ou animales ; les cires synthétiques polaires ; les esters gras ; les phospholipides ; et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation plus particulier de l'invention, l'agent de surface de la composition de l'invention est choisi parmi les agents de surface siliconés, en particulier les alkylsilanes et alcoxysilanes, notamment le triéthoxycaprylylsilane ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels, en particulier le stéaroyl glutamate ; le triisostéaryle titanate d'isopropyle ; et leurs mélanges.

#### Agent de surface siliconé

Selon un mode de réalisation particulier, l'agent de surface hydrophobe est un composé siliconé.

Les agents de surface siliconés peuvent être choisis parmi les organopolysiloxanes, les dérivés de silanes, et leurs mélanges.

Par « *composé organopolysiloxane* », on entend un composé ayant une structure comprenant une alternance d'atomes de silicone et d'atomes d'oxygène et comprenant des radicaux organiques liés aux atomes de silicium.

#### *i) Organopolysiloxane non élastomère*

On peut notamment citer comme organopolysiloxanes non élastomères, les polydiméthylsiloxanes, les polyméthylhydrogénosiloxanes et les polyalcoxydiméthylsiloxanes.

Le groupe alcoxy peut être représenté par le radical R-O- tel que R représente méthyl, éthyl, propyl, butyl ou octyl, des radicaux 2-phényléthyl, 2-phénylpropyl ou 3,3,3-trifluoropropyl, des radicaux aryles tels que phényl, tolyl, xylyl, ou des radicaux aryles substitués tels que le phényléthyl.

Une méthode permettant de traiter en surface des pigments par un polyméthylhydrogénosiloxane consiste à disperser les pigments dans un solvant organique, puis à ajouter le composé siliconé. En chauffant le mélange, des liaisons covalentes se créent entre le composé siliconé et la surface du pigment.

Selon un mode préféré de réalisation, l'agent de surface siliconé peut être un organopolysiloxane non élastomère, notamment choisi parmi les polydiméthylsiloxanes.

*ii) Alkylsilanes et alcoxysilanes*

Des silanes à fonctionnalité alcoxy sont notamment décrits par Witucki dans « *A silane primer, Chemistry and applications of alkoxy silanes, Journal of Coatings technology, 65, 822, pages 57-60, 1993* ».

5 Des alcoxysilanes tels que les alkyltriéthoxysilanes et les alkyltriméthoxysilanes commercialisés sous les références Silquest A-137 (OSI Specialities) et Prosil 9202 (PCR) peuvent être utilisés pour l'enrobage des pigments.

On peut également citer le triéthoxycaprylylsilane commercialisé sous la référence Unipure AS-EM (SENSIENT).

10 L'utilisation des alkylpolysiloxanes ayant un groupe terminal réactif tel qu'alcoxy, hydroxy, halogène, amino ou imino sont décrits dans la demande JP H07-196946. Ils conviennent également pour le traitement des pigments.

*Agent de surface fluoré*

15 Selon un mode de réalisation particulier, l'agent de surface hydrophobe est un composé fluoré.

Les agents de surface fluorés peuvent être choisis parmi les phosphates de perfluoroalkyle, les perfluoropolyéthers, les polytétrafluoropolyéthylènes (PTFE), les perfluoroalcanes, les perfluoroalkyl silazanes, les polyoxides d'hexafluoropropylène, les  
20 polyorganosiloxanes comprenant des groupes perfluoroalkyl perfluoropolyéthers.

On entend par « *radical perfluoroalkyle* », un radical alkyle dans lequel tous les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de fluor.

Les perfluoropolyéthers sont notamment décrits dans la demande de brevet EP 0 486 135, et vendus sous les dénominations commerciales FOMBLIN par la société  
25 MONTEFLUOS.

Des phosphates de perfluoroalkyle sont en particulier décrits dans la demande JP H05-86984. Les phosphate-diéthanol amine de perfluoroalkyle commercialisés par Asahi Glass sous la référence AsahiGuard AG530 peuvent être utilisés.

Parmi les perfluoroalcanes linéaires, on peut citer les perfluorocycloalcanes, les  
30 perfluoro(alkylcycloalcanes), les perfluoropolycycloalcanes, les hydrocarbures perfluorés aromatiques (les perfluoroarènes) et les composés organo perfluorés hydrocarbonés comportant au moins un hétéroatome.

