

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 863 493**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **04 50540**

⑤① Int Cl⁷ : **A 61 K 7/48**, A 61 K 7/02, 7/025, 7/043, 7/031, 7/032

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.03.04.

③① Priorité : 12.12.03 WO WOFR0303712; 12.12.03
WO WOFR0303713; 12.12.03 WO
WOFR0303714.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.06.05 Bulletin 05/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : BLIN XAVIER et JAGER LEZER
NATHALIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION COMPRENANT UNE DISPERSION DE PARTICULES D'UN POLYMERE ETHYLENIQUE
GREFFE ET UN AGENT FILMOGENE.

⑤⑦ La présente invention a pour objet une composition
cosmétique comprenant une dispersion de particules d'un
polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide,
et un agent filmogène.

L'agent filmogène peut être soluble ou dispersible dans
ladite phase grasse liquide.

La composition peut contenir une phase aqueuse,
auquel cas l'agent filmogène peut être soluble ou dispersi-
ble dans la phase aqueuse.

L'invention a encore pour objet l'utilisation de l'associa-
tion d'un tel polymère éthylénique greffé et d'un agent filmo-
gène pour améliorer la tenue et/ou le non transfert de ladite
composition sur les matières kératiniques.

FR 2 863 493 - A1



Composition comprenant une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé
et un agent filmogène

- 5 La présente invention se rapporte à une composition cosmétique de maquillage ou de soin de la peau, y compris du cuir chevelu, aussi bien du visage que du corps humain, des lèvres, les ongles, les fibres kératiniques tels que les cils, les sourcils, les cheveux comprenant un milieu cosmétiquement acceptable contenant un polymère éthylénique greffé filmogène associé à un autre agent filmogène.
- 10 La composition peut être une poudre libre ou compactée, un fond de teint, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un blush, un rouge à lèvres, un baume à lèvres, un brillant à lèvres, un crayon à lèvres ou à yeux, un mascara, un eye-liner, un vernis à ongles ou encore un produit de maquillage du corps ou de coloration de la peau.
- 15 Les compositions connues présentent une mauvaise tenue dans le temps et en particulier une mauvaise tenue de la couleur. Cette mauvaise tenue se caractérise par une modification de la couleur (virage, palissement) généralement par suite d'une interaction avec le sébum et/ou la sueur sécrétés par la peau dans le cas de fond de teint et de fard ou d'une interaction avec la salive dans le cas des rouges à lèvres. Ceci oblige l'utilisateur
- 20 à se remaquiller très souvent, ce qui peut constituer une perte de temps.
- Les compositions de maquillage pour les lèvres et la peau dites « sans transfert » sont des compositions qui présentent l'avantage de former un dépôt qui ne se dépose pas, au moins en partie, sur les supports avec lesquels elles sont mises en contact (verre,
- 25 vêtements, cigarette, tissus).
- Une amélioration de la tenue et du non transfert, en particulier des rouges à lèvres peut être obtenue en associant une huile volatile à un polymère filmogène, comme les résines de silicone. Toutefois, ces compositions ont l'inconvénient de laisser sur la peau et les
- 30 lèvres, après évaporation des huiles de silicone volatiles, un film qui devient inconfortable au cours du temps (sensation de dessèchement et de tiraillement), écartant un certain nombre de femmes de ce type de rouge à lèvres. De plus, les propriétés de tenue obtenues restent inférieures aux attentes des consommateurs.
- 35 Il subsiste un besoin d'un produit cosmétique qui soit à la fois de bonne tenue, non transfert, de bonne texture, facile à appliquer et conduisant à un dépôt homogène.

Il subsiste un besoin d'un produit cosmétique qui conduise à un dépôt sur les matières kératiniques, en particulier un maquillage, de bonne tenue.

- 5 La composition de l'invention peut en particulier constituer un produit de maquillage du corps, des lèvres, des ongles ou des fibres kératiniques d'êtres humains ayant en particulier des propriétés de soin et/ou de traitement non thérapeutique. Elle constitue notamment un rouge à lèvres ou un brillant à lèvres, un fard à joues ou à paupières, un produit pour tatouage, un produit de maquillage ou de soin des fibres kératiniques,
10 notamment des cils (mascara) à appliquer en top coat ou en base coat, un eye-liner, un vernis à ongles, un produit de bronzage artificiel de la peau, un produit de coloration ou de soin des cheveux.

- De façon surprenante, les inventeurs ont trouvé qu'en associant un polymère éthylénique greffé particulier à un agent filmogène connu, on obtient des compositions cosmétiques
15 qui conduisent à des dépôts sur les matières kératiniques de tenue supérieure aux compositions classiques contenant des filmogènes.

- De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition cosmétique comprenant,
20 dans un milieu cosmétiquement acceptable, une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide et un au moins un autre agent filmogène soluble ou dispersible dans ladite phase grasse liquide.

- En particulier, l'invention a pour objet une composition cosmétique comprenant dans un
25 milieu cosmétiquement acceptable une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide et au moins un autre agent filmogène soluble ou dispersible dans ladite phase grasse liquide.

- L'invention a encore pour objet une composition cosmétique comprenant dans un milieu
30 cosmétiquement acceptable, une phase aqueuse, une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide et au moins un autre agent filmogène soluble ou dispersible dans ladite phase aqueuse.

- L'invention se rapporte aussi à un procédé cosmétique de soin ou de maquillage des
35 matières kératiniques consistant à appliquer sur lesdites matières kératiniques la composition tel que définie précédemment.

La composition selon l'invention peut être appliquée sur la peau aussi bien du visage que du cuir chevelu et du corps, des muqueuses comme les lèvres, de l'intérieur des paupières inférieures, des ongles, et des fibres kératiniques comme les cils, les cheveux, les sourcils, voire les poils.

5

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

L'invention se rapporte également à l'utilisation cosmétique de la composition définie ci-dessus pour améliorer la tenue et/ou le non transfert du maquillage sur les matières
10 kératiniques.

En particulier, dans le cas d'une composition de revêtement des cils ou mascara, une telle composition permet l'obtention, après application sur les cils, d'un film de maquillage présentant une bonne tenue, en particulier à l'eau, lors de baignades ou de douches par
15 exemple, aux frottements, notamment des doigts et/ou bien encore aux larmes, à la sueur ou au sébum.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'un agent filmogène dans une composition contenant un polymère éthylénique greffé tel que décrit précédemment pour obtenir une
20 composition de bonne texture, facile à appliquer et conduisant sur la peau, les lèvres ou les fibres kératiniques à un dépôt de bonne tenue et/ou qui ne transfère pas.

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

25

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

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

35

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

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

5

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

10 De préférence, le polymère éthylénique greffé est un polymère filmogène.

Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques, et de préférence un film cohésif et mieux encore, un film dont la cohésion et les propriétés mécaniques sont telles que ledit film

15 peut être isolé dudit support.

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

20 Le polymère éthylénique greffé est notamment susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans un milieu organique de polymérisation :

- d'au moins un monomère éthylénique, en particulier d'au moins un monomère acrylique et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et

25 - d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former les chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la teneur en macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20 % en poids du polymère.

30 La phase grasse liquide peut contenir le milieu organique de polymérisation du polymère éthylénique greffé.

Le milieu organique liquide de dispersion, correspondant au milieu dans lequel est fourni le polymère greffé, peut être identique au milieu de polymérisation.

35

Toutefois, le milieu de polymérisation peut être substitué en tout ou partie par un autre milieu organique liquide. Cet autre milieu organique liquide peut être ajouté, après

polymérisation, au milieu de polymérisation. Ce dernier est ensuite évaporé en tout ou partie.

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

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

10

A) La phase grasse liquide :

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

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

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

20

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

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

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

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

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

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

5

Parmi les composés organiques liquides ou huiles pouvant être présents dans le milieu organique liquide de dispersion, on peut citer :

- les composés organiques liquides, notamment non siliconés ou siliconés, ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2},
- les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}; et
- leurs mélanges.

15 Le paramètre de solubilité global δ selon l'espace de solubilité de Hansen est défini dans l'article « Solubility parameter values » de Eric A.Gulke de l'ouvrage « Polymer Handbook », 3^{ème} édition, Chapitre VII, p.519-559 par la relation :

$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}$$

dans laquelle

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

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

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

35 Parmi ces huiles, on peut citer les huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza, ou les esters dérivés d'acides ou d'alcools à longue chaîne (c'est-à-dire ayant

de 6 à 20 atomes de carbone), notamment les esters de formule RCOOR' dans laquelle R représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone, tels que les palmitates, les adipates et les benzoates, notamment l'adipate de diisopropyle.

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

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

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

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

20 Comme huile siliconée volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. En particulier, on peut citer l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane et leurs
25 mélanges.

30 Comme huile siliconée non volatile, on peut citer les polydialkylsiloxanes non volatils, tels que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alkoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées comme les
35 phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphenylsiloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyl-diphenyl trisiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées ; les polysiloxanes à groupement hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de

carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges.

On peut citer, en particulier, comme composés organiques liquides non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2} :

- les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone;
- les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone ; et
- les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment de 6 à 30 atomes de carbone.

Par monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}, on entend les monoalcools liquides gras aliphatiques ayant de 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution. Comme monoalcools selon l'invention, on peut citer l'alcool oléique, le décanol , l'octyldodécanol et l'alcool linoléique.

20 Milieu non siliconé

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

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

Les composés organiques liquides non siliconés peuvent être notamment choisis parmi :

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

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

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

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

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

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

Milieu siliconé :

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

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

35 Les composés organiques liquides siliconés peuvent être notamment choisis parmi :
- les composés organiques liquides, notamment non siliconés ou siliconés, ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à

18 (MPa)^{1/2}.

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

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

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

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

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

B) Le polymère éthylénique greffé

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

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

Le polymère éthylénique greffé formant les particules en dispersion comprend donc un

squelette insoluble dans ledit milieu de dispersion et une partie soluble dans ledit milieu de dispersion.

Le polymère éthylénique greffé peut être un polymère statistique.

5

Selon l'invention, on entend par "polymère éthylénique greffé " un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire :

- d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s),
- avec un ou plusieurs macromonomère(s), dans un milieu organique de polymérisation.

10

Selon l'invention, on entend par "polymère acrylique greffé " un polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire :

- d'un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s), et éventuellement d'un ou plusieurs monomère(s) additionnel(s) vinylique(s) non acrylique(s),
- avec un ou plusieurs macromonomère(s), dans un milieu organique de polymérisation.

15

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

20

De préférence, les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères dont l'homopolymère est insoluble dans le milieu de dispersion considéré, c'est-à-dire que l'homopolymère est sous forme solide (ou non dissous) à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante (20°C) dans ledit milieu de dispersion.

25

a) Macromonomères :

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

30

35

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

5

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

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

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

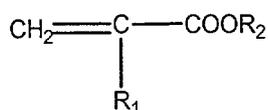
Le squelette (ou chaîne principale) est insoluble dans le milieu de dispersion considéré alors que les chaînes latérales (ou greffons) sont solubles dans ledit milieu de dispersion.

b) Les monomères :

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

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

-(i) les (méth)acrylates de formule :



35

butyle, n-propyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

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

Parmi ces monomères acryliques, on peut tout particulièrement citer les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isobutyle; les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de 10 diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ; le diméthylaminopropylméthacrylamide; et leurs sels ; et leurs mélanges.

De préférence, les monomères acryliques sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, 15 l'acrylate de méthoxyéthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acide acrylique, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et leurs mélanges.

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

- 20 - les esters vinyliques de formule : $R_6\text{-COO-CH=CH}_2$
 dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphthalénique ;
 - les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction acide 25 carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, et leurs sels ;
 - les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tels que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
 30 - et leurs mélanges.

Avantageusement, les monomères acryliques présents dans le polymère greffés comprennent au moins l'acide (méth)acrylique et au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides décrits précédemment aux points (i) et (ii). De 35 préférence, les monomères acryliques comprennent au moins l'acide (méth)acrylique et au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en $C_1\text{-}C_3$. L'acide

(méth)acrylique peut être présent en une teneur d'au moins 5 % en poids, par rapport au poids total du polymère, notamment allant de 5 % à 80 % en poids, de préférence d'au moins 10 % en poids, notamment allant de 10 % en poids à 70 % en poids, préférentiellement d'au moins 15 % en poids, notamment allant de 15 % à 60 % en poids.

5

Parmi les sels, on peut citer ceux obtenus par neutralisation des groupements acides à l'aide de base inorganiques telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium ou de bases organiques de type alcanols amines comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la 2-méthyl-2-amino-1-propanol.

10

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

15

20

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

25

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

30

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

- d'un monomère acrylique principal choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃,

35

seul ou en mélange, et éventuellement d'un ou plusieurs monomères acryliques additionnels choisis parmi l'acide (méth)acrylique, l'acide méthacrylique et les

(méth)acrylates d'alkyle de formule (I) définie ci-après, et leurs sels, pour former ledit squelette insoluble ; et

- et d'au moins un macromonomère siliconé comportant un groupe terminal polymérisable, tel que défini précédemment.

5

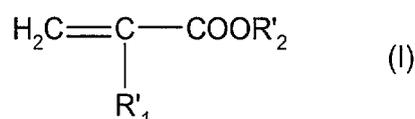
Comme monomère acrylique principal, on peut utiliser l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de n-propyle, le méthacrylate de n-propyle, l'acrylate d'iso-propyle et le méthacrylate d'iso-propyle, et leurs mélanges.

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

Les monomères acryliques additionnels peuvent être choisis parmi :

- l'acide (méth)acrylique et ses sels,

15 - les (méth)acrylates de formule (I) et leurs sels :



dans laquelle :

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

- R'₂ représente

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou comportant un ou plusieurs substituants choisis parmi

25 -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec R' et R'' identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₃ ;

- un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes

30 d'halogène (F, Cl, Br, I) ;

- et leurs mélanges.

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

diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

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

On préfère tout particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthylacrylique.

10

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

15

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

20

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

25

De préférence, les macromonomères ont une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 200 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10000, et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.

30

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

35

Comme macromonomères carbonés, on peut en particulier citer :

-(i) les homopolymères et les copolymères (méth)acrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22, présentant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou

(méth)acrylate parmi lesquels on peut citer en particulier : les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) ou de poly(méthacrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) ou de poly (méthacrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate.

De tels macromonomères sont notamment décrits dans les brevets EP895467 et EP96459 et dans l'article Gillman K.F., Polymer Letters, Vol 5, page 477-481 (1967).

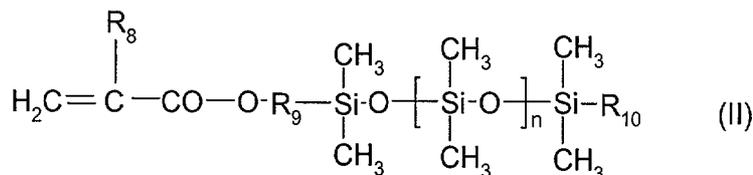
On peut en particulier citer les macromonomères à base de poly(acrylate d'éthyl-2-hexyle) ou de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate.

-(ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique , en particulier ayant un groupement terminal (méth)acrylate. Comme exemple de telles polyoléfines, on peut citer en particulier les macromonomères suivants, étant entendu qu'ils ont un groupe terminal (méth)acrylate : les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène ; les macromonomères de polybutadiène; les macromonomères de polyisoprène ; les macromonomères de polybutadiène; les macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène ;

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

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

Comme macromonomères siliconés, on peut en particulier citer les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate, et notamment ceux de formule (II) suivante :



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

Comme macromonomères siliconés, on peut utiliser les monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes tels que ceux commercialisés sous la dénomination PS560-K6 par
10 la société United Chemical Technologies Inc. (UCT) ou sous la dénomination MCR-M17 par la société Gelest Inc.

De préférence, le macromonomère polymérisé (constituant les chaînes latérales du polymère greffé) représente de 0,1 à 15 % en poids du poids total du polymère,
15 préférentiellement de 0,2 à 10 % en poids, et plus préférentiellement de 0,3 à 8 % en poids.

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

- 20 - de l'acrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans un solvant choisi parmi l'isododécane, l'isononanoate d'isononyle, l'octyldodécanol, le malate de diisostéaryle, un benzoate d'alkyl C₁₂-C₁₅ (tel que Finsolv TN) ;
- de l'acrylate de méthoxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à
25 groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane ;
- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane ;
- 30 - des monomères acrylate de méthyle / acide acrylique et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane ;
- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de diméthylaminoéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate
35 (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane ;
- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et du

macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane.