Parmi les perfluoroalcanes, on peut citer la série des alcanes linéaires tels que le perfluorooctane, le perfluorononane ou le perfluorodécane.

Parmi les perfluorocycloalcanes et les perfluoro(alkylcycloalcanes), on peut citer la perfluorodécaline vendue sous la dénomination de « FLUTEC PP5 GMP » par la Société RHODIA, la perfluoro(méthyl-décaline), les perfluoro(C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alkyl-cyclohexanes) tels que le perfluoro(butylcyclohexane).

5 Parmi les perfluoropolycycloalcanes on peut citer les dérivés de bicyclo[3.3.1]nonane tel que le perfluorotriméthylbicyclo[3.3.1]nonane, les dérivés de l'adamantane tels que le perfluorodiméthyladamantane et les dérivés perfluorés de phénanthrène hydrogéné tel que le tétracosafuoro-tétradécahydrophénanthrène.

10 Parmi les perfluoroarènes, on peut citer les dérivés perfluorés du naphthalène comme le perfluoronaphthalène et le perfluorométhyl-1-naphthalène.

A titre d'exemple de références commerciales de pigments traités avec un composé fluoré, on peut citer :

- l'oxyde de fer jaune/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 Yellow 601 par la société Daito Kasei ;

15 - l'oxyde de fer rouge/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 Red R 516L par la société Daito Kasei ;

- l'oxyde de fer noir/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 Black BL 100 par la société Daito Kasei ;

20 - le dioxyde de titane/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 TiO<sub>2</sub> CR 50 par la société Daito Kasei ;

- l'oxyde de fer jaune/perfluoropolyméthylisopropylether vendu sous la référence Iron oxyde yellow BF-25-3 par la société Toshiki ;

- le DC Red 7/perfluoropolyméthylisopropylether vendu sous la référence D&C Red 7 FHC par la société Cardre Inc. ;

25 - le DC Red 6/PTFE vendu sous la référence T 9506 par la société Warner-Jenkinson.

#### Agent de surface fluoro-siliconé

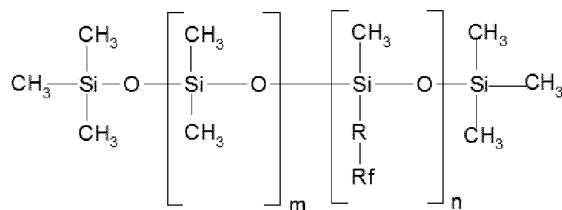
Selon un mode de réalisation particulier, l'agent de surface hydrophobe est un composé fluoro-siliconé.

30 Le composé fluoro-siliconé peut être choisi parmi les perfluoroalkyl diméthicones, les perfluoroalkyl silanes et les perfluoroalkyl trialcoxysilanes.

On peut citer comme perfluoroalkyl silanes, les produits LP-IT et LP-4T commercialisés par Shin-Etsu Silicone.

Les perfluoroalkyl diméthicones peuvent être représentés par la formule suivante :





dans lequel :

- R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle ;

5 - Rf représente un radical perfluoroalkyle, ayant 1 à 9 atomes de carbone, de préférence 1 à 4 atomes de carbone ;

- m est choisi entre 0 à 150, de préférence entre 20 à 100 ; et

- n est choisi entre 1 à 300, de préférence entre 1 à 100.

10 A titre d'exemple de références commerciales de pigment traité avec un composé fluoro-siliconé, on peut citer le dioxyde de titane/fluorosilicone vendu sous la référence Fluorosil Titanium dioxyde 100TA par la société Advanced Dermaceuticals International Inc.

#### *Autres agents de surface hydrophobes*

15 Selon un mode de réalisation particulier, l'agent de surface hydrophobe peut également être choisi parmi :

i) les savons métalliques comme le dimyristate d'aluminium, et le sel d'aluminium du glutamate de suif hydrogéné ;

20 A titre de savons métalliques, on peut notamment citer les savons métalliques d'acides gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et en particulier ceux ayant de 12 à 18 atomes de carbone.

Le métal du savon métallique peut notamment être du zinc ou du magnésium.

Comme savon métallique, on peut utiliser le laurate de zinc, le stéarate de magnésium, le myristate de magnésium, le stéarate de zinc, et leurs mélanges.

25 ii) les acides gras comme l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide palmitique ;

iii) les acides aminés N-acylés ou leurs sels qui peuvent comprendre un groupe acyle ayant de 8 à 22 atomes de carbones, comme par exemple un groupe 2-éthyl hexanoyle, caproyle, lauroyle, myristoyle, palmitoyle, stéaroyle, cocoyle ;

L'acide aminé peut être par exemple la lysine, l'acide glutamique ou l'alanine.

Les sels de ces composés peuvent être les sels d'aluminium, de magnésium, de calcium, de zirconium, de zinc, de sodium, de potassium.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulièrement préféré, un dérivé d'acide aminé N-acylé peut être notamment un dérivé d'acide glutamique et/ou un de ses sels, et plus particulièrement un stéaroyl glutamate, comme par exemple le stéaroyl glutamate d'aluminium.

A titre d'exemples de pigments enrobés selon l'invention, on peut citer plus particulièrement les dioxydes de titane et oxyde de fer, enrobés de stéaroyl glutamate d'aluminium, par exemple commercialisés sous la référence NAI par MIYOSHI KASEI.

- 10 iv) la lécithine et ses dérivés ;
- v) le triisostéaryle titanate d'isopropyle ;

A titre d'exemples de pigments traités par l'isopropyl titanium triisostéarate (ITT), on peut citer ceux vendus sous la référence commerciale BWBO-I2 (Iron oxyde CI77499 and isopropyl titanium triisostéarate), BWYO-I2 (Iron oxyde CI77492 and isopropyl titanium triisostéarate), et BWRO-I2 (Iron oxyde CI77491 and isopropyl titanium triisostéarate) par la société KOBO.

- 15 vi) les cires naturelles végétales ou animales ou les cires synthétiques polaires ; et leurs mélanges.

Les cires mentionnées dans les composés cités précédemment peuvent être celles utilisées généralement dans le domaine cosmétique, telles que définies par la suite.

Elles peuvent notamment être hydrocarbonées, siliconées et/ou fluorées, comportant éventuellement des fonctions ester ou hydroxyle. Elles peuvent être également d'origine naturelle ou synthétique.

Une cire polaire est notamment constituée de molécules comportant, outre des atomes de carbone et d'hydrogène dans leur structure chimique, des hétéroatomes (tels que O, N, P).

A titre illustratif et non limitatif de ces cires polaires, on peut notamment citer les cires polaires naturelles, comme la cire d'abeille, la cire de lanoline, la cire d'orange, la cire de citron, 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 de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan.

Selon un mode de réalisation particulier, les pigments distincts des particules de noir de carbone peuvent être enrobés par au moins un composé choisi parmi les agents de

surface siliconés ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; le triisostéaryle titanate d'isopropyle ; et leurs mélanges.

5 Selon un mode de réalisation préféré, les pigments distincts des particules de noir de carbone peuvent être enrobés par un agent de surface siliconé, en particulier un alcoxysilane tel que le triéthoxycaprylylsilane.

Selon un autre mode de réalisation préféré, les pigments distincts des particules de noir de carbone peuvent être enrobés par un acide aminé N-acylé et/ou un de ses sels, en particulier par un dérivé d'acide glutamique et/ou un de ses sels, tel qu'un stéaroyl glutamate, comme par exemple le stéaroyl glutamate d'aluminium.

10 Selon un autre mode de réalisation préféré, les pigments distincts des particules de noir de carbone peuvent être enrobés par le triisostéaryle titanate d'isopropyle.

15 Bien entendu, les compositions selon l'invention peuvent parallèlement contenir des pigments distincts des particules de noir de carbone non enrobés par un composé hydrophobe.

Ces autres pigments peuvent être enrobés par un composé hydrophile ou non enrobés.

Ces pigments peuvent être des pigments minéraux notamment tel que définis précédemment.