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

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

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

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

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

Du fait de cette taille très faible, les particules de polymère greffé en dispersion sont
30 particulièrement stables et donc peu susceptibles de former des agglomérats.

La dispersion de polymère greffé peut donc être une dispersion stable et ne forme pas de sédiments, lorsqu'elle est placée pendant une durée prolongée (par exemple 24 heures) à température ambiante (25 °C).

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

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

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

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

15 La réaction peut être également initiée à l'aide de photoinitiateurs ou par une radiation telle que des UV, des neutrons ou par plasma.

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

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

Le polymère greffé peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur
35 en matière sèche (ou matière active) allant de 1 à 70% en poids par rapport au poids total de la composition, mieux de 5 à 60% en poids, de préférence allant de 6 à 45% et mieux allant de 8 à 40% en poids.

C) Agent filmogène

La composition de l'invention contient également au moins un agent filmogène, distinct du polymère éthylénique greffé décrit plus haut, qui est de préférence un polymère filmogène.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. Comme polymère filmogène, on peut citer en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.

Dans un mode de réalisation, le polymère organique filmogène est au moins un polymère choisi parmi le groupe comprenant :

- les polymères filmogènes solubles dans la phase grasse liquide, en particulier les polymères liposolubles, lorsque la phase grasse liquide comprend au moins une huile,
- les polymères filmogènes dispersibles dans la phase grasse liquide, distincts du polymère éthylénique greffé, en particulier les polymères sous la forme de dispersions non aqueuses de particules de polymères, de préférence des dispersions dans les huiles siliconées ou hydrocarbonées; dans un mode de réalisation, les dispersions non aqueuses de polymère comprennent des particules de polymères stabilisées sur leur surface mentionnées précédemment et qui sont souvent appelées « NAD [non-aqueous dispersions] »,
- les dispersions aqueuses de particules de polymères filmogènes, souvent appelées « latex » ; dans ce cas, la composition doit comprendre, outre la phase grasse liquide, une phase aqueuse,
- les polymères filmogènes hydrosolubles ; dans ce cas, la composition doit comprendre, outre la phase grasse liquide, une phase aqueuse.

Dans un mode de réalisation, l'agent filmogène est un polymère organique filmogène soluble dans la phase grasse liquide.

1/ Polymères solubles dans la phase grasse liquide

Lorsque la phase grasse liquide de la composition comprend au moins une huile, l'agent filmogène peut être un polymère soluble dans ladite huile. Dans ce cas, on parle de

polymère liposoluble. Le polymère liposoluble peut être d'un type chimique quelconque et peut être notamment choisi parmi:

a) les homopolymères et les copolymères liposolubles et amorphes des oléfines, des cyclooléfines, du butadiène, de l'isoprène, du styrène, des éthers, des esters ou amides vinyliques, des esters ou amides de l'acide (méth)acrylique contenant un groupement alkyle en C₄₋₅₀ linéaire, ramifié ou cyclique, et préférablement amorphes. Les homopolymères et les copolymères liposolubles préférés sont obtenus à partir de monomères choisis parmi le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isononyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de stéaryle, ou des mélanges de ceux-ci. On citera, par exemple, le copolymère d'acrylate d'alkyle/acrylate de cycloalkyle commercialisé par PHOENIX CHEM. sous la dénomination GIOVAREZ AC-5099 ML, et les copolymères de vinylpyrrolidone, tels que les copolymères d'un alkène en C₂ à C₃₀, tel qu'en C₃ à C₂₂, et des associations de ceux-ci, peuvent être utilisés. Comme exemples de copolymères de VP pouvant être utilisés dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/laurate de vinyle, de VP/stéarate de vinyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, de VP/hexadécène, de VP/triacontène ou de VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

Comme copolymères liposolubles particuliers, on peut citer :

i) les polymères de silicone-acrylique greffés ayant un squelette siliconé, des greffons acryliques ou ayant un squelette acrylique, les greffons de silicone tels que le produit commercialisé sous la dénomination SA 70.5 par 3M et décrit dans les brevets US 5 725 882, US 5 209 924, US 4 972 037, US 4 981 903, US 4 981 902, US 5 468 477, et dans les brevets US 5 219 560 et EP 0 388 582.

ii) les polymères liposolubles portant des groupements fluorés appartenant à l'une des classes décrites dans le texte ci-dessus, en particulier ceux décrits dans le brevet US 5 948 393, les copolymères de (méth)acrylate d'alkyle/(méth)acrylate de perfluoroalkyle décrits dans les brevets EP 0 815 836 et US 5 849 318.

iii) les polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère éthylénique, comprenant une ou plusieurs liaisons éthyléniques, de préférence conjuguées (ou diènes). Comme polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère

éthylénique, on peut utiliser des copolymères vinyliques, acryliques ou méthacryliques.

Dans un mode de réalisation, l'agent filmogène est un copolymère bloc comprenant au moins un bloc constitué de motifs styrène ou dérivés du styrène (par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène). Le copolymère comprenant au moins un bloc styrène peut être un copolymère dibloc ou tribloc, voire un copolymère multibloc, en étoile ou radial. Le copolymère comprenant au moins un bloc styrène peut comprendre en outre, par exemple, un bloc alkylstyrène (AS), un bloc éthylène/butylène (EB) un bloc éthylène/ propylène (EP), un bloc butadiène (B), un bloc isoprène (I), un bloc acrylate (A), un bloc méthacrylate (MA) ou une association de ces blocs. Le copolymère comprenant au moins un bloc constitué de motifs styrène ou dérivés du styrène peut être un copolymère dibloc ou tribloc, et en particulier du type polystyrène/polyisoprène ou polystyrène/polybutadiène, tels que ceux commercialisés ou fabriqués sous la dénomination « Luvitol HSB » par BASF et ceux du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) ou de manière alternative du type polystyrène/copoly(éthylène/butylène), tels que ceux commercialisés ou fabriqués sous la marque de fabrique « Kraton » par Shell Chemical Co. ou Gelled Permethyl 99A par Penreco, peuvent être utilisés.

On peut citer par exemple le le Kraton G1650 (SEBS), le Kraton G1651 (SEBS), le Kraton G1652 (SEBS), le Kraton G1657X (SEBS), le Kraton G1701X (SEP), le Kraton G1702X (SEP), le Kraton G1726X (SEB), le Kraton D-1101 (SBS), le Kraton D-1102 (SBS), le Kraton D-1107 (SIS), le Gelled Permethyl 99A-750, le Gelled Permethyl 99A-753-58 (mélange de polymère bloc en étoile et de polymère tribloc), le Gelled Permethyl 99A-753-59 (mélange de polymère bloc en étoile et de polymère tribloc), le Versagel 5970 et le Versagel 5960 de chez Penreco (mélange de polymère en étoile et de polymère tribloc dans l'isododécane).

Des copolymères de styrène-méthacrylate peuvent également être utilisés tels que les polymère commercialisés sous les référenceq OS 129880, OS 129881 et OS 84383 de chez Lubrizol (copolymère de styrène-méthacrylate).

Dans un mode de réalisation, l'agent filmogène est choisi parmi les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une α -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un

ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

Ces copolymères peuvent être partiellement réticulés à l'aide de réticulants qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le

5 tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther,

10 propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de

15 vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de

20 vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les copolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de copolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les

25 radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

De tels copolymères liposolubles peuvent être choisis parmi les copolymères de polystéarate de vinyle, de polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, les copolymères de poly(méth)acrylate de stéaryle, de polylaurate de vinyle, de poly(méth)acrylate de lauryle, ces

30 poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

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

Comme exemples de polymères liposolubles pouvant être utilisés dans l'invention, on peut citer les polyalkylènes, les copolymères d'alcènes en C₂-C₂₀, en particulier le polybutène.

b) les polycondensats amorphes et liposolubles, de préférence ne comprenant pas de groupements donneurs d'interactions hydrogène, en particulier les polyesters aliphatiques ayant des chaînes latérales alkyle en C₄₋₅₀ ou bien les polyesters résultant de la condensation de dimères d'acides gras, voire les polyesters comprenant un segment siliconé sous la forme d'une séquence, greffon ou groupement terminal, tel que défini dans la demande de brevet FR 0 113 920.

c) les polysaccharides amorphes et liposolubles comprenant des chaînes latérales alkyl (éther ou ester), en particulier les alkylcelluloses ayant un radical alkyle en C₁ à C₈ saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, tel que l'éthylcellulose et la propylcellulose.

Le polymère filmogène peut être choisi en particulier parmi les polymères cellulosiques tels que la nitrocellulose, l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, l'acétopropionate de cellulose, l'éthyl cellulose, ou bien encore les polyuréthanes, les polymères acryliques, les polymères vinyliques, les polyvinylbutyrals, les résines alkydes, les résines issues des produits de condensation d'aldéhyde tels que les résines arylsulfonamide formaldéhyde comme la résine toluène sulfonamide formaldéhyde, les résines aryl-sulfonamide époxy.

Comme polymère filmogène, on peut notamment utiliser la nitrocellulose RS 1/8 sec ; RS ¼ sec. ; ½ sec. ; RS 5 sec. ; RS 15 sec. ; RS 35 sec. ; RS 75 sec.; RS 150 sec ; AS ¼ sec. ; AS ½ sec. ; SS ¼ sec. ; SS ½ sec. ; SS 5 sec., notamment commercialisée par la société HERCULES ; les résine toluène sulfonamide formaldéhyde "Ketjentflex MS80" de la société AKZO ou "Santolite MHP", "Santolite MS 80" de la société FACONNIER ou "RESIMPOL 80" de la société PAN AMERICANA, la résine alkyde "BECKOSOL ODE 230-70-E" de la société DAINIPPON, la résine acrylique "ACRYLOID B66" de la société ROHM & HAAS, la résine polyuréthane "TRIXENE PR 4127" de la société BAXENDEN.

d) les résines de silicone, généralement solubles ou gonflables dans les huiles de silicone. Ces résines sont des polymères de polyorganosiloxanes réticulés.

La nomenclature des résines de silicone est connue sous le nom de "MDTQ", la résine étant décrite en fonction 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 (CH₃)₃SiO_{1/2}, l'atome de silicium étant relié à un seul atome d'oxygène dans le polymère comprenant cette unité.

35

La lettre D signifie une unité difonctionnelle (CH₃)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 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$.

Dans les motifs M, D, T définis précédemment, au moins un des groupes méthyles peut être substitués par un groupe R différent du groupe méthyle tel qu'un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 2 à 10 atomes de carbone ou un groupe phényl ou bien encore un groupe hydroxyle.

Enfin, la lettre Q signifie une unité tetrafonctionnelle $\text{SiO}_{4/2}$ dans laquelle l'atome de silicium est lié à quatre atomes d'hydrogène eux mêmes liés au reste du polymère.

10

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

15

A titre d'exemple de ces résines silicones, on peut citer :

- les siloxysilicates qui peuvent être des triméthylsiloxysilicate de formule $[(\text{CH}_3)_3\text{XSiXO}]_x(\text{SiO}_{4/2})_y$ (unités MQ) dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80,
- 20 - les polysilsesquioxanes de formule $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_x$ (unités T) dans laquelle x est supérieur à 100 et dont au moins un des radicaux méthyle peut être substitué par un groupement R tel que défini plus haut,
- les polyméthylsilsesquioxanes qui sont des polysilsesquioxanes dans lesquels aucun des radicaux méthyle n'est substitué par un autre groupement. De tels polyméthylsilsesquioxanes sont décrits dans le document US 5,246,694 dont le contenu est incorporé par référence.

25

A titre d'exemples de résines polyméthylsilsesquioxanes commercialement disponibles, on peut citer celles qui sont commercialisés :

- 30 - par la société Wacker sous la référence Resin MK tels que la Belsil PMS MK : polymère comprenant des unités répétitives $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ (unités T), pouvant aussi comprendre jusqu'à 1% en poids d'unités $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ (unités D) et présentant un poids moléculaire moyen d'environ 10000,
- par la société SHIN-ETSU sous les références KR-220L qui sont composé d'unités T de formule $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ et ont des groupes terminaux Si-OH (silanol), sous la référence KR-242A qui comprennent 98% d'unités T et 2% d'unités diméthyle D et

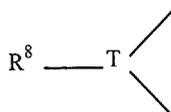
35

- les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote,

2) les X, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène di-yle, linéaire ou ramifié en C₁ à C₃₀, pouvant contenir dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote,

3) Y est un groupe divalent alkylène linéaire ou ramifié, arylène, cycloalkylène, alkylarylène ou arylalkylène, saturé ou insaturé, en C₁ à C₅₀, pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme substituant l'un des atomes ou groupes d'atomes suivants : fluor, hydroxy, cycloalkyle en C₃ à C₈, alkyle en C₁ à C₄₀, aryle en C₅ à C₁₀, phényle éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C₁ à C₃, hydroxyalkyle en C₁ à C₃ et amino alkyle en C₁ à C₆, ou

4) Y représente un groupe répondant à la formule :



15

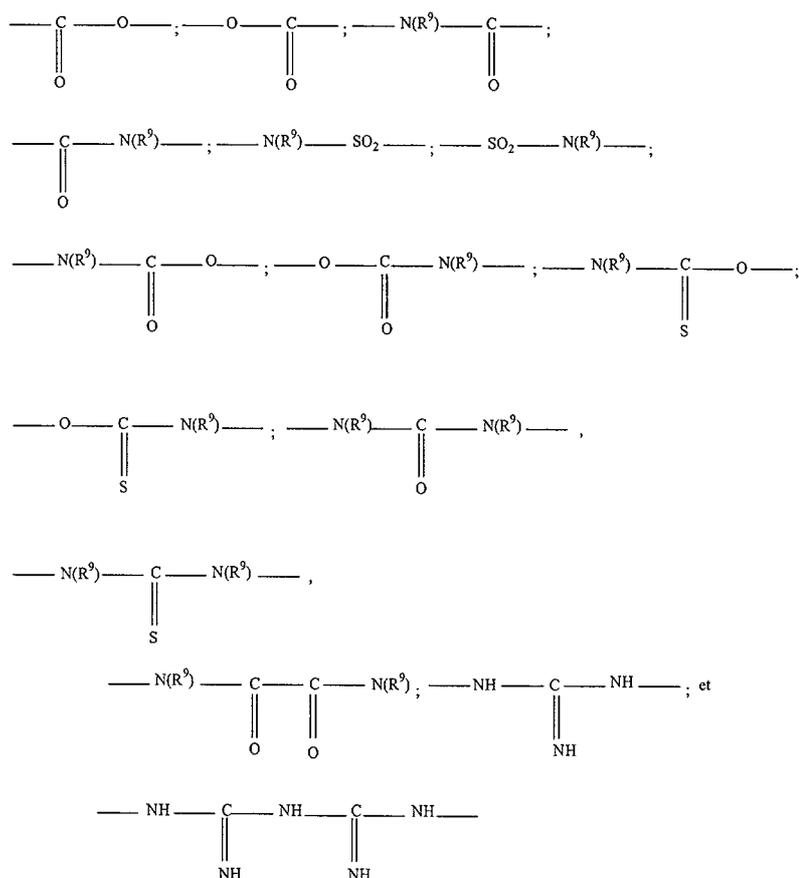
dans laquelle

- T représente un groupe hydrocarboné trivalent ou tétravalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₃ à C₂₄ éventuellement substitué par une chaîne polyorganosiloxane, et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S, ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et

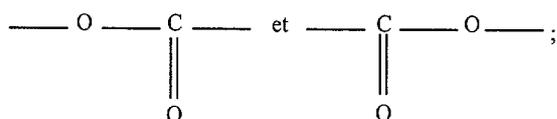
- R⁸ représente un groupe alkyle en C₁ à C₅₀, linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane, pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou sulfonamide qui peut être lié ou non à une autre chaîne du polymère,

5) les G, identiques ou différents, représentent les groupes divalents choisis parmi :

25

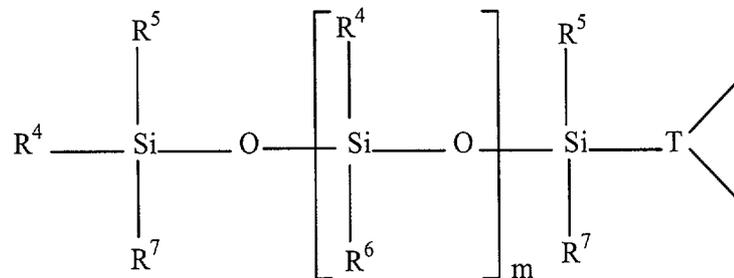


- où R⁹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₂₀, à condition qu'au moins 50% des R⁹ du polymère représente un atome d'hydrogène et qu'au moins deux des groupes G du polymère soient un autre groupe que :



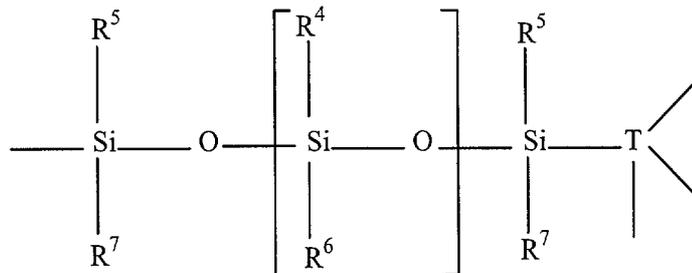
- 10 6) n est un nombre entier allant de 2 à 500, de préférence de 2 à 200, et m est un nombre entier allant de 1 à 1000, de préférence de 1 à 700 et mieux encore de 6 à 200. Selon l'invention, 80% des R⁴, R⁵, R⁶ et R⁷, du polymère sont choisis de préférence parmi les groupes méthyle, éthyle, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle.
- 15 Selon l'invention, Y peut représenter divers groupes divalents, comportant éventuellement de plus une ou deux valences libres pour établir des liaisons avec d'autres motifs du polymère ou copolymère. De préférence, Y représente un groupe choisi parmi :
- a) les groupes alkylène linéaires en C₁ à C₂₀, de préférence en C₁ à C₁₀,

- b) les groupes alkylène ramifiés pouvant comporter des cycles et des insaturations non conjuguées, en C₃₀ à C₅₆,
- c) les groupes cycloalkylène en C₅-C₆,
- d) les groupes phénylène éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C₁ à C₄₀,
- 5 e) les groupes alkylène en C₁ à C₂₀, comportant de 1 à 5 groupes amides,
- f) les groupes alkylène en C₁ à C₂₀, comportant un ou plusieurs substituants, choisis parmi les groupes hydroxyle, cycloalcane en C₃ à C₈, hydroxyalkyle en C₁ à C₃ et alkylamines en C₁ à C₆,
- 10 g) les chaînes polyorganosiloxane de formule :

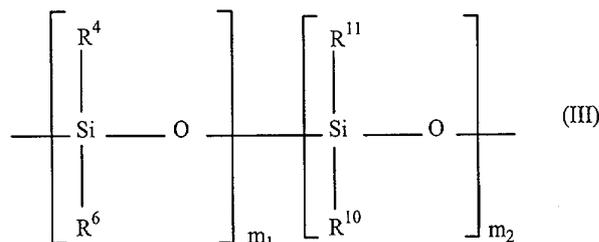


dans laquelle R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, T et m sont tels que définis ci-dessus, et

- 15 h) les chaînes polyorganosiloxanes de formule :



- 20 Les polyorganosiloxanes de la seconde famille peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule (III) :



dans laquelle

- R⁴ et R⁶, identiques ou différents, sont tels que définis ci-dessus pour la formule (II),
- 5 - R¹⁰ représente un groupe tel que défini ci-dessus pour R⁴ et R⁶, ou représente le groupe de formule -X-G-R¹² dans laquelle X et G sont tels que définis ci-dessus pour la formule (II) et R¹² représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C₁ à C₅₀ comportant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S et N, éventuellement substitué par un ou plusieurs
- 10 atomes de fluor et/ou un ou plusieurs groupes hydroxyle, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C₁ à C₄,
- R¹¹ représente le groupe de formule -X-G-R⁹ dans laquelle X, G et R¹² sont tels que définis ci-dessus,
- m₁ est un nombre entier allant de 1 à 998, et
- 15 - m₂ est un nombre entier allant de 2 à 500.

Selon l'invention, le polymère utilisé, peut être un homopolymère, c'est-à-dire un polymère comportant plusieurs motifs identiques, en particulier des motifs de formule (II) ou de formule (III).

- 20 Selon l'invention, on peut aussi utiliser un polymère constitué par un copolymère comportant plusieurs motifs de formule (II) différents, c'est-à-dire un polymère dans lequel l'un au moins des R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, X, G, Y, m et n est différent dans l'un des motifs. Le copolymère peut être aussi formé de plusieurs motifs de formule (III), dans lequel l'un au moins des R⁴, R⁶, R¹⁰, R¹¹, m₁ et m₂ est différent dans l'un au moins des motifs.

- 25 On peut encore utiliser un copolymère comportant au moins un motif de formule (II) et au moins un motif de formule (III), les motifs de formule (II) et les motifs de formule (III) pouvant être identiques ou différents les uns des autres.

- 30 Selon une variante, on peut encore utiliser un copolymère comprenant de plus au moins un motif hydrocarboné comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons.

Ces copolymères peuvent être des copolymères blocs, des copolymères séquencés ou des copolymères greffés.

Polymère séquencé

5

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère de la composition selon l'invention est un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène, appelé par la suite "polymère séquencé", de structure particulière telle que décrite ci-après.

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

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

15

Avantageusement, le polymère séquencé est exempt de styrène. Par "polymère exempt de styrène", on entend un polymère contenant moins de 10 % en poids, par rapport au poids total du polymère, de préférence moins de 5 % en poids, mieux moins de 2 % en poids, mieux moins de 1 % en poids, voire ne contenant pas, de monomère styrénique comme le styrène, les dérivés de styrène tels que le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène.

20

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

25

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

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

35

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 séquencé.

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

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

- 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
15 ii) chacun des polymères correspondant au première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé +/- 15%.

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

Bien entendu, dans le cas où la phase grasse liquide comprend un unique liquide
25 organique, ce dernier est le liquide organique majoritaire.

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

De préférence, le polymère séquencé 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
35 matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).

De préférence, le polymère séquencé 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.

5

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 $R_{2h} < 50$.

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

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

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

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

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

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

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

30

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

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

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

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

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

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

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

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

15

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).

- 20 La masse moyenne en poids (M_w) du polymère séquencé est de préférence inférieure ou égale à 300 000, elle va par exemple de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

La masse moyenne en nombre (M_n) du polymère séquencé est de préférence inférieure ou égale à 70 000, elle va par exemple de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

25

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

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

30

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

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

35

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

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

5

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

10

suivante, dite Loi de Fox :

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

15

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

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

20

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.

En particulier, la première séquence du polymère séquencé peut être choisie parmi :

25

- a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
 - b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
 - c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C,
- et la deuxième séquence choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

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

30

« 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.

35

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

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

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

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

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
15 choisies de façon que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

- des monomères qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des Tg supérieures ou égales à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C,
20 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 à 40°C et/ou les monomères ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment
25 allant de – 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de –50°C à 0°C à, tels que décrits plus loin, .

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

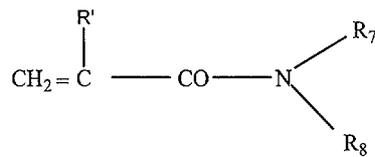
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$
dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R_1
35 représente un groupe cycloalkyle C_4 à C_{12} ,

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

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

- les (méth)acrylamides de formule :

5



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

- et leurs mélanges.

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

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

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

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

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des

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

- 5 Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisis de façon que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

Elle peut par exemple comprendre

- 10 - un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20 °C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C et

- 15 - un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C et /ou les monomère ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, tels que décrits plus haut.

20

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

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

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

R₃ représentant un groupe alkyle non substitué en C₁ à C₁₂, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertio-butyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un

- 30 ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,

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

R₄ représentant un groupe alkyle non substitué en C₆ à C₁₂ linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N

- 35 et S;

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

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

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

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

- et leurs mélanges.

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

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

15

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

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

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

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

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

35 - de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou

égale à 50°C, allant par exemple de 50 à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, tels que décrits plus haut, et/ou

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

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

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

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

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

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

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

30

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple :

- 35 l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide

acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

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

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

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$,
 R_9 représentant un groupe alkyle en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$,
 R_{10} représentant un groupe alkyle en C_1 à C_{12} linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R_{10} représente un alkyle en C_1 à C_{12} -O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R_8 représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène

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

- et leurs mélanges.

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

35

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

Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou
5 deuxième séquences.

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

10

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

15

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

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

30

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

Premier mode de réalisation

Selon un premier mode de réalisation, le polymère séquencé comprend une première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite plus haut au a) et
5 une deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b).

De préférence, la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces
10 monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, tels que les monomères décrits plus haut.

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

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

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

Avantageusement, le polymère séquencé peut comprendre :

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

30 Second mode de réalisation

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

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

5

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

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

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

15

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

20

Selon une première variante, le polymère séquencé comprend :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère comprenant acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle,

- 25 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -65 à -35°C, qui est un homopolymère de méthacrylate de méthyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

- 30 Selon une deuxième variante, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,

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

- 35 - une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

Selon une troisième variante, le polymère séquencé peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- 5 -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

10 **III/ Dispersions non aqueuses de particules de polymères**

La composition selon l'invention peut contenir un agent filmogène choisi parmi les dispersions non aqueuses de particules de polymères, distinctes de la dispersion de polymère éthylénique greffé en phase grasse liquide. Les particules sont généralement sphériques. Avant leur incorporation dans la composition de l'invention, les particules sont généralement dispersées dans un milieu gras liquide physiologiquement acceptable, telle que les huiles hydrocarbonées ou les huiles siliconées, qui peut être le même que la phase grasse liquide de la composition selon l'invention. Selon un mode de mise en œuvre, Ces dispersions sont généralement connues comme « NAD » (dispersions non aqueuses) de polymère, par opposition aux réseaux, qui sont des dispersions aqueuses de polymère. Ces dispersions peuvent être notamment sous la forme de nanoparticules de polymères en dispersion stable dans ladite phase grasse. Dans un mode de réalisation, les nanoparticules ont une taille comprise entre 5 nm et 600 nm. Cependant, il est possible d'obtenir des particules polymères d'une taille allant jusqu'à 1 µm.

25 L'un des avantages d'une telle dispersion de polymère est la possibilité de varier la température de transition vitreuse (Tg) du polymère ou du système de polymère (polymère plus additif du type plastifiant), et donc de passer d'un polymère dur à un polymère plus ou moins mou, rendant possible l'ajustement des propriétés mécaniques de la composition, selon l'application prévue et en particulier selon le film déposé.

30 Les polymères en dispersion pouvant être utilisés dans la composition de l'invention ont préférentiellement un poids moléculaire allant d'environ 2000 à 10 000 000, et une Tg allant de -100°C à 300°C, et mieux encore de -50°C à 50°C, et préférentiellement de -10°C à 35 100°C.

Il est possible d'utiliser des polymères filmogènes, ayant préférablement une faible Tg, inférieure ou égale à la température de la peau et notamment inférieure ou égale à 40°C. On obtient ainsi une dispersion, pouvant former un film lors de son application à un support.

5

On peut citer parmi les polymères filmogènes les homopolymères ou les copolymères acryliques ou vinyliques radicalaires, ayant préférablement une Tg inférieure ou égale à 40°C et notamment allant de -10°C à 30°C, utilisés seuls ou en mélange.

10 Par l'expression « polymère radicalaire », on entend un polymère obtenu par la polymérisation de monomères contenant une insaturation, notamment une insaturation éthylénique, chaque monomère étant capable d'une homopolymérisation (au contraire des polycondensats). Les polymères radicalaires peuvent notamment être des polymères ou des copolymères vinyliques, notamment des polymères acryliques.

15

Les polymères vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères éthyléniquement insaturés contenant au moins un groupement acide et/ou d'esters de ces monomères acides et/ou d'amides de ces acides.

20 Comme monomères portant un groupement acide, il est possible d'utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique ou l'acide itaconique. L'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique sont utilisés de préférence, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

25

Les esters de monomères acides sont choisis de manière avantageuse parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (également connus comme (méth)acrylates), par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'un alkyle en C₁-C₂₀ et préférablement en C₁-C₆, les (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'un aryle en C₆-C₁₀, et les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'un hydroxyalkyle en C₂-C₆. Les (méth)acrylates d'alkyle pouvant être cités comportent le (méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'isobutyle, de 2-éthylhexyle et de lauryle. Les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle pouvant être cités comportent le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle et le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle. Les (méth)acrylates d'aryle pouvant être cités comportent l'acrylate de benzyle ou de phényle.

35

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

5 Les polymères radicalaires qui sont de préférence utilisés sont les copolymères de l'acide (méth)acrylique et d'un (méth)acrylate d'alkyle, notamment d'un alkyle en C₁-C₄. Plus préférentiellement, on peut utiliser les acrylates de méthyle, éventuellement copolymérisés avec l'acide acrylique.

10 Les amides des monomères acides pouvant être cités comportent les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl(méth)acrylamides, en particulier d'un alkyle en C₂-C₁₂, tel que le N-éthylacrylamide, le N-t-butylacrylamide et le N-octylacrylamide, les N-dialkyl(C₁-C₄)(méth)acrylamides.

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

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

25 Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C₁-C₃₀, de préférence en C₁-C₂₀, des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C₆-C₁₀, des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C₂-C₆.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

25 De manière non limitative, les polymères en dispersion de l'invention peuvent être choisis parmi les polymères ou les copolymères suivants : les polyuréthanes, les polyuréthane-acryliques, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyesters, les polyesteramides, les polyesters à chaîne grasse, les alkydes ; les polymères ou les copolymères acryliques et/ou vinyliques ; les copolymères acrylique-silicone ; les polyacrylamides ; les polymères siliconés, par exemple les polyuréthanes siliconés ou les acryliques siliconés, et les polymères fluorés
30 et des mélanges de ceux-ci.

35 Le ou les polymère(s) en dispersion huileuse peut(peuvent) représenter (en matière sèche ou matière active) de 0,1% à 60% du poids de la composition, préférablement de 2% à 40% et mieux encore de 4% à 25%. Pour un stabilisant qui est solide à température ambiante, la quantité de matière sèche dans la dispersion représente la quantité totale de polymère et de stabilisant.

Les polymères liposolubles ou dispersibles dans la composition de l'invention peuvent également être utilisés en une quantité allant de 0,01% à 20% (en matière active) par rapport au poids total de la composition, tel que par exemple de 1% à 10%, le cas échéant.

5

III) Dispersions aqueuses de particules de polymères

Selon un autre mode de réalisation, le polymère filmogène peut être choisi parmi les dispersions aqueuses de particules polymères, dans le cas où la composition selon l'invention comprend une phase aqueuse.

10

La dispersion aqueuse comprenant un ou plusieurs polymères filmogènes peut être préparée par l'homme de l'art sur la base de ses connaissances générales, en particulier par une polymérisation en émulsion ou par une mise en dispersion du polymère précédemment formé.

15

Parmi les polymères filmogènes pouvant être utilisés dans la composition selon la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques du type polycondensat ou du type radical, les polymères d'origine naturelle, et des mélanges de ceux-ci.

20

Parmi les polycondensats, on peut également citer les polyuréthanes anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les polyuréthane-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée/polyuréthanes, et des mélanges de ceux-ci.

25

Les polyuréthanes peuvent être par exemple un copolymère de polyuréthane aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, de polyurée/polyuréthane ou de polyurée comprenant, seul ou en tant que mélange :

- au moins une séquence d'origine polyester linéaire ou ramifiée, aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou

30

- au moins une séquence d'origine polyéther aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou

- au moins une séquence siliconée, substituée ou non substituée, ramifiée ou non ramifiée, par exemple de polydiméthylsiloxane ou de polyméthylphénylsiloxane, et/ou

35

- au moins une séquence comprenant des groupements fluorés.

Les polyuréthanes tels que définis dans l'invention peuvent également être obtenus à partir de polyesters ramifiés ou non ramifiés ou à partir d'alkydes comprenant des hydrogènes mobiles qui sont modifiés au moyen d'une polyaddition avec un diisocyanate et un composé co-réactif bifonctionnel organique (par exemple dihydro, diamino ou hydroxy-amino), comprenant en outre soit un groupement carboxylate ou acide carboxylique, soit un groupement sulfonate ou acide sulfonique, voire un groupement amine tertiaire neutralisable ou un groupement ammonium quaternaire.

10

On peut également citer les polyesters, les polyesteramides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides et les résines d'époxyester.