20 Ces pigments peuvent être également des pigments organiques.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend, par rapport au poids total de la composition :

25 - de 20 % à 65 % en poids d'une dispersion de particules, généralement sphériques, d'au moins un polymère d'acrylate de méthyle et/ou d'acrylate d'éthyle stabilisé en surface, dans un milieu huileux, contenant au moins une huile hydrocarbonée, de préférence d'isododécane, ladite dispersion comprenant de préférence de 30 % à 70 % en poids de particules de polymère stabilisé,

30 - de 20 % à 50 % en poids d'un copolymère acide acrylique/acrylate d'isobutyle/acrylate d'isobornyle,

- de 0,5 % à 4 % en poids de particules de noir de carbone à titre de pigment,

- de 0 % à 10 % en poids d'une huile non volatile, choisie parmi les huiles siliconées phénylées non volatiles,

- de 0 % à 10 % en poids d'une résine siliconée de type MQ, et

- de 25 % à 50 % en poids d'une huile volatile hydrocarbonée.

5 Selon un mode de réalisation préféré, une composition de l'invention se présente sous la forme d'un produit pour le contour des yeux, des paupières, en particulier un liner tel qu'un eye-liner, en particulier une composition de maquillage pour le contour des yeux ou des paupières.

De telles compositions sont notamment préparées selon les connaissances générales de l'homme de l'art.

10 Dans toute la description, y compris les revendications, l'expression « *comportant un* » doit être comprise comme étant synonyme de « *comportant au moins un* », sauf si le contraire est spécifié.

Les expressions « *compris entre ... et ...* » et « *allant de ... à ...* » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.

15 Dans la description et les exemples, sauf indication contraire les pourcentages sont des pourcentages pondéraux. Les pourcentages sont donc exprimés en poids par rapport au poids total de la composition. Les ingrédients sont mélangés, dans l'ordre et dans les conditions facilement déterminées par l'homme de l'art.

## EXEMPLES

### Exemple 1 – Préparation d'une dispersion de particules

Dans une première étape, on a introduit dans un réacteur 1 300 g d'isododécane, 5 337 g d'acrylate d'isobornyle, 28 g d'acrylate de méthyle et 3,64 g de tertiobutylperoxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S de Akzo). Le ratio massique acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle est 92/8. Le mélange a été chauffé à 90 °C, sous argon et sous agitation.

Après 2 heures de réaction, dans le pied de cuve du réacteur, on a ajouté 1 430 g d'isododécane et on a chauffé le mélange à 90 °C.

10 Dans une deuxième étape, on a introduit en 2 h 30 par une coulée un mélange de 1 376 g d'acrylate de méthyle, 1 376 g d'isododécane et 13,75 g de Trigonox 21S, et on a laissé réagir pendant 7 heures. On a ensuite ajouté 3,3 litres d'isododécane puis évaporé une partie de l'isododécane pour obtenir un extrait sec de 50 % en poids.

On a obtenu une dispersion de particules d'acrylate de méthyle stabilisées par un 15 stabilisant copolymère statistique contenant 92 % d'acrylate d'isobornyle et 8 % d'acrylate de méthyle, dans l'isododécane.

La dispersion huileuse contient au total (stabilisant + particules) 80 % d'acrylate de méthyle et 20 % d'acrylate d'isobornyle.

20 Les particules de polymère de la dispersion ont une taille moyenne en nombre d'environ 160 nm.

La dispersion est stable après stockage pendant 7 jours à la température ambiante (25 °C).

### Exemple 2 – Préparation d'une dispersion de particules

25 On a préparé une dispersion de polymère dans l'isododécane, selon le mode de préparation de l'exemple 1, en utilisant :

Etape 1 : 315,2 g d'acrylate d'isobornyle, 12,5 g d'acrylate de méthyle, 12,5 g d'acrylate d'éthyle, 3,4 g de Trigonox 21, 540 g d'isododécane, 360 g d'acétate d'éthyle ; puis ajout après réaction de 540 g d'isododécane et de 360 g d'acétate d'éthyle.

30 Etape 2 : 145 g d'acrylate de méthyle, 934 g d'acrylate d'éthyle, 157 g d'acide acrylique, 12,36 g de Trigonox 21S, 741,6 g d'isododécane et 494,4 g d'acétate d'éthyle.