Les polyesters peuvent être obtenus de manière connue au moyen de la polycondensation de diacides aliphatiques ou aromatiques avec des diols aliphatiques ou aromatiques ou avec des polyols. L'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique ou l'acide sébacique peuvent être utilisés comme diacides aliphatiques. L'acide téréphtalique ou l'acide isophtalique, voire un dérivé tel que l'anhydride phtalique, peuvent être utilisés comme diacides aromatiques. L'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le néopentyl glycol, le cyclohexanediméthanol et le 4,4-N-(1-méthylpropylidène)bisphénol, peuvent être utilisés comme diols aliphatiques. Le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol et le triméthylolpropane peuvent être utilisés comme polyols.

Les polyesteramides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, au moyen de la polycondensation de diacides avec des diamines ou des aminoalcools. L'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, et la méta- ou para-phénylènediamine peuvent être utilisées comme diamine. La monoéthanolamine peut être utilisée comme aminoalcool.

30

Comme monomère portant un groupement anionique pouvant être utilisé pendant la polycondensation, on peut citer par exemple, l'acide diméthylolpropionique, l'acide trimellitique ou un dérivé tel que l'anhydride trimellitique, le sel de sodium de l'acide 3-sulfopentanediol et le sel de sodium de l'acide 5-sulfo-1,3-benzènedicarboxylique. Les polyesters ayant une chaîne grasse peuvent être obtenus par l'intermédiaire de l'utilisation de diols ayant une chaîne grasse lors de la polycondensation. Les résines

35

d'époxyester peuvent être obtenues par la polycondensation d'acides gras avec un condensat au niveau des extrémités α,ω -diépoxy.

- Les polymères radicalaires peuvent être en particulier les polymères ou les copolymères acryliques et/ou vinyliques. Les polymères à radical anionique sont préférés. Comme monomère portant un groupement anionique pouvant être utilisé lors de la polymérisation radicalaire, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique et l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique.
- 10 Les polymères acryliques peuvent résulter de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters et/ou les amides de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique. Comme exemples de monomères du type ester, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle et le méthacrylate de lauryle. Comme exemples de monomères du type amide, on peut citer le N-t-butylacrylamide et le N-t-octylacrylamide.

- On utilise de préférence les polymères acryliques obtenus par la copolymérisation de monomères à insaturation éthylénique contenant des groupements hydrophiles, préférablement de nature non ionique, tels que l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

- Les polymères vinyliques peuvent résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques, le styrène ou le butadiène. Comme exemples d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butylbenzoate de vinyle.

- On peut également utiliser des copolymères d'acrylique/silicone, voire des copolymères de nitrocellulose/ acrylique.

30

- On peut également citer les polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires, à l'intérieur et/ou partiellement à la surface de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi parmi le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyurées, les polyesters, les polyesteramides et/ou les alkydes. Ces polymères sont généralement appelés « polymères hybrides ».

35

Lorsqu'une dispersion aqueuse de particules polymères est utilisée, la teneur en matière sèche de ladite dispersion aqueuse peut être de l'ordre de 3 à 60% en poids, et préférablement de 10 à 50%.

- 5 La taille des particules polymères en dispersion aqueuse peut être comprise entre 10 et 500 nm, et elle est préférablement comprise entre 20 et 150 nm, permettant l'obtention d'un film ayant un brillant notable. Cependant, on peut utiliser des tailles de particules allant jusqu'à un micron.
- 10 Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations « Neocryl XK-90[®] », « Neocryl A-1070[®] », « Neocryl A-1090[®] », « Neocryl BT-62[®] », « Neocryl A-1079[®] » et « Neocryl A-523[®] » par la société AVECIA-NEORESINS, « Dow Latex 432[®] » par la société DOW CHEMICAL, « Daitosol 5000 AD[®] » ou « Daitosol 5000 SJ » par la société DAITO KASEY
- 15 KOGYO; « Syntran 5760 » par la société Interpolymer ou encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations « Neorez R-981[®] » et « Neorez R-974[®] » par la société AVECIA-NEORESINS, les « Avalure UR-405[®] », « Avalure UR-410[®] », « Avalure UR-425[®] », « Avalure UR-450[®] », « Sancure 875[®] », « Sancure 861[®] », « Sancure 878[®] » et « Sancure 2060[®] » par la société GOODRICH,
- 20 « Impranil 85[®] » par la société BAYER, « Aquamere H-1511[®] » par la société HYDROMER ; les sulfopolyesters vendus sous le nom de marque « Eastman AQ[®] » par la société EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, les dispersions vinyliques comme le « Mexomère PAM », les dispersions aqueuses de polyvinyl acétate comme le « Vinybran[®] » de la société Nisshin Chemical ou celles commercialisées par la société
- 25 UNION CARBIDE, les dispersions aqueuses de terpolymère vinyl pyrrolidone, diméthylaminopropyl méthacrylamide et chlorure de lauryldiméthylpropylmethacrylamidoammonium telles que le Styleze W-d'ISP, les dispersion aqueuse de polymère hybrides polyuréthane/polyacryliques telles que celles commercialisées sous les références « Hybridur[®] » par la société AIR PRODUCTS ou
- 30 « Duromer[®] » de NATIONAL STARCH, les dispersions type core/shell : par exemple celles commercialisées par la société ATOFINA sous la référence Kynar (core : fluoré - shell : acrylique) ou encore ceux décrits dans le document US 5 188 899 (core : silice - shell : silicone) et leurs mélanges.

35 **IV) Polymères hydrosolubles**

Dans le cas où la composition comprend une phase aqueuse, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble. Le polymère hydrosoluble est donc solubilisé dans la phase aqueuse de la composition.

5 Parmi les polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer les polymères cationiques suivants :

(1) les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ; les copolymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis parmi la famille des
10 acrylamides, des méthacrylamides, des diacétoneacrylamides, des acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs, des acides acrylique ou méthacrylique ou des esters de ceux-ci, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.

Ainsi, parmi ces copolymères de la famille (1), on peut citer :

15 - les copolymères d'acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisés par le sulfate de diméthyle, ou par un halogénure de diméthyle tel que celui commercialisé sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,

- le copolymère d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrit, par exemple, dans la demande de brevet EP-A-
20 0 809 76 et commercialisé sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,

- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium commercialisé sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,

25 - les copolymères de vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle, quaternisés ou non quaternisés, tels que les produits commercialisés sous la dénomination « GAFQUAT » par la société ISP, tels que par exemple « GAFQUAT 734 » ou « GAFQUAT 755 », ou bien les produits désignés par « COPOLYMER 845, 958 et 937 ». Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets
30 français 2 077 143 et 2 393 573,

- les terpolymères de méthacrylate de diméthylaminoéthyle/vinylcaprolactame/vinylpyrrolidone tels que le produit commercialisé sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP, et

- le copolymère de vinylpyrrolidone/diméthylaminopropylméthacrylamide
35 quaternisé tel que le produit commercialisé sous la dénomination « GAFQUAT HS 100 » par la société ISP.

(2) les polysaccharides quaternisés décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et US 4 031 307, tels que les gommes de guar contenant des groupements trialkylammonium cationiques. De tels produits sont commercialisés en particulier sous les dénominations commerciales JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15 et
5 JAGUAR C 17 par la société MEYHALL.

(3) les copolymères de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole quaternaires ;

(4) les chitosanes ou les sels de ceux-ci ;

(5) les dérivés de cellulose cationiques, tels que les copolymères de
10 cellulose ou de dérivés de cellulose greffés par un monomère hydrosoluble comprenant un ammonium quaternaire et décrits en particulier dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl, hydroxyéthyl ou hydroxypropyl celluloses greffées en particulier par un sel de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, de méthacrylamidopropyltriméthylammonium ou de diméthylallylammonium. Les
15 produits commercialisés correspondant à cette définition sont plus particulièrement les produits commercialisés sous la dénomination « CELQUAT L 200 » et « CELQUAT H 100 » par la National Starch Company.

Parmi les polymères hydrosolubles filmogènes, on peut citer les polymères amphotères
20 suivants :

(1) les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloroacrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué
25 contenant au moins un atome de base tel que plus particulièrement un méthacrylate et acrylate de dialkylaminoalkyle, et un dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537.

(2) les polymères comprenant des motifs dérivant :

a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les
30 méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,

b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et

c) d'au moins un comonomère basique tel que les esters, ayant des substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire, d'acides acrylique et
35 méthacrylique, et le produit de la quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle par du sulfate de diméthyle ou de diéthyle.

(3) les alkoylpolyaminoamides réticulés dérivés totalement ou en partie de polyaminoamides.

(4) les polymères comprenant des motifs zwitterioniques.

(5) le polymère dérivé du chitosane.

5 (6) les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane, tels que le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane commercialisé sous la dénomination « EVALSAN » par la société JAN DEKKER.

10 (7) les copolymères du (C₁-C₅)alkylvinyléther/ anhydride maléique partiellement modifié par une semi-amidification par une N,N-dialkylaminoalkylamine, telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par une semi-estérification par une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

15 Les polymères filmogènes hydrosolubles sont préférablement choisis parmi le groupe constitué par :

- les protéines telles que les protéines d'origine végétale, telles que les protéines de blé ou de soja ; les protéines d'origine animale, telles que la kératine, par exemple les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;
- 20 - les polymères anioniques, cationiques, amphotères ou non ioniques de la chitine ou du chitosane ;
- les polymères cellulosiques, tels que l'hydroxyéthyl cellulose, l'hydroxypropyl cellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthyl cellulose, la carboxyméthyl cellulose, et les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- 25 - les polymères ou copolymères acryliques tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, tels que les polyvinylpyrrolidones, les copolymères du méthylvinyléther et de l'anhydride maléique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de la vinylpyrrolidone et de l'acétate de vinyle ;
- 30 - les copolymères de la vinylpyrrolidone et du caprolactame ; les alcools polyvinyliques ;
- les polymères éventuellement modifiés d'origine naturelle, tels que :
 - . la gomme arabique, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
 - . les alginates et les carraghénanes ;
 - 35 . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
 - . la gomme laque, la gomme sandaraque, les dammars, l'élémiis, les copals ;
 - . l'acide désoxyribonucléique ;

. les mucopolysaccharides, tels que l'acide hyaluronique, le sulfate de chondroïtine, et des mélanges de ceux-ci.

Ces polymères seront utilisés en particulier si l'on désire une élimination plus ou moins appréciable du film par de l'eau.

Afin d'améliorer la nature filmogène d'un polymère huileux ou aqueux, il est possible d'ajouter au système polymère un agent de coalescence qui sera choisi parmi les agents de coalescence connus.

10

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère filmogène peut être choisi parmi les polymères ayant un squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane. Ces polymères peuvent être liposolubles, lipodispersibles, hydrosolubles ou dispersibles en milieu aqueux, le cas échéant.

15

Les polymères ayant un squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane sont constitués d'une chaîne organique principale formée de monomères organiques ne comprenant pas la silicone, sur laquelle on greffe, au sein de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement sur au moins l'une des extrémités de celle-ci, au moins un macromère de polysiloxane.

20

Dans ce qui suit, on doit comprendre que l'expression « macromère de polysiloxane » désigne, ainsi qu'il est généralement accepté, tout monomère contenant une chaîne polymère du type polysiloxane dans sa structure.

25

Les monomères organiques non siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé peuvent être choisis parmi les monomères à insaturation éthylénique pouvant être polymérisés par la méthode radicalaire, les monomères polymérisables par polycondensation tels que ceux formant les polyamides, les polyesters, les polyuréthanes, les monomères à cycle ouvrant tels que ceux du type oxazoline ou caprolactone.

30

Les polymères ayant un squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane selon la présente invention peuvent être obtenus conformément à toute méthode connue de l'homme de l'art, en particulier par la réaction entre (i) un macromère de polysiloxane de départ correctement fonctionnalisé sur la chaîne de polysiloxane et (ii) un ou plusieurs composés organiques non siliconés, eux même correctement fonctionnalisés par une fonction qui est capable de réagir avec le

35

groupement ou les groupements fonctionnel(s) porté(s) par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction radicalaire entre un groupement vinyle porté à l'une des extrémités de la silicone avec une double liaison d'un monomère à insaturation éthylénique de la chaîne principale.

5

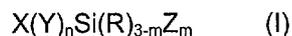
Les polymères ayant un squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane selon l'invention sont choisis de préférence parmi ceux décrits dans les brevets US 4 693 935, US 4 728 571 et US 4 972 037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578. Il concerne des copolymères obtenus par la polymérisation radicalaire à partir de monomères à insaturation éthylénique et de monomères ayant un groupement terminal vinyle, ou bien des copolymères obtenus par la réaction d'une polyoléfine contenant des groupements fonctionnalisés et un macromère de polysiloxane ayant une fonction terminale réactive avec lesdits groupements fonctionnalisés.

15

Une famille particulière de polymères siliconés greffés convenables pour la mise en œuvre de la présente invention est constituée par les polymères siliconés greffés contenant :

- a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère lipophile (A) de faible polarité lipophile à insaturation éthylénique, polymérisable par la méthode radicalaire ;
- b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère polaire hydrophile (B) à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le monomère ou les monomères du type (A) ;
- c) de 0,01 à 50% en poids d'au moins un macromère de polysiloxane (C) de

25 formule générale :



dans laquelle :

X désigne un groupement vinyle copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;

Y désigne un groupement ayant une liaison divalente ;

30 R désigne hydrogène, alkyle ou alkoxy en C₁-C₆, aryle en C₆-C₁₂ ;

Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;

n vaut 0 ou 1 et m est un nombre entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

35

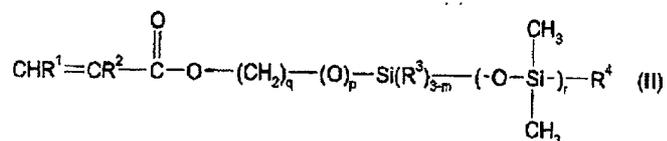
Ces polymères ont un poids moléculaire moyen en nombre allant de 10 000 à 2 000 000, et préférablement une température de transition vitreuse T_g ou une température de fusion cristalline T_m d'au moins -20°C .

- 5 Comme exemples de monomères lipophiles (A), on peut citer les esters d'alcool en C_1 - C_{18} et de l'acide acrylique ou méthacrylique ; les esters d'alcool en C_{12} - C_{30} et de l'acide méthacrylique, le styrène ; les macromères de polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertio-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; le cyclohexadiène [sic] ; l'éthylène ; le propylène ; le vinyltoluène, les esters
- 10 de l'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydroperfluoroalcanols ou d'homologues de ceux-ci ; les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique et d'omega-hydrofluoroalcanols ; les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfonamidoalcools ; les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylalcools ; les esters de l'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcool-
- 15 fluoroéthers ; ou des mélanges de ceux-ci. Les monomères (A) préférés sont choisis au sein du groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de 2-(N-méthylperfluorooctanesulfonamido)éthyle, l'acrylate de 2-(N-butylperfluorooctanesulfonamido)éthyle, ou des mélanges de ceux-ci.
- 20

- Comme exemples de monomères (B) polaires, on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)acrylamide, le N-t-
- 25 butylacrylamide, l'acide maléique, l'anhydride maléique et les hemi-esters de ceux-ci, les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers vinyliques, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques et hétérocycliques, le sulfonate de styrène, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinylcaprolactame ou des mélanges de ceux-ci. Les monomères (B)
- 30 sont choisis de préférence au sein du groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone, et des mélanges de ceux-ci.

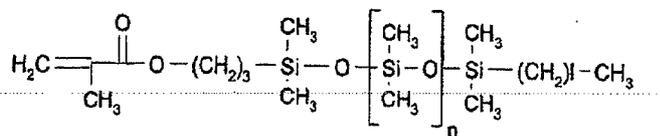
- On cite notamment le produit KP 561 ou le KP 562 commercialisé par Shin Etsu tel que
- 35 le monomère (A) et choisi parmi les esters d'alcool en C_{18} - C_{22} et de l'acide méthacrylique.

Les macromères de polysiloxane (C) de formule (I) sont choisis de préférence parmi ceux correspondant à la formule générale (II) suivante :



dans laquelle :

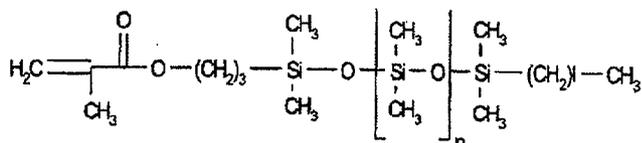
- 5 R¹ est hydrogène ou -COOH (préférentiellement hydrogène) ;
 R² est hydrogène, méthyle ou -CH₂COOH (préférentiellement méthyle) ;
 R³ est alkyle, alkoxy ou alkylamino en C₁-C₆, aryle en C₆-C₁₂ ou hydroxyle (préférentiellement méthyle) ;
 R⁴ est alkyle, alkoxy ou alkylamino en C₁-C₆, aryle en C₆-C₁₂ ou hydroxyle (préférentiellement méthyle) ;
 10 q est un nombre entier allant de 2 à 6 (préférentiellement 3) ;
 p vaut 0 ou 1 ;
 r est un nombre entier allant de 5 à 700 ;
 m est un nombre entier allant de 1 à 3 (préférentiellement 1).
- 15 On utilise de préférence les macromères de polysiloxane de formule :



n étant un nombre allant de 5 à 700 et l étant un nombre entier compris entre 0 et 3.

Un mode de réalisation de l'invention consiste en l'utilisation d'un copolymère capable d'être obtenu par une polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

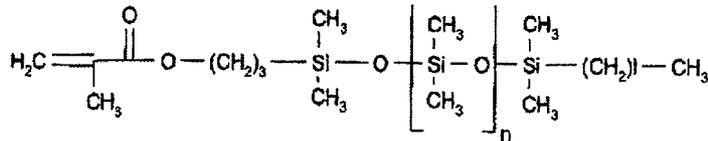
- 20 a) 60% en poids d'acrylate de tertio-butyle ;
 b) 20% en poids d'acide acrylique ;
 c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



- 25 n étant un nombre allant de 5 à 700 et l étant un nombre entier compris entre 0 et 3, les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

Un autre mode de réalisation particulier de l'invention consiste en l'utilisation d'un copolymère capable d'être obtenu par une polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

- a) 80% en poids d'acrylate de tertio-butyle ;
 b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



- n étant un nombre allant de 5 à 700 et l étant un nombre entier compris entre 0 et 3, les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

Une autre famille particulière de polymères siliconés greffés ayant un squelette organique non siliconé convenable pour une mise en œuvre de la présente invention est constituée par les copolymères siliconés greffés capables d'être obtenus par l'extrusion réactive d'un macromère de polysiloxane à fonction terminale réactive sur un polymère du type polyoléfine comprenant des groupements réactifs capables de réagir avec la fonction terminale du macromère de polysiloxane pour former une liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine. Ces polymères, ainsi que leur procédé de préparation, sont décrits dans la demande de brevet WO 95/00578.

Les polyoléfines réactives sont choisies de préférence parmi les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène, tels que le propylène, le styrène, l'alkylstyrène, le butylène, le butadiène, les (méth)acrylates, les esters vinyliques ou équivalents, comprenant des fonctions réactives capables de réagir avec la fonction terminale du macromère de polysiloxane. Ils sont choisis plus particulièrement parmi les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et les monomères choisis parmi ceux comprenant une fonction carboxylique tels que l'acide (méth)acrylique ; ceux comprenant une fonction anhydride d'acide tels que l'anhydride de l'acide maléique ; ceux comprenant une fonction chlorure d'acide tels que le chlorure de l'acide (méth)acrylique ; ceux comprenant une fonction ester tels que les esters de l'acide (méth)acrylique ; et ceux comportant une fonction isocyanate.

Les macromères siliconés sont choisis de préférence parmi les polysiloxanes comprenant un groupement fonctionnalisé, à l'extrémité de la chaîne de polysiloxane ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisis au sein du groupe constitué par les alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires, et tout particulièrement parmi ceux correspondant à la formule générale :



dans laquelle T est choisi parmi le groupe constitué par NH₂, NHRN, une fonction époxy, OH, SH ; R⁵, R⁶, R⁷ et RN, indépendamment, désignent alkyle en C₁-C₆, phényle, benzyle ou alkylphényle en C₆-C₁₂, hydrogène ; s est un nombre allant de 2 à 00 [sic], t est un nombre allant de 0 à 1000 et y est un nombre allant de 1 à 3. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre allant préférentiellement de 5000 à 300 000, plus préférentiellement de 8000 à 200 000, et plus particulièrement de 9000 à 40 000.

Selon un mode de réalisation préféré, le polymère filmogène peut être acheté auprès de la Minnesota Mining and Manufacturing Company sous les dénominations commerciales de polymères « Silicone Plus ». Par exemple, le poly(méthacrylate d'isobutyle-co-FOSEA de méthyle)-g-poly(diméthylsiloxane) est commercialisé sous la dénomination commerciale SA 70-5 IBMMF.

Selon une autre forme préférée de l'invention, le polymère filmogène est choisi parmi les polymères siliconés greffés par des monomères organiques non siliconés. Ces polymères peuvent être liposolubles, lipodispersables, hydrosolubles ou dispersables en milieu aqueux, le cas échéant.

Ledit polymère ou lesdits polymères siliconé(s) greffé(s) ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés contenant une chaîne principale de silicone (ou de polysiloxane (/SiO-)_n) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comprenant pas de silicone.

Les polymères ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés selon l'invention peuvent être des produits commerciaux existants ou bien ils peuvent être obtenus par tout moyen connu de l'homme de l'art, en particulier par une réaction entre (i) une silicone de départ correctement fonctionnalisée sur un ou plusieurs de ces atomes de silicium et (ii) un composé organique non siliconé lui-même correctement fonctionnalisé par une fonction qui est capable de réagir avec le groupement ou les groupements fonctionnel(s) porté(s) par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction d'hydrosilylation entre des groupements /Si-H et des groupements vinyliques CH₂=CH-, voire la réaction entre des groupements thio-fonctionnels -SH avec ces mêmes groupements vinyle.

Des exemples de polymères ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés convenables pour une mise en œuvre de la présente invention, ainsi que leur méthode spécifique de préparation, sont décrits en particulier dans les demandes de brevet EP-A-0 582 152, WO 93/23009 et WO 95/03776, dont les enseignements sont totalement inclus dans la présente description à titre de références non limitatives.

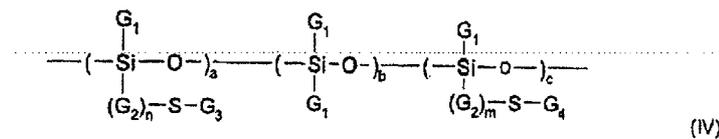
Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de la présente invention, le polymère siliconé, ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés, mis en œuvre, est constitué du résultat d'une copolymérisation radicalaire entre, d'une part, au moins un monomère organique anionique non siliconé à insaturation éthylénique et/ou un monomère organique hydrophobe non siliconé à insaturation éthylénique et, d'autre part, une silicone présentant dans sa chaîne au moins un groupement fonctionnel, et préférablement plusieurs, capable de réagir avec lesdites insaturations éthyléniques desdits monomères non siliconés en formant une liaison covalente, en particulier des groupements thio-fonctionnels.

Selon la présente invention, lesdits monomères anioniques à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou comme mélanges, parmi les acides carboxyliques insaturés, linéaires ou ramifiés, éventuellement neutralisés partiellement ou totalement sous forme d'un sel, ce ou ces acide(s) carboxylique(s) insaturé(s) pouvant être plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique et l'acide crotonique. Les sels convenables sont en particulier les sels alcalins, alcalino-terreux et d'ammonium. On notera que, de même, dans le polymère siliconé greffé final, le groupement organique de nature anionique qui est constitué du résultat de l'(homo)polymérisation radicalaire d'au moins un monomère anionique du type acide carboxylique insaturé peut être, après réaction, post-neutralisé par une base (soude, ammoniaque, etc.) pour l'amener sous la forme d'un sel.

Selon la présente invention, les monomères hydrophobes à insaturation éthylénique sont de préférence choisis, seuls ou comme mélange, parmi les esters de l'acide acrylique d'alcanols et/ou les esters de l'acide méthacrylique d'alcanols. Les alcanols sont de préférence en C₁-C₃₀ et plus particulièrement en C₁-C₂₂. Les monomères préférés sont choisis parmi le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isononyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le

(méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle et le (méth)acrylate de stéaryle, ou des mélanges de ceux-ci.

5 Une famille de polymères siliconés ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés, convenant particulièrement bien à la mise en œuvre de la présente invention, est constituée par les polymères siliconés comprenant dans leur structure le motif de formule IV ci-dessous :



10 dans laquelle les radicaux G_1 , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{10} , voire un radical phényle ; les radicaux G_2 , identiques ou différents, représentent représente [sic] un groupement alkylène en C_1 - C_{10} ; G_3 représente un reste polymère résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G_4 représente un reste polymère résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe [sic] à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 à 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c est un nombre entier allant de 0 à 50 ; à condition que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

20 Le motif de formule (IV) du texte ci-dessus possède de préférence au moins une, et encore plus préféablement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

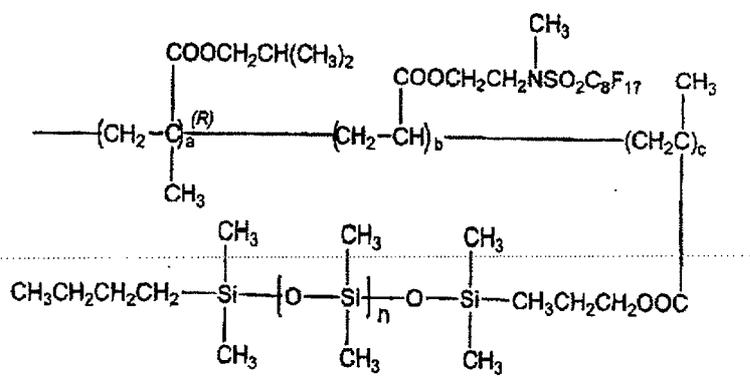
- les radicaux G_1 désignent un radical alkyle, préféablement un radical méthyle ;
- n ne vaut pas zéro, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1 - C_3 , préféablement un radical propylène ;
- 25 - G_3 représente un radical polymère résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, préféablement l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- G_4 représente un radical polymère résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle en C_1 - C_{10} , préféablement le
- 30 (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

Des exemples de polymères siliconés correspondant à la formule (IV) sont en particulier des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'une

liaison secondaire du type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle.

5 D'autres exemples de polymères siliconés correspondant à la formule (IV) sont en particulier des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'une liaison secondaire du type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

10 De tels polymères comportent les polymères comprenant au moins un groupement de formule :

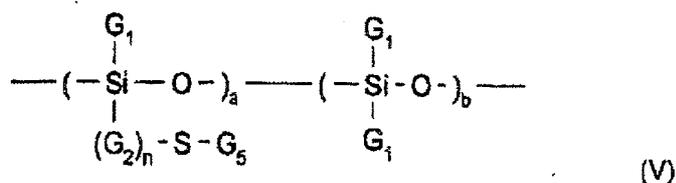


dans laquelle

15 a, b et c, pouvant être identiques ou différents, sont chacun un nombre allant de 1 à 100 000 ; et les groupements terminaux, pouvant être identiques ou différents, sont choisis chacun parmi les groupements alkyle linéaires en C₁-C₂₀, les groupements alkyle à chaîne ramifiée en C₃-C₂₀, les groupements aryle en C₃-C₂₀, les groupements alkoxy linéaires en C₁-C₂₀ et les groupements alkoxy ramifiés en C₃-C₂₀.

20 De tels polymères sont divulgués dans les brevets US n° 4 972 037, 5 061 481, 5 209 924, 5 849 275 et 6 033 650, et WO 93/23446 et WO 95/06078.

25 Une autre famille de polymères siliconés ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés, convenant particulièrement bien à la mise en œuvre de la présente invention, est constituée par les polymères siliconés comprenant dans leur structure le motif de formule (V) ci-dessous :



dans laquelle les radicaux G_1 et G_2 ont la même signification que ci-dessus; G_5 représente un reste polymère résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère d'au moins un monomère hydrophobe [sic] à insaturation éthylénique ou de la copolymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique et d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique; n est égal à 0 ou 1; a est un nombre entier allant de 0 à 50; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350; à condition que a soit différent de 0.

- 10 Le motif de formule (V) du texte ci-dessus possède de préférence au moins une, et encore plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :
- les radicaux G_1 désignent un radical alkyle, préférentiellement un radical méthyle ;
 - n ne vaut pas zéro, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1 - C_3 , préférentiellement un radical propylène.

La masse moléculaire en nombre des polymères siliconés ayant un squelette de polysiloxane greffé par des monomères organiques non siliconés de l'invention varie préférentiellement d'environ 10 000 à 1 000 000, et encore plus préférentiellement d'environ 10 000 à 100 000.

La composition peut contenir de 0,5 à 60% en poids, mieux de 1 à 40%, préférentiellement de 2 à 30% en poids de matière sèche d'agent filmogène par rapport au poids total de la composition.

- 25 Plus généralement, la quantité totale de polymère doit être en quantité suffisante pour former sur la peau et/ou les lèvres un film cohésif capable de suivre les mouvements de la peau et/ou des lèvres sans se décoller ou craquer.

Lorsque le polymère a une température de transition vitreuse trop élevée pour l'utilisation désirée, on peut y associer un plastifiant de façon à abaisser cette température du mélange utilisé. Le plastifiant peut être choisi parmi les plastifiants utilisés habituellement dans le domaine d'application, et notamment parmi les composés pouvant être des solvants pour le polymère.

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

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

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant miscible à l'eau) peut être présente, en une teneur allant de 0,1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 80 % en poids

- 15 La composition selon l'invention comprend un milieu cosmétiquement acceptable (tolérance, toxicologie et toucher acceptables).

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

Cire

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

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

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

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

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

- 10 Le protocole de mesure est le suivant :

Un échantillon de 15 mg de produit disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de 0 °C à 120 °C, à la vitesse de chauffe de 10 °C/ minute, puis est refroidi de 120 °C à 0 °C à une vitesse de refroidissement de 10 °C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de 0 °C à 120 °C à une
15 vitesse de chauffe de 5 °C/minute. Pendant la deuxième montée en température, on mesure la variation de la différence de puissance absorbée par le creuset vide et par le creuset contenant l'échantillon de produit en fonction de la température. Le point de fusion du composé est la valeur de la température correspondant au sommet du pic de la courbe représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la
20 température.

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

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

déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm.

Le protocole de mesure est le suivant :

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

10

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

On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32.

Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de jojoba isomérisée telle que l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans fabriquée ou commercialisée par la société Desert Whale sous la référence commerciale ISO-JOJOBA-50®, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination « HEST 2T-4S » par la société HETERENE, le tétrabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendue sous la dénomination HEST 2T-4B par la société HETERENE.

On peut encore citer les cires de silicone comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone, les cires fluorées.

On peut également utiliser la cire obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique vendue sous la dénomination « PHYTOWAX Olive 18 L 57 » ou bien encore les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique vendus sous la dénomination « PHYTOWAX ricin 16L64 et 5 22L73 », par la société SOPHIM. De telles cires sont décrites dans la demande FR-A-2792190.

Selon un mode de réalisation particulier, les compositions selon l'invention peuvent comprendre au moins une cire dite cire collante c'est-à-dire possédant un collant 10 supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa.

L'utilisation d'une cire collante peut notamment permettre l'obtention d'une composition cosmétique qui s'applique facilement sur les fibres kératiniques, ayant une bonne accroche sur les fibres kératiniques et qui conduit à la formation d'un maquillage lisse, homogène et épaississant.

15 La cire collante utilisée peut posséder notamment un collant allant de 0,7 N.s à 30 N.s, en particulier supérieur ou égal à 1 N.s, notamment allant de 1 N.s à 20 N.s, en particulier supérieur ou égal à 2 N.s, notamment allant de 2 N.s à 10 N.s, et en particulier allant de 2 N.s à 5 N.s.

Le collant de la cire est déterminé par la mesure de l'évolution de la force (force de 20 compression ou force d'étirement) en fonction du temps, à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination « TA-TX2i® » par la société RHEO, équipé d'un mobile en polymère acrylique en forme de cône formant un angle de 45°.

Le protocole de mesure est le suivant :

La cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire 25 + 10 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 25 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures de telle sorte que la surface de la cire soit plane et lisse, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure du collant.