Après réaction, ajout de 3 litres d'un mélange isododécane/acétate d'éthyle (60/40 poids/poids) et évaporation totale de l'acétate d'éthyle et partielle de l'isododécane pour obtenir un extrait sec de 44 % en poids.

On a obtenu une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique (11,7/75,6/12,7) stabilisées par un stabilisant copolymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4).

5 La dispersion huileuse contient au total (stabilisant + particules) 10 % d'acide acrylique, 10 % d'acrylate de méthyle, 60 % d'acrylate d'éthyle et 20 % d'acrylate d'isobornyle.

La dispersion est stable après stockage pendant 7 jours à la température ambiante (25 °C).

10

#### Exemple 2 – Préparation de compositions d'eye-liners

Les formulations (correspondant à un liner) conformes (compositions 1 à 4) ou non conformes (compositions 5 et 6) à l'invention sont préparées comme décrit ci-après.

15 Les composants liquides sont mélangés sous agitation au Rayneri à 25 °C jusqu'à ce que le mélange soit homogène. La résine MQ est dispersée à 1000/1500 tours/minute puis le noir de carbone ou le pigment est ajouté. La formule est broyée au tricylindre, en trois passages.

Ingrédients	Formule 1	Formule 2	Formule 3	Formule 4	Formule 5 non conforme	Formule 6 non conforme
Isododecane and acrylates/dimethicone copolymer and carbon black (D&C Black 2) ( <i>ISD-CB2 commercialisé par Daito Kasei Kogyo</i> )		10 %	10 %			
Dispersion de carbon black dans de l'isododécane ( <i>Isolast Black OS 902 commercialisé par Sensient</i> )	10 %			10 %		
CI 77499 (et) Isopropyl titanium triisostearate ( <i>BWBO-12 (C33-7001) commercialisé par Kobo</i> )					20 %	10 %
2 -Phenoxyethanol ( <i>Sepicide LD commercialisé par Seppic</i> )	0,41 %	0,41 %	0,45 %	0,45 %	0,41 %	0,45 %
2-Octyldodecan-1-ol ( <i>Eutanol G commercialisé par BASF</i> )	3,18 %				2,10 %	
Acrylic acid/isobutyl acrylate/isobornyl acrylate copolymer ( <i>Mexomère PAS commercialisé par Chimex</i> )	20,93 %	16,89 %	38,70 %	38,70 %	14,95 %	38,70 %
Copolymère (Acrylate de méthyle)-co-(acrylate d'éthyle)-co-(acide acrylique)-co-(acrylate d'isobornyle) (10/60/20/10) à 50 % dans l'isododécane ( <i>Dispersion huileuse selon l'exemple 2</i> )	63,03 %	50,65 %	38,70 %	38,70 %	44,84 %	38,70 %
Résine triméthyl siloxysilicate ( <i>SR 1000 commercialisé par Momentive Performance Material</i> )		5,89 %	6,75 %	6,75 %	5,21 %	6,75 %
Triméthyl Pentaphényl Trisiloxane (Viscosité: 175 cSt) ( <i>Dow Corning G PH-1555 HRI Cosmetic Fluid commercialisé par Dow Corning</i> )		2,36 %	2,70 %	2,70 %		2,70 %
Isododécane ( <i>Isododecane commercialisé par Ineos</i> )		11,35 %			10,04 %	
Pentane-1,2-Diol ( <i>616751 Hydrolite-5 commercialisé par Symrise</i> )	2,45 %	2,45 %	2,70 %	2,70 %	2,45 %	2,70 %

### Exemple 3 – Mesures réalisées et résultats

#### 1. Protocole de mesure de la brillance

5 La mesure de la brillance des compositions 1 à 6 a été effectuée par utilisation du brillancemètre Byk spectro-guide sphere gloss.

#### Principe

10 L'appareil éclaire l'échantillon à analyser selon une certaine incidence et mesure l'intensité de la réflexion spéculaire.

L'intensité de la lumière réfléchiée dépend du matériau et de l'angle d'illumination. Pour des matériaux non ferreux (peinture, plastique), l'intensité de lumière

réfléchi s'accroît avec l'angle d'illumination. Le reste de lumière incidente pénètre dans le matériau et selon la teinte de la couleur, il est soit absorbé en partie soit diffusé.

Les résultats de mesure du réflectomètre ne sont pas basés sur la quantité de lumière incidente mais sur un étalon en verre noir et poli d'indice de réfraction défini.

5 La mesure est normalisée par rapport à un étalon interne et ramenée à une valeur sur 100 : Pour cet étalon standard, la valeur de mesure est fixée à 100 unités de brillant (calibrage).

Plus la valeur mesurée est proche de 100 plus l'échantillon est brillant. L'unité de mesure est l'Unité de brillant (UB).

10 L'angle d'illumination utilisé influence grandement la valeur du réflectomètre. Pour pouvoir bien différencier des surfaces très brillantes et mates, la normalisation a défini 3 géométries, ou 3 domaines de mesure.

#### Protocole de test

15 a- Sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC, étaler une couche de 300 µm d'épaisseur humide de la composition dont on cherche à évaluer la brillance moyenne, à l'aide d'un étaleur automatique. La couche recouvre le fond blanc et le fond noir de la carte.

b- Laisser sécher pendant 24 heures à 37 °C.

20 c- Mesurer la brillance à 60° sur le fond absorbant mat blanc (3 mesures) à l'aide d'un Brillancemètre de marque BYK GARDNER et de référence spectro-guide sphere gloss.

Il convient ensuite de comparer les valeurs mesurées en UB obtenues pour les différentes compositions testées. Plus la valeur mesurée est faible, plus le dépôt est mat.

25 2. Protocole de mesure de l'intensité du noir « Black Intensity »

#### Résultats colorimétriques L\*

30 La coloration obtenue avec les compositions 1 à 6 est évaluée visuellement et lue au spectrocolorimètre Minolta (CM3700d, illuminant D65, angle 10°, valeurs SCI) pour les mesures colorimétriques L\*. Dans un système L\* a\* b\*, plus la valeur de L\* est faible, plus la couleur est foncée.



### 3. Protocole de mesure de la viscosité

Les compositions 1 à 6 ont été conservées à 45 °C pendant 2 mois, puis la mesure de leur viscosité a été effectuée par utilisation à une température de 25 °C d'un Rheomat RM100® (après 10 minutes au mobile 2 ou 3).

5

### 4. Protocole de mesure de la sédimentation

La sédimentation de la couleur des compositions 1 à 6 est évaluée visuellement, après placement des compositions dans des pots transparents à température ambiante.

10

### 5. Résultats

Les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-après.

Mesures	Formule 1	Formule 2	Formule 3	Formule 4	Formule 5 non conforme	Formule 6 non conforme
Brillance mesurée à 60° sur carte de contraste	81 +/- 2	96 +/- 2	84 +/- 2	79 +/- 2	44 +/- 2	76 +/- 2
Black Intensity (L*)	2,8	3,7	3,6	5	10,5	6,8
Viscosité (Pa.s)	61,5 (M2)	29,8 (M2)	25,5 (M2)	25,2 (M2)	40,3 (M2)	33,3 (M2)
Test de sédimentation	Pas de sédimentation	Pas de sédimentation	Pas de sédimentation	Pas de sédimentation	Sédimentation immédiate et importante	Pas de sédimentation

Les compositions 1 à 4 conformes à l'invention montrent des propriétés satisfaisantes de stabilité du noir de carbone, au contraire de la composition 5 comparative dans laquelle une sédimentation immédiate et importante des pigments est observée.

Les performances de brillance sont largement améliorées pour les compositions 1 à 4 conformes à l'invention, au contraire des compositions comparatives testées 5 et 6.

En outre, l'intensité coloriel de noir est avantageusement supérieure pour les compositions 1 à 4 selon l'invention, comparées aux compositions 5 et 6.

Enfin, les compositions selon l'invention possèdent une fluidité satisfaisante et permettent donc d'obtenir un trait fin.