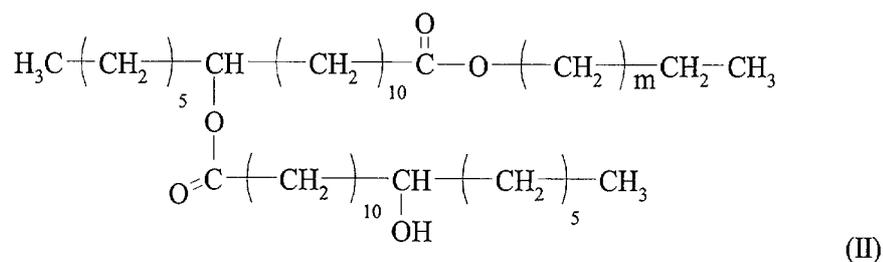
Le mobile du texturomètre est déplacé à la vitesse de 0,5 mm/s, puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 2 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 2 mm, le mobile est maintenu fixe pendant 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,5 mm/s.

- 5 Pendant le temps de relaxation, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis, lors du retrait du mobile, la force (force d'étirement) devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. Le collant correspond à l'intégrale de la courbe de la force en fonction du temps pour la partie de la courbe correspondant aux valeurs négatives de la force (force d'étirement). La valeur du collant est exprimée en N.s.
- 10 La cire collante pouvant être utilisée a généralement une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa, en particulier allant de 0,01 MPa à 3,5 MPa, notamment allant de 0,05 MPa à 3 MPa, voire encore allant de 0,1 MPa à 2,5 MPa.

La dureté est mesurée selon le protocole décrit précédemment.

Comme cire collante, on peut utiliser un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀

- 15 (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), seul ou en mélange, en particulier un 12-(12'-hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C₂₀-C₄₀, de formule (II) :



dans laquelle m est un entier allant de 18 à 38, ou un mélange de composés de formule (II).

- 20 Une telle cire est notamment vendue sous les dénominations « Kester Wax K 82 P[®] » et « Kester Wax K 80 P[®] » par la société KOSTER KEUNEN.

Les cires citées ci-dessus présentent généralement un point de fusion commençante inférieur à 45 °C.

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

5

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

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

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

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

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

25

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

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

La dureté est mesurée selon une méthode de pénétration d'une sonde dans un échantillon de composé et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple le

- 5 TA-XT2i de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en inox de 2 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon à une pré-vitesse de 1mm/s puis à une vitesse de mesure de 0,1 mm/s, la profondeur de pénétration étant de 0,3 mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum.
- 10 La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 23°C représente de préférence 9 à 97% en poids du composé. Cette fraction liquide à 23°C représente de préférence entre 15 et 85%, de préférence encore entre 40 et 85% en poids. La fraction liquide en poids du composé pâteux à 23°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 23°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux.
- 15 L'enthalpie de fusion du composé pâteux est l'enthalpie consommée par le composé pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le composé pâteux est dit à l'état solide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme solide cristalline. Le composé pâteux est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide.
- L'enthalpie de fusion du composé pâteux est égale à l'aire sous la courbe du
- 20 thermogramme obtenu à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D. S. C), tel que le calorimètre vendu sous la dénomination MDSC 2920 par la société TA instrument, avec une montée en température de 5 ou 10°C par minute, selon la norme ISO 11357-3:1999. L'enthalpie de fusion du composé pâteux est la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le composé de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.
- 25 L'enthalpie de fusion consommée à 23°C est la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon pour passer de l'état solide à l'état qu'il présente à 23°C constitué d'une fraction liquide et d'une fraction solide.

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

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

10

Les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition, mieux de 1 à 40 % et encore mieux de 5 à 30% en poids.

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

25

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

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

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, 5 parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & 10 C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

On peut également citer les pigments à effet tels les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique, 15 le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphtalate, les céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.

20 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de 25 bismuth. . On peut également utiliser les pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

En particulier, il a été constaté que l'utilisation de la dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé non siliconé dans une phase grasse liquide, telle que décrite précédemment, dans une composition cosmétique comprenant des matières colorantes pulvérulentes, en particulier des pigments, permet une bonne dispersion desdits pigments
5 (sans sédimentation) et donc une bonne stabilité et une bonne homogénéité de la couleur dans le temps de la composition selon l'invention.

C'est pourquoi un objet de la présente invention est une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une dispersion de particules
10 d'un polymère éthylénique greffé non siliconé dans une phase grasse liquide, au moins un autre agent filmogène et une matière colorante pulvérulente, notamment sous forme de pigments.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C
15 Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C orange 5, le jaune quinoléine, le rocou. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène, le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la
20 xanthophylle.

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

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-
5 alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques expansées telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par
10 exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple
15 le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-
20 éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les fibres, les agents anti-chutes des cheveux, les agents de soin du cil, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

25 Par "fibre", il faut comprendre un objet de longueur L et de diamètre D tel que L soit très supérieur à D, D étant le diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la section de la fibre. En

particulier, le rapport L/D (ou facteur de forme) est choisi dans la gamme allant de 3,5 à 2500, de préférence de 5 à 500, et mieux de 5 à 150.

En particulier, les fibres ont une longueur allant de 1 µm à 10 mm, de préférence de 0,1 mm à 5 mm et mieux de 0,3 mm à 3mm .

- 5 Les fibres utilisables dans la composition de l'invention peuvent être choisies parmi les fibres rigides ou non rigides, elles peuvent être d'origine synthétique ou naturelle, minérale ou organique.

A titre de fibres utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les fibres non rigides telles que les fibres de polyamide (Nylon[®]) ou les fibres rigides telles que les
10 fibres de polyimide-amide comme celles vendues sous les dénominations "KERMEL", "KERMEL TECH" par la société RHODIA ou de poly-(p-phénylène-téréphtalamide) (ou d'aramide) notamment vendues sous la dénomination Kevlar[®] par la société DUPONT DE NEMOURS.

- 15 Les fibres peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 à 10% en poids, mieux de 0,5 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

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

Comme gélifiant lipophile minéral, on peut citer les argiles éventuellement modifiées comme les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C₁₀ à C₂₂, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium telle que,
25 par exemple, celle commercialisée sous la dénomination de « Bentone 38V[®] » par la société ELEMENTIS.

On peut également citer la silice pyrogénée éventuellement traitée hydrophobe en surface dont la taille des particules est inférieure à 1 µm. Il est en effet possible de modifier

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

- 5 - des groupements triméthylsiloxyle, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylsilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées « Silica silylate » selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références « Aerosil R812[®] » par la société DEGUSSA, « CAB-O-SIL TS-530[®] » par la société CABOT,
- 10 - des groupements diméthylsilyloxyle ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées « Silica diméthyl silylate » selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références « Aerosil R972[®] », et « Aerosil R974[®] » par la société DEGUSSA, « CAB-O-SIL TS-610[®] » et « CAB-O-SIL TS-720[®] » par la société CABOT.
- 15

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

- 20 Les gélifiants lipophiles organiques polymériques sont par exemple les organopolysiloxanes élastomériques partiellement ou totalement réticulés, de structure tridimensionnelle, comme ceux commercialisés sous les dénominations de « KSG6[®] », « KSG16[®] » et de « KSG18[®] » par la société SHIN-ETSU, de « Trefil E-505C[®] » et « Trefil E-506C[®] » par la société DOW-CORNING, de « Gransil SR-CYC[®] », « SR DMF10[®] »,
- 25 « SR-DC556[®] », « SR 5CYC gel[®] », « SR DMF 10 gel[®] » et de « SR DC 556 gel[®] » par la société GRANT INDUSTRIES, de « SF 1204[®] » et de « JK 113[®] » par la société GENERAL ELECTRIC ; les polycondensats de type polyamide résultant de la

condensation entre (α) au moins un acide choisi parmi les acides dicarboxyliques comprenant au moins 32 atomes de carbone tels que les acides gras dimères et (β) un alkylène diamine et en particulier l'éthylène diamine, dans lequel le polymère polyamide comprend au moins un groupe acide carboxylique terminal estérifié ou amidifié avec au moins un mono alcool ou une mono amine comprenant de 12 à 30 atomes de carbone linéaires et saturés, et en particulier, les copolymères d'éthylène diamine/dilinoate de stéaryle tel que celui commercialisé sous la dénomination "Uniclear 100 VG[®]" par la société ARIZONA CHEMICAL ; l'éthylcellulose comme celle vendue sous la dénomination d'« Ethocel[®] » par la société DOW CHEMICAL ; les galactommananes comportant de un à six, et en particulier de deux à quatre, groupes hydroxyle par ose, substitués par une chaîne alkyle saturée ou non, comme la gomme de guar alkylée par des chaînes alkyle en C₁ à C₆, et en particulier en C₁ à C₃ et leurs mélanges.

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

Les gélifiants lipophiles peuvent être présents dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,05 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 à 20% et mieux de 1 à 15% en poids.

Comme gélifiant hydrophile ou hydrosolubles, on peut citer :

- les homo- ou copolymères d'acides acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et leurs esters et en particulier les produits vendus sous les dénominations « VERSICOL F » ou « VERSICOL K » par la société ALLIED COLLOID,

« UTRAHOLD 8 » par la société CIBA-GEIGY, les acides polyacryliques de type SYNTHALEN K,

- les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations « RETEN » par la société HERCULES, le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination « DARVAN N°7 » par la société VANDERBILT, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques vendus sous la dénomination « HYDAGEN F » par la société HENKEL,

- les copolymères acide polyacryliques/acrylates d'alkyle de type PEMULEN,
- 10 - l'AMPS (Acide polyacrylamidométhyl propane sulfonique neutralisé partiellement à l'ammoniaque et hautement réticulé) commercialisé par la société CLARIANT,
- les copolymères AMPS/acrylamide de type SEPIGEL ou SIMULGEL commercialisés par la société SEPPIC, et
- 15 - les copolymères AMPS/méthacrylates d'alkyle polyoxyéthylénés (réticulés ou non) et leurs mélanges.

Comme autres exemples de polymères gélifiants hydrosolubles, on peut citer les polymères associatifs et en particulier :

- 20 - les polymères associatifs non-ioniques, qui sont choisis de préférence parmi :
- (1) les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ;
- on peut citer à titre d'exemple :
- les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins
- 25 une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle, ou leurs mélanges, et dans lesquels les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂, comme le produit NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C₁₆) vendu par la société AQUALON, ou le produit BERMOCOLL EHM 100 vendu par la société BEROL NOBEL,

- celles modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol, tel que le produit AMERCELL POLYMER HM-1500 (polyéthylène glycol (15) éther de nonyl phénol) vendu par la société AMERCHOL.

5 (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tel que le produit ESAFLOR HM 22 (chaîne alkyle en C₂₂) vendu par la société LAMBERTI, les produits RE210-18 (chaîne alkyle en C₁₄) et RE205-1 (chaîne alkyle en C₂₀) vendus par la société RHONE POULENC.

10 (3) les polyuréthanes polyéthers comportant dans leur chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques. On peut citer notamment le polymère C₁₆-OE₁₂₀-C₁₆ de la société SERVO DELDEN
15 (commercialisé sous le nom SER AD FX1100, molécule à fonction uréthane et poids moléculaire moyen en poids de 1300), OE étant un motif oxyéthyléné, le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore le Rhéolate 208 ou 204 (ces polymères étant vensus sous forme pure) ou le DW 1206B de chez RHOM & HAAS à chaîne alkyle en C₂₀ et à liaison uréthane, vendu à 20 % en
20 matière sèche dans l'eau. On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polyuréthanes associatifs notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le SER AD FX1010, le SER AD FX1035 et le SER AD 1070 de la société SERVO DELDEN, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit
25 DW 1206F et le DW 1206J, ainsi que l'Acrysol RM 184 ou l'Acrysol 44 de la société RHOM & HAAS, ou bien encore le Borchigel LW 44 de la société BORCHERS

(4) les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;

30 on peut citer à titre d'exemple :

- les produits ANTARON V216 ou GANEX V216 (copolymère vinylpyrrolidone / hexadécène) vendu par la société I.S.P.

- les produits ANTARON V220 ou GANEX V220 (copolymère vinylpyrrolidone / eicosène) vendu par la société I.S.P.

35

(5) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C₁-C₆ et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse tels que par

exemple le copolymère acrylate de méthyle/acrylate de stéaryle oxyéthyléné vendu par la société GOLDSCHMIDT sous la dénomination ANTIL 208.

5 (6) les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle.

10 - les polymères associatifs anioniques et en particulier ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement parmi ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique, plus particulièrement par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs mélanges, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) suivante :



20 dans laquelle R' désigne H ou CH₃, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone. Un motif de formule (I) plus particulièrement préféré selon la présente invention est un motif dans lequel R' désigne H, n est égal à 10, et R désigne un radical stéaryl (C₁₈).

25 Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

30 Les gélifiants hydrophiles peuvent être présents dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,05 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 à 10% et mieux de 0,8 à 5% en poids.

La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 0,5 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, mieux de 1 à 15% et mieux de 3 à 10 %. Ces agents tensioactifs

peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de
5 cette référence, pour les tensioactifs anioniques et non-ioniques.

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

a) les agents tensioactifs non ioniques de HLB supérieur ou égal à 8 à 25 °C, utilisés
10 seuls ou en mélange; on peut citer notamment :

- les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) de glycérol ;

- les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) d'alcools gras (notamment d'alcool en
15 C8-C24, et de préférence en C12-C18) tels que l'éther oxyéthyléné de l'alcool cétéarylique à 30 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "Cetareth-30 ") et l'éther oxyéthyléné du mélange d'alcools gras en C12-C15 comportant 7 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "C12-15 Pareth-7" commercialisé sous la dénomination « NEODOL 25-7 »®
par SHELL CHEMICALS ;

- les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et de polyéthylène glycol (pouvant comprendre de 1 à 150 motifs d'éthylèneglycol) tels que le stéarate de PEG-50 et le monostéarate de PEG-40 commercialisé sous le nom MYRJ 52P par la société ICI UNIQUEMA;

- les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence
25 en C16-C22) et des éthers de glycérol oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), comme le monostéarate de PEG-200 glycéryle vendu sous la dénomination « Simulsol 220 TM » par la société SEPPIC ; le stéarate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde

- d'éthylène comme le produit TAGAT S vendu par la société GOLDSCHMIDT, l'oléate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT O vendu par la société GOLDSCHMIDT, le cocoate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit VARIONIC LI 13 vendu par la société SHEREX,
- 5 l'isostéarate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT L vendu par la société GOLDSCHMIDT et le laurate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT I de la société GOLDSCHMIDT ;
- les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et des éthers de sorbitol oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant
- 10 comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), comme le polysorbate 60 vendu sous la dénomination « Tween 60 » par la société UNIQUEMA ;
- la diméthicone copolyol, telle que celle vendue sous la dénomination « Q2-5220 » par la société DOW CORNING ;
 - la diméthicone copolyol benzoate (FINSOLV SLB 101 et 201 de la société
- 15 FINTEX) ;
- les copolymères d'oxyde propylène et d'oxyde d'éthylène, également appelés polycondensats OE/Op comme par exemple les polycondensats tribloc polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène glycol vendus sous les dénominations "SYNPERONIC" comme les "SYNPERONIC PE/ L44" et "SYNPERONIC
- 20 PE/F127 " par la société ICI, et leurs mélanges.
- et leurs mélanges.
- b) les agents tensioactif non ioniques de HLB inférieur à 8 à 25 °C, éventuellement associés à un ou plusieurs agents tensioactif non ioniques de HLB supérieur à 8 à 25 °C, tels que cités ci-dessus tels que :
- 25 - les esters et éthers d'oses tels que les stéarate de sucrose, cocoate de sucrose, stéarate de sorbitan et leurs mélanges comme l'Arlatone 2121 commercialisé par la société ICI ;

- les esters d'acides gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et de polyol, notamment de glycérol ou de sorbitol, tels que stéarate de glycéryle, stéarate de glycéryle tel que le produit vendu sous la dénomination TEGIN M par la société GOLDSCHMIDT, laurate de glycéryle tel que le produit vendu sous la dénomination IMWITOR 312 par la société HULS, stéarate de polyglycéryl-2, tristéarate de sorbitan, ricinoléate de glycéryle ;

- le mélange de cyclométhicone/diméthicone copolyol vendu sous la dénomination "Q2-3225C" par la société DOW CORNING.

c) Les tensioactifs anioniques tels que :

10 - les sels d'acides gras en C₁₆-C₃₀ notamment ceux dérivant des amines, comme le stéarate de triéthanolamine;

- les sels d'acides gras polyoxyéthylénés notamment ceux dérivant des amines ou les sels alcalins, et leurs mélanges ;

15 - les esters phosphoriques et leurs sels tels que le "DEA oleth-10 phosphate" (Crodafos N 10N de la société CRODA) ;

- les sulfosuccinates tels que le "Disodium PEG-5 citrate lauryl sulfosuccinate" et le "Disodium ricinoleamido MEA sulfosuccinate"

- les alkyléthersulfates tels que le lauryl éther sulfate de sodium ;

- les iséthionates ;

20 - les acylglutamates tels que le "Disodium hydrogenated tallow glutamate" (AMISOFT HS-21 R commercialisé par la société AJINOMOTO) et leurs mélanges.