## REVENDICATIONS

1. Composition, notamment cosmétique de soin et/ou maquillage des matières kératiniques, comprenant :

- 5 - des particules d'au moins un polymère stabilisé en surface par un agent stabilisant, le polymère des particules étant un polymère de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; l'agent stabilisant étant un polymère de (méth)acrylate d'isobornyle choisi parmi l'homopolymère de (méth)acrylate d'isobornyle et les copolymères statistiques de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> présents selon un rapport pondéral
- 10 (méth)acrylate d'isobornyle/(méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> supérieur à 4,
- au moins une huile volatile hydrocarbonée,
- au moins un polymère filmogène hydrophobe choisi parmi :
- les copolymères éthyléniques séquencés, (également appelé polymère éthylénique séquencé), contenant au moins une première séquence ayant une température de

15 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

20 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

25 un indice de polydispersité I supérieur à 2,  - les résines hydrocarbonées, de préférence de poids moléculaire moyen en nombre inférieur ou égal à 10 000 g/mol,
  - et leurs mélanges,
- 30 - et, au moins des particules de noir de carbone à titre de pigment.

2. Composition selon la revendication 1, comprenant au moins 0,5 %, de préférence au moins 1 %, encore plus particulièrement entre 0,5 % et 4 %, et encore plus particulièrement

entre 0,5 % et 2 %, en poids de particules de noir de carbone en matière sèche, par rapport au poids total de la composition.

5 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle les particules de noir de carbone sont en dispersion, en particulier dans de l'isododécane.

10 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le polymère des particules est un polymère de (méth)acrylate de méthyle et/ou de (méth)acrylate d'éthyle, plus préférentiellement un polymère d'acrylate de méthyle et/ou d'acrylate d'éthyle.

15 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle l'agent stabilisant est un copolymère statistique de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle/(méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> supérieur ou égal à 5.

20 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle l'agent stabilisant est choisi dans le groupe constitué par :

- les homopolymères d'acrylate d'isobornyle,
- les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle,
- 20 - les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle, et
- les copolymères statistiques de méthacrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle.

25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle les particules sont introduites dans la composition sous la forme d'une dispersion de particules d'au moins un polymère stabilisé en surface, dans un milieu huileux, contenant au moins une huile hydrocarbonée, ladite huile hydrocarbonée étant identique ou différente de l'huile volatile hydrocarbonée, de préférence identique.

30 8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle l'huile hydrocarbonée est présente dans la composition en une teneur allant de 30 % à 70 %, de préférence de 40 % à 70 %, préférentiellement de 45 % à 65 %, en poids par rapport au poids total de la composition, la(les) huile(s) volatile (s) hydrocarbonée(s) étant de préférence apolaire(s),

encore plus préférentiellement ayant de 8 à 16 atomes de carbone, voire mieux étant l'isododécane.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle ladite composition comprend de 5 % à 35 %, de préférence de 8 % à 35 % et plus préférentiellement de 10 % à 35 %, en poids de particules de polymères, par rapport au poids total de ladite composition.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle les premiers monomères du copolymère éthylénique séquencé, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40 °C, sont choisis parmi :

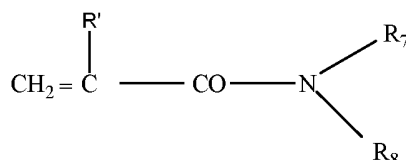
- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ ,

dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ ,

- 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  $\text{C}_{12}$ ,

- 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, 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,

et dans laquelle lesdits 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, sont choisis parmi :

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

$\text{R}_3$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$ , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertio-butyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,

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

$\text{R}_4$  représentant un groupe alkyle non substitué 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,

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

5 où  $\text{R}_5$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié,

- les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ ,

- les N-alkyl en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,

- et leurs mélanges.

10 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle le copolymère éthylénique 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  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  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  $\text{C}_{12}$ , et ladite  
15 deuxième séquence est obtenue à partir d'au moins un deuxième monomère de température de transition vitreuse inférieure ou égale à  $20^\circ\text{C}$  et d'un monomère additionnel, de préférence l'acide acrylique.

20 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans laquelle le copolymère éthylénique séquencé est obtenu à partir d'au moins un monomère 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, de préférence ledit copolymère 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.

25 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans laquelle le copolymère éthylénique séquencé est présent dans la composition en une teneur allant de 5 % à 50 %, avantageusement de 8 % à 40 %, notamment de 10 % à 30 %, voire de 12 % à 20 %, en poids de matière active, par rapport au poids total de la composition.