Convient tout particulièrement à l'invention, le stéarate de triéthanolamine. Ce dernier est généralement obtenu par simple mélange de l'acide stéarique et de la triéthanolamine.

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

De manière générale, la composition selon l'invention présente avantageusement une teneur en matières sèches supérieure ou égale à 40%, mieux supérieur à 45%, encore mieux, supérieur ou égal à 50%, pouvant aller jusqu'à 70%

- 5 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.
- 10 La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte
- 15 souple. La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte ou d'une stick anhydre. La composition peut être une composition non rinçée.

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

- La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de stick, de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-
- 25 dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹, après 10 minutes de
- 30 mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte anhydre.

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

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

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

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

Selon un mode de réalisation, l'invention a pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques (telles que les cils, les sourcils, les cheveux)
25

Une telle composition peut se présenter sous différentes formes : par exemple, sous la forme d'émulsions diphases cire-dans-eau ou eau-dans-cire, de dispersions aqueuses ou anhydres.

30 Avantageusement, la composition est une composition de revêtement des cils ou mascara.

La présente invention a également pour objet un ensemble cosmétique comprenant :
- un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un
35 élément de fermeture ; et
- une composition telle que décrite précédemment disposée à l'intérieur dudit compartiment.

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

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

10

- Le récipient peut être associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut être également sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment
15 de moulage. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère, d'un feutre, ou d'une spatule. L'applicateur peut être libre (houppette ou éponge) ou solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le
20 brevet US 5 492 426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959.

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

- L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le
30 couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position
35 non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

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

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

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

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

Le récipient peut être constitué d'un boîtier avec un fond délimitant au moins un logement contenant la composition, et un couvercle, notamment articulé sur le fond, et apte à
25 recouvrir au moins en partie ledit fond. Un tel boîtier est décrit par exemple dans la demande WO 03/018423 ou dans le brevet FR 2 791 042.

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

La composition peut être à la pression atmosphérique à l'intérieur du récipient (à température ambiante) ou pressurisée, notamment au moyen d'un gaz propulseur (aérosol). Dans ce dernier cas, le récipient est équipé d'une valve (du type de celles
35 utilisées pour les aérosols).

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

5 Les exemples qui suivent illustrent de manière non limitative les compositions selon l'invention.

Exemples

10 Les exemples 1 et 2 qui suivent illustrent la préparation de dispersion de polymère éthylénique greffé selon l'invention. On détermine, après préparation de ladite dispersion, les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) du polymère, la température de transition vitreuse du polymère (T_g), le taux de matière sèche (ou extrait sec) de la dispersion et la taille des particules de polymères.

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

20 La mesure de la température de transition vitreuse (T_g) est effectuée selon la norme ASTM D3418-97, par analyse enthalpique différentielle (DSC "Differential Scanning Calorimetry") sur calorimètre, sur une plage de température comprise entre -100°C et $+150^\circ\text{C}$ à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ dans des creusets en aluminium de $150\ \mu\text{l}$. La préparation des creusets se fait de la manière suivante : dans un creuset en aluminium de $150\ \mu\text{l}$ on introduit $100\ \mu\text{l}$ de la dispersion obtenue et on laisse le solvant s'évaporer pendant 24h à température ambiante et à 50% d'humidité relative. On renouvelle
25 l'opération puis on introduit le creuset dans le calorimètre Mettler DSC30.

30 Le taux de matière sèche (ou extrait sec), c'est à dire la teneur en matière non volatile, peut être mesurée de différentes manières : on peut citer par exemple les méthodes par séchage à l'étuve ou les méthodes par séchage par exposition à un rayonnement infrarouge.

35 De préférence, le taux de matière sèche de la dispersion de polymère obtenue est mesuré par échauffement de l'échantillon par des rayons infrarouges de $2\ \mu\text{m}$ à $3,5\ \mu\text{m}$ de longueur d'onde. Les substances contenues dans la composition qui possèdent une pression de vapeur élevée s'évaporent sous l'effet de ce rayonnement. La mesure de la perte de poids de l'échantillon permet de déterminer l'extrait sec de la composition. Ces

mesures sont réalisées au moyen d'un dessiccateur à infrarouges commercial LP16 de chez Mettler. Cette technique est parfaitement décrite dans la documentation de l'appareil fournie par Mettler.

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

10 Le taux de matière sèche est calculée de la manière suivante :

Extrait Sec = 100 x (masse sèche / masse humide).

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

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

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

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

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

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

Le diamètre « effectif » est obtenu en prenant un indice de réfraction de 1,33 pour l'eau et un indice de réfraction moyen de 1,42 pour les particules.

Exemple 1

5

Cet exemple illustre la préparation d'une dispersion de particules d'un polymère dans l'isododécane, ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle et le macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253).

10

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

15

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

20

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

25

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

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

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

10

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

15 démontre que la dispersion est stable.

Exemple 2

20 Cet exemple illustre la préparation d'un polymère formant une dispersion de particules dans un solvant carboné, ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et le macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253).

25 Dans un réacteur de 1 litre, on charge 200 g d'heptane, 200 g d'isododécane, 28 g d'acrylate de méthyle et 12 g de macromonomère du type copolymère de polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (Kraton L-1253) et 3.2 g

de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C en 1 heure.

Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous

5 agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 150 g d'acrylate de méthyle, 10g d'acide acrylique et 2 g de Trigonox 21S.

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

10 particules de polymère ainsi préparé stable dans l'isododécane

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

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

- Masse moléculaire poids $M_w=143639$

- Masse moléculaire nombre $M_n=23965$

- Indice de polydispersité (M_w/M_n)= 5.99

20 - Extrait sec théorique : 51.3 % dans l'isododécane

- Granulométrie : 48 nm avec polydispersité de 0,04 réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;

Après la mise en œuvre du protocole de stabilité conformément à l'exemple 1, on

25 constate que la dispersion obtenue est stable.

Exemple 3 : Mascara

On a préparé le mascara suivant selon l'invention :

Dispersion de particules de polymère de l'exemple 1 (en matière active)	27,5
Mélange de copolymères tribloc butylène/éthylène/styrène et de copolymère étoile éthylène/propylène/styrène dans l'isododécane (Versagel M 5960 de la société Penreco)	27,69
Isododécane	Qsp 100
Octyldodécanol	0,33
Huile de polyisobutène hydrogéné (Parléam)	0,77
Phenyl triméthicone (DC556 de Dow Corning)	0,77
PVP Eicosène	0,44
PVP tricontanyl	5
Pigments	10

L'extrait sec de la composition est mesuré selon le protocole précédemment décrit.

- 5 La tenue du film formé par la composition selon l'invention est évaluée par mesure de la résistance à l'eau, en fonction du temps, d'un film de composition étalé sur une plaque de verre et soumis à une agitation en milieu aqueux.

Le protocole est le suivant :

- 10 A température ambiante (25°C), on étale une couche de composition de 300 µm d'épaisseur (avant séchage) d'une surface de 9 cm X 9 cm sur une plaque de verre d'une surface de 10 cm X 10 cm, puis on laisse sécher pendant 24 heures à 30 °C et 50 % d'humidité relative. Après séchage, on place la plaque dans un cristalliseur d'un diamètre de 19 cm et d'une contenance de 2 litres rempli d'un litre d'eau posé sur un agitateur magnétique chauffant vendu sous la dénomination RCT basic par la société IKA labor
- 15 technik.

- 20 On place ensuite sur le film un barreau aimanté cylindrique lisse en PTFE (longueur 6 cm ; diamètre 1 cm). On règle la vitesse d'agitation en position 5. La température de l'eau est contrôlée à l'aide d'un thermomètre à la température de 20 °C ou de 40 °C. Au temps $t_0 = 0$, on débute l'agitation. On mesure le temps t (exprimé en minutes) au bout duquel le film commence à se détacher ou se décoller de la plaque ou lorsque l'on observe un trou de la taille du barreau magnétique d'agitation, c'est-à-dire lorsque le trou a un diamètre de 6 cm. La résistance à l'eau du film correspond au temps t mesuré.

Extrait sec mesuré (%)	49,5%
Tenue	un jour

Ce mascara, après application sur les cils, a été jugé comme présentant bonne tenue ainsi qu'un effet volumateur (chargeant) satisfaisant

5

Exemple 4 : Mascara

<u>Phase A</u>	
Cire de Candellila	15 %
Acide stéarique	5,8 %
Dispersion de polymère de l'exemple 2	10 %
<u>Phase B</u>	
Triéthanolamine	2,9 %
Hydroxyéthylcellulose	0,9 %
Gomme arabique	3,5 %
Oxyde de fer noir	8 %
Conservateurs	Qs %
Eau	Qsp 100

Mode opératoire :

- 10 Cette composition peut être préparée de manière standard par formation à chaud d'une émulsion cire dans eau.

On chauffe la phase grasse (phase A) contenant la cire et l'acide stéarique jusqu'à fusion complète de l'ensemble des constituants. Ensuite, la dispersion de polymère de l'exemple 2 et les pigments sont incorporés sous agitation à la phase huileuse. Parallèlement, la
15 phase aqueuse (phase B) contenant le neutralisant (Triéthanolamine), les polymères gélifiants sont portés à une température au moins égale à la température de la phase

grasse. La phase aqueuse est ensuite additionnée sur la phase huileuse, sous forte agitation (3000rpm), pour former l'émulsion à chaud. L'agitation, la température sont maintenues durant environ 30 minutes.

Une agitation modérée à la pâle est ensuite appliquée jusqu'à retour à la température
5 ambiante.

Exemple 5 : Rouge à lèvres

a) On prépare un agent filmogène liposoluble qui est un copolymère de poly(acrylate
10 d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle) selon le mode opératoire suivant :

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

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

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

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

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

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

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

30

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

b) on prépare la composition de rouge à lèvres suivante

35

Ingrédients	% massique
Cire de polyéthylène PM 500	10
Polyisobutène hydrogéné (Parléam de Nippon Oil Fats)	5,2
Stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) (Solsperse 21 000 d'Avecia)	0,2
Copolymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle) à 50% en MA dans l'isododécane	10
Sucrose acétate isobutyrate (de Eastman Chemical)	5
Cire d'alcools gras linéaires (PERFORMACOL 550 de New Phase Technologies)	2
Dispersion de particules de polymère de l'exemple 1	Qsp 100
Nacres	2
Pigments	6,2
Parfum	0,5

Mode opératoire

Dans un poêlon, on introduit les cires, le sucrose acétate isobutyrate, la phase huileuse et les pigments à 100°C sous agitation Rayneri. Lorsque la préparation est liquide, on laisse l'ensemble à 100°C pendant 40 minutes. On introduit alors les nacres et le parfum. On incorpore enfin la dispersion de particules de polymère greffé et le copolymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle) dans l'isododécane. Le poêlon est couvert pour limiter les évaporations et le mélange est laissé sous agitation pendant 10 minutes. La formule est alors coulée à 42°C avant d'être placée au congélateur. On démoule lorsque la température du moule est d'environ 4°C.

Mesure du transfert

Le transfert du dépôt obtenu avec la composition selon l'invention est déterminé selon le protocole décrit ci-après.

- 5 On préchauffe un support (rectangle de 40 mm X 70 mm et d'épaisseur 3 mm) de mousse de polyéthylène adhésif sur une des faces ayant une densité de 33 kg/m³ (vendue sous la dénomination RE40X70EP3 de la société JOINT TECHNIQUE LYONNAIS IND) sur une plaque chauffante maintenue à la température de 40 °C pour que la surface du support soit maintenue à une température de 33 °C ± 1 °C.

10

Tout en laissant le support sur la plaque chauffante, on applique la composition sur toute la surface non adhésive du support en l'étalant à l'aide d'un pinceau pour obtenir un dépôt de la composition d'environ 15 µm puis on laisse sécher pendant 30 minutes.

- 15 Après séchage, le support est collé par sa face adhésive sur une enclume d'un diamètre de 20 mm et munie d'un pas de vis. L'ensemble support/dépôt est ensuite découpé à l'aide d'un emporte- pièce d'un diamètre de 18 mm. L'enclume est ensuite vissée sur une presse (STATIF MANUEL IMADA SV-2 de la société SOMEKO) équipée d'un dynamomètre (IMADA DPS-20 de la société SOMEKO).

20

Un papier blanc pour photocopieuse de 80g/m² est placé sur le socle de la presse puis on presse l'ensemble support/dépôt sur le papier à une pression de 2,5 kg pendant 30 secondes. Après retrait de l'ensemble support/dépôt, une partie du dépôt a transféré sur le papier. On mesure alors la couleur du dépôt transféré sur le papier à l'aide d'un

25 colorimètre MINOLTA CR300 , la couleur étant caractérisée par les paramètres colorimétriques L*, a*, b* . On détermine les paramètres colorimétriques L*₀, a*₀, b*₀ de la couleur du papier nu utilisé.

- 30 On détermine alors la différence de couleur ΔE1 entre la couleur du dépôt transféré par rapport à la couleur du papier nu par la relation suivante.

$$\Delta E1 = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

Par ailleurs, on prépare une référence de transfert total en appliquant la composition directement sur un papier identique à celui utilisé précédemment, à la température ambiante (25 °C), en étalant la composition à l'aide d'un pinceau et pour obtenir un dépôt de la composition d'environ 15 µm puis on laisse sécher pendant 30 minutes à la température ambiante (25 °C). Après séchage, on mesure directement les paramètres colorimétriques L*, a*, b* de la couleur du dépôt mis sur le papier, correspondant à la couleur de référence de transfert total. On détermine les paramètres colorimétriques L*₀, a*₀, b*₀ de la couleur du papier nu utilisé.

- 10 On détermine alors la différence de couleur ΔE2 entre la couleur de référence de transfert total par rapport à la couleur du papier nu par la relation suivante.

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

- 15 Le transfert de la composition, exprimé en pourcentage, est égal au rapport :

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

- 20 La mesure est effectuée sur 4 supports à la suite et la valeur de transfert correspond à la moyenne des 4 mesures obtenues avec les 4 supports.

La film de composition présente une valeur de transfert égale à 1,24 ± 0,3.

Ce rouge à lèvres a été jugé, après application sur les lèvres, comme conduisant à un dépôt couvrant, homogène et de bonne tenue.

25

Exemple 6 : Mascara

On a préparé le mascara suivant :

Cire de Paraffine	2,18
Cire de Carnauba	4,52
Cire d'abeille	9,9
Hectorite modifiée (« Bentone	5,32

38V® » d'ELEMENTIS	
Copolymère acétate de vinyle/stéarate d'allyle (Mexomère PQ de la société CHIMEX)	2,21
Dispersion de polymère de l'exemple 1 (en matière active)	10
Polylaurate de vinyle	0,75
Conservateurs	0,2
Carbonate de propylène	1,74
Talc	0,84
Pigments	4,6
Isododécane	Qsp 100

On a mesuré l'extrait sec et la tenue de la composition, selon les méthode de mesure décrites précédemment.

- 5 On obtient les résultats suivants :

Extrait sec mesuré (%)	41,5 %
Tenue	un jour

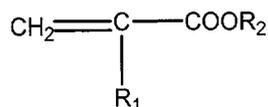
On constate que le mascara selon l'invention présente une bonne tenue ainsi qu'un effet volumateur satisfaisant.

REVENDEICATIONS

- 5 1. Composition cosmétique comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide et au moins un autre agent filmogène soluble ou dispersible dans ladite phase grasse liquide.
- 10 2. Composition cosmétique comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, une phase aqueuse, une dispersion de particules d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide et au moins un autre agent filmogène soluble ou dispersible dans la phase aqueuse.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère éthylénique greffé comprend un squelette éthylénique insoluble dans ladite phase grasse liquide et des chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette et solubles dans ladite phase grasse liquide.
- 20 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polymère éthylénique greffé est un polymère acrylique greffé.
- 25 5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère éthylénique est dispersé en l'absence de stabilisant additionnel en surface des particules.
- 30 6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère éthylénique greffé en dispersion est un polymère acrylique susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans un milieu organique de polymérisation :
 - d'au moins un monomère acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et
 - d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former les chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la teneur en
- 35 macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20% en poids du polymère.

7. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère acrylique est choisi parmi, seul ou en mélange, les monomères suivants, ainsi que leurs sels :

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



dans laquelle :

- R₁ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

10 - R₂ représente un groupe choisi parmi :

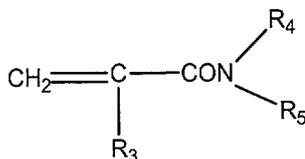
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S; et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec R' et R'' identiques ou différents choisis parmi les alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₄; et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe polyoxyalkylène, notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyalkylène ;

15

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

20

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



25

dans laquelle :

- R₃ désigne un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

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

30

- R₄ représente un atome d'hydrogène et R₅ représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle ;

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

8. Composition selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que le monomère acrylique est choisi parmi les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de
10 butyle, d'isobutyle; les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle ; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ; le diméthylaminopropylméthacrylamide; et leurs sels.

15

9. Composition selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que le monomère acrylique est choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de méthoxyéthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acide (méth)acrylique, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et leurs
20 mélanges.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère acrylique greffé ne contient pas de monomère vinylique non acrylique additionnel.

25

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

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisée par le
30 fait que les monomères acryliques comprennent au moins l'acide (méth)acrylique et au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates et les (méth)acrylamides décrits aux points (i) et (ii) dans la revendication 8.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisée par le
35 fait que les monomères acryliques comprennent au moins l'acide (méth)acrylique et au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisée par le fait que l'acide (méth)acrylique est présent en une teneur d'au moins 5 % en poids, par rapport au poids total du polymère, notamment allant de 5 % à 80 % en poids, de préférence d'au moins 10 % en poids, notamment allant de 10 % en poids à 70 % en poids, préférentiellement d'au moins 15 % en poids, notamment allant de 15 % à 60 % en poids.
15. Composition selon l'une des revendications 6 à 14, caractérisée en ce que le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s) et d'un un ou plusieurs monomère(s) additionnel(s) vinylique(s) non acrylique(s), et dudit macromonomère.
16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les monomères additionnels vinyliques non acryliques sont choisis parmi :
- les esters vinylique de formule : $R_6\text{-COO-CH=CH}_2$
dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphthalénique ;
 - les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci ;
 - les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tels que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
 - et leurs mélanges.
17. Composition selon l'une des revendications 6 à 16, caractérisée en ce que les monomères acryliques représentent de 50 à 100 % en poids, de préférence de 60 à 100 % en poids , préférentiellement de 70 à 100 % en poids du mélange monomères acryliques + monomères vinyliques non acryliques éventuels.
18. Composition selon l'une des revendications 6 à 17, caractérisée en ce que le macromonomère comporte à une des extrémités de la chaîne un groupe terminal

polymérisable choisi parmi un groupe vinyle ou un groupe (méth)acrylate, et de préférence un groupe (méth)acrylate.

- 5 19. Composition selon l'une des revendications 6 à 18, caractérisée en ce que le macromonomère a une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 300, préférentiellement supérieure ou égale à 500, et plus préférentiellement supérieure à 600.
- 10 20. Composition selon l'une des revendications 6 à 19, caractérisée en ce que le macromonomère a une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) allant de 300 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10000, et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.
- 15 21. Composition selon l'une des revendications 6 à 20, caractérisée en ce que le macromonomère polymérisé représente de 0,1 à 15 % en poids du poids total du polymère, de préférence de 0,2 à 10 % en poids, et préférentiellement de 0,3 à 8 % en poids,
- 20 22. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide comprend un composé organique liquide choisi parmi :
- les composés organiques liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$,
- les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de
25 solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
- leurs mélanges.
- 30 23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile volatile.
- 35 24. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile volatile choisie parmi l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane.

25. Composition selon la revendication 23 ou 24, caractérisée par le fait que l'huile volatile est présente en une teneur allant de 1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 35 % en poids.
- 5
26. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile non volatile.
27. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile non volatile est présente en une teneur allant de 1 % à 80 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 60 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 50 % en poids.
- 10
28. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide est une phase grasse liquide non siliconée.
- 15
29. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la phase grasse liquide non siliconée est constituée d'au moins 50% en poids d'au moins un composé liquide organique non siliconé choisi parmi :
- 20
- les composés liquides organiques non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$;
 - les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
 - leurs mélanges.
- 25
30. Composition selon la revendication 28 ou 29, caractérisée en ce que la phase grasse liquide non siliconée comprend moins de 50 % en poids de composés organiques liquides siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$.
- 30
31. Composition selon l'une des revendications 28 à 30, caractérisée en ce que la phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de composés organiques liquides siliconés.
- 35
32. Composition selon quelconque des revendications 6 à 31, caractérisée en ce que le macromonomère est un macromonomère carboné.

33. Composition selon la revendication 32, caractérisée en ce que le macromonomère carboné est choisi parmi :
- (i) les homopolymères et les copolymères d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle en C₈-C₂₂ linéaire ou ramifié et ayant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate ;
 - (ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique polymérisable.
34. Composition selon la revendication 32 ou 33, caractérisée en ce que le macromonomère carboné est choisi parmi :
- (i) les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(méthacrylate de dodécyle) ; les macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly (méthacrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate ;
 - (ii) les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène, les macromonomères de polybutadiène, les macromonomères de polyisoprène, les macromonomères de polybutadiène, les macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène, ces macromonomères ayant un groupement terminal (méth)acrylate.
35. Composition selon l'une des revendications 32 à 34, caractérisée en ce que le macromonomère carboné est choisi parmi :
- (i) les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2-hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate, les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ;
 - (ii) le méthacrylate de poly(éthylène/butylène).
36. Composition selon l'une des revendications 28 à 35, caractérisée en ce que le polymère greffé est choisi parmi les polymères obtenus par polymérisation :
- de l'acrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans un solvant choisi parmi

l'isododécane, l'isononylisononanoate, l'octyldodécanol, le malate de diisostéaryle, un benzoate d'alkyl C₁₂-C₁₅ ;

- de l'acrylate de méthoxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane ;

5 - des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane ;

10 - des monomères acrylate de méthyle / acide acrylique et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane ;

- des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de diméthylaminoéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane ;

15 - des monomères acrylate de méthyle / méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane.

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

20

38. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère greffé non siliconé contient majoritairement un macromonomère carboné et contient éventuellement au plus 7 % en poids, de préférence au plus 5 % en poids, de macromonomère siliconé.

25

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

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

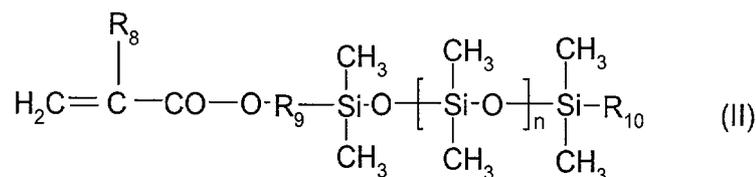
30

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

35

42. Composition selon la revendication 30 ou 41, caractérisée en ce que le composé liquide organique siliconé comprend une huile siliconée volatile.
- 5 43. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'huile siliconée volatile est choisie parmi l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, et leurs mélanges.
- 10 44. Composition selon la revendication 28 ou 41, caractérisée en ce que le composé liquide organique siliconé comprend une huile siliconée non volatile.
- 15 45. Composition selon la revendication 44, caractérisée en ce que l'huile siliconée non volatile est choisie parmi les polydialkylsiloxanes non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées ; les polysiloxanes à groupement hydroxyles; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges.
- 20
- 25 46. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 et 40 à 44, caractérisée en ce que la phase grasse liquide comprend moins de 50 % en poids de composés organiques liquides non siliconés.
- 30 47. Composition selon la revendication 29 ou 46, caractérisée en ce que le composé organique liquide non siliconé est choisi parmi les composés organiques liquides non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur à 18 (MPa)^{1/2}; les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}; et leurs mélanges.

48. Composition selon la revendication 29 ou 47, caractérisée en ce que le composé liquide organique non siliconé ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ est choisi parmi les huiles carbonées, hydrocarbonées, fluorées, seules ou en mélange ; les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques, éventuellement volatils; les esters et notamment les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone; les cétones et notamment les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone; les éthers et notamment les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone.
49. Composition selon la revendication 29 ou 48, caractérisée en ce que les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$ sont choisis parmi les monoalcools gras aliphatiques ayant 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution, et notamment l'alcool oléique, le décanol, et l'alcool linoléique.
50. Composition selon l'une des revendications 40 à 45, caractérisée en ce que la phase grasse liquide ne contient pas de composés organiques liquides non siliconés.
51. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 et 40 à 50, caractérisée en ce que le macromonomère est un macromonomère siliconé.
52. Composition selon la revendication 51, caractérisée en ce que le macromonomère siliconé est un macromonomère organopolysiloxane, et de préférence un macromonomère polydiméthylsiloxane.
53. Composition selon la revendication 51 ou 52, caractérisée en ce que le macromonomère siliconé est choisi parmi les macromonomère de formule (II) suivante :



dans laquelle R_8 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ; R_9 désigne un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et

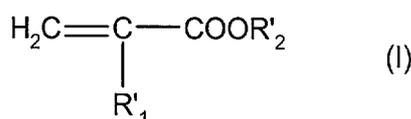
contient éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ; R₁₀ désigne un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ; n désigne un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

5

54. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 et 40 à 53, caractérisée en ce que le polymère éthylénique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans le milieu de polymérisation :

10

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



15

dans laquelle :

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

- R'₂ représente

20

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

25

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

et leurs sels, pour former ledit squelette insoluble ; et

- et d'un macromonomère siliconé.

30

55. Composition selon la revendication 54, caractérisée en ce que R'₂ désigne un groupe choisi parmi les groupes méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, trifluoroéthyle, 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

56. Composition selon la revendication 54 ou 55, caractérisée en ce que le monomère acrylique principal est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'iso-propyle, et leurs mélanges.

5

57. Composition selon l'une des revendications 54 à 56, caractérisée en ce que le monomère acrylique principal est choisi parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle.

10

58. Composition selon l'une des revendications 54 à 57, caractérisée en ce que le monomère acrylique additionnel est choisi parmi l'acide (méth)acrylique, le (méth)acrylate de méthoxyéthyle, le (méth)acrylate d'éthoxyéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, et leurs sels.

15

59. Composition selon l'une des revendications 54 à 58, caractérisée en ce que le monomère acrylique additionnel est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

20

60. Composition selon l'une des revendications 54 à 59, caractérisée en ce que le macromonomère est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono (méth)acrylate, et notamment les monométhacryloxypropyl polydiméthylsiloxanes.

25

61. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 27 et 40 à 60, caractérisée en ce que le polymère greffé est choisi parmi les polymères obtenus par polymérisation :

30

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

35

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

62. Composition selon l'une quelconque des revendications 36 à 61, caractérisée par le fait que le polymère greffé est un polymère greffé siliconé.
- 5 63. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère greffé siliconé contient majoritairement un macromonomère siliconé et contient éventuellement au plus 7 % en poids, de préférence au plus 5 % en poids de macromonomère carboné.
- 10 64. Composition selon la revendication 62 ou 63, caractérisée par le fait que le polymère greffé siliconé est exempt de macromonomère carboné.
65. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère greffé a une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise
15 entre 10 000 et 300 000, notamment entre 20 000 et 200 000, mieux encore entre 25 000 et 150 000.
66. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que
20 particules de polymère éthylénique greffé ont une taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence allant de 20 à 200 nm.
67. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère éthylénique greffé est un polymère filmogène.
- 25 68. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère éthylénique greffé est présent en une teneur en matière sèche allant de 1 à 70% en poids par rapport au poids total de la composition, mieux de 5 à 60% en poids, de préférence allant de 6 à 45% et mieux allant de 8 à 40% en poids.
- 30 69. Composition selon l'une des revendications 1 et 3 à 68, caractérisée en ce que l'agent filmogène est un polymère filmogène soluble dans ladite phase grasse liquide.
- 35 70. Composition selon la revendication 70, caractérisée en ce que l'agent filmogène est un polymère filmogène liposoluble.

- 5 71. Composition selon la revendication 70, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les homopolymères et les copolymères liposolubles et amorphes des oléfines, des cyclooléfines, du butadiène, de l'isoprène, du styrène, des éthers, des esters ou amides vinyliques, des esters ou amides de l'acide (méth)acrylique contenant un groupement alkyle en C₄₋₅₀ linéaire, ramifié ou cyclique, et préférablement amorphes.
- 10 72. Composition selon la revendication 70, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les homopolymères et les copolymères obtenus à partir de monomères choisis parmi le groupe constitué par le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isononyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate d'isopentyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le
15 (méth)acrylate de stéaryle, ou des mélanges de ceux-ci, en particulier un copolymère d'acrylate d'alkyle/acrylate de cycloalkyle et les copolymères de vinylpyrrolidone/décadécène.
- 20 73. Composition selon la revendication 70, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les polycondensats amorphes et liposolubles, ne comprenant préférablement pas de groupements donneurs d'interactions hydrogène, en particulier les polyesters ayant des chaînes latérales alkyle en C₄₋₅₀ ou bien les polyesters résultant de la condensation de dimères d'acides gras, voire les polyesters comprenant un segment siliconé sous la forme
25 d'une séquence, greffon ou groupement terminal, solide à température ambiante.
- 30 74. Composition selon la revendication 70, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les polysaccharides amorphes et liposolubles comprenant des chaînes latérales alkyl(éther ou ester), en particulier l'éthylcellulose, les polymères de silicone-acrylique greffés ayant un squelette siliconé, des greffons acryliques ou ayant un squelette acrylique, les greffons de silicone.
- 35 75. Composition selon la revendication 70, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble porte des groupements fluorés.

76. Composition selon la revendication 75, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les copolymères de (méth)acrylate d'alkyle/(méth)acrylate de perfluoroalkyle.
- 5 77. Composition selon la revendication 70, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les polymères ou copolymères résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère éthylénique, comprenant une ou plusieurs liaisons éthyléniques, de préférence conjuguées.
- 10 78. Composition selon la revendication 77, caractérisée en ce que le polymère ou copolymère résultant de la polymérisation ou la copolymérisation d'un monomère éthylénique est choisi parmi les polystyrène/copoly(éthylène/ butylène).
- 15 79. Composition selon la revendication 70, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les polymères ayant un squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane.
- 20 80. Composition selon la revendication 70, dans laquelle ledit au moins un polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les polymères siliconés greffés par des monomères organiques non siliconés.
81. Composition selon la revendication 70, dans laquelle ledit polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les polyamides siliconés.
- 25 82. Composition selon la revendication 70, dans laquelle ledit polymère filmogène liposoluble est choisi parmi les résines de silicone telles que les siloxysilicates, les polysilsesquioxanes et leur mélange.
- 30 83. Composition selon la revendication 70, caractérisée en ce que le polymère filmogène liposoluble est un polymère séquencé comprenant au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère
35 constitutif de la deuxième séquence.

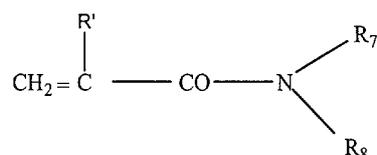
84. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les première séquence et deuxième séquence du polymère séquencé sont incompatibles l'une avec l'autre.
- 5 85. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence du polymère séquencé est choisie parmi :
- a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
 - b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
 - c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, et
- 10 la deuxième séquence est choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.
86. Composition selon l'une des revendications 83 à 85, caractérisée en ce le polymère séquencé comprend au moins une première séquence ayant une
- 15 température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40°C et au moins une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième
- 20 séquence.
87. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la première séquence du polymère séquencé est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces
- 25 monomères a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
88. Composition selon la revendication 86 ou 87, caractérisée en ce que la première séquence du polymère séquencé est un copolymère issu de monomères qui sont tels que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de
- 30 transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.
89. Composition selon la revendication 87 ou 88, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :
- 35 - les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

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

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

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

- les (méth)acrylamides de formule :



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

- et leurs mélanges.

15

-

90. Composition selon l'une des revendications 87 à 89, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à $40^\circ