30 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans laquelle la résine hydrocarbonée 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.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans laquelle la résine hydrocarbonée est une résine indénique choisie parmi les copolymères indène/méthylstyrène/styrène hydrogénés.

5

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans laquelle la résine hydrocarbonée est présente en une teneur allant de 5 % à 50 %, avantageusement de 8 % à 40 %, notamment de 10 % à 30 %, voire de 12 % à 20 %, en poids de matière active par rapport au poids total de la composition.

10

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle la teneur totale en polymère(s) filmogène(s) hydrophobe(s) plus la teneur totale en particules d'au moins un polymère stabilisé en surface, versus la teneur totale en huile(s) non volatile(s), sont telles que le rapport pondéral du(des) polymère(s) filmogène(s) hydrophobe(s) ensemble les particules d'au moins un polymère stabilisé en surface sur la(les) huile(s) non volatile(s) est supérieure ou égale à 1, en particulier à 2, plus particulièrement à 5, et plus à 10.

15

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, comprenant en outre une huile non volatile, de préférence choisie parmi les huiles siliconées, et de préférence la triméthyl pentaphényl trisiloxane.

20

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, comprenant en outre au moins une résine siliconée, de préférence la résine siliconée étant un alkylsiloxysilicate de formule  $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$  dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80, et tel que le groupement R1 représente un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe phénylalkyle ou un groupe hydroxyle, plus préférentiellement la résine siliconée étant un triméthylsiloxysilicate.

25

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée en ce qu'elle a une viscosité à 25 °C inférieure à 10 Pa.s, voire de préférence inférieure à 5 Pa.s, voire inférieure à 2 Pa.s.

30

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce qu'elle a une teneur en extrait sec supérieure ou égale à 30 %, de préférence à 35 %, en particulier à 40 %, voire à 42 %, et préférentiellement à 45 %.

5        22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un liner.

10       23. Procédé cosmétique de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques, comprenant au moins une étape consistant à appliquer sur lesdites matières kératiniques une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 825886  
FR 1655878

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	FR 2 864 894 A1 (OREAL [FR]) 15 juillet 2005 (2005-07-15) * page 1 * * pages 44-45; exemples 3-4 * * exemple 6 *	1-23	A61K8/84 A61K8/92 A61K8/90 A61K8/19 A61K8/88 A61K8/89 A61Q1/10
Y	FR 3 014 875 A1 (OREAL [FR]) 19 juin 2015 (2015-06-19) * page 1, lignes 1-3 * * exemple 1 *	1-23	
Y	JP 2013 126957 A (KAO CORP) 27 juin 2013 (2013-06-27) * page 11, alinéa 0059 * * abrégé *	1-23	
A	WO 2012/125789 A2 (BASF CORP [US]; SIOSS JAMES [US]; CHIRAYIL THOMAS [US]; AUCAR BETTY [U]) 20 septembre 2012 (2012-09-20) * le document en entier *	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 novembre 2016		Durand-Oral, Ilknur	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<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>			

1



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE****RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1655878 FA 825886**

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 18-11-2016

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
FR 2864894	A1	15-07-2005	EP 1734916 A1	27-12-2006
			FR 2864894 A1	15-07-2005
			JP 2007517856 A	05-07-2007
			US 2008050329 A1	28-02-2008
			WO 2005067869 A1	28-07-2005
-----				
FR 3014875	A1	19-06-2015	CN 105916479 A	31-08-2016
			EP 3102177 A1	14-12-2016
			FR 3014875 A1	19-06-2015
			US 2016317423 A1	03-11-2016
			WO 2015091513 A1	25-06-2015
-----				
JP 2013126957	A	27-06-2013	JP 5894784 B2	30-03-2016
			JP 2013126957 A	27-06-2013
-----				
WO 2012125789	A2	20-09-2012	BR 112013021767 A2	18-10-2016
			CN 103403102 A	20-11-2013
			EP 2686386 A2	22-01-2014
			JP 5881750 B2	09-03-2016
			JP 2014508211 A	03-04-2014
			KR 20140011333 A	28-01-2014
			US 2012237577 A1	20-09-2012
			WO 2012125789 A2	20-09-2012
-----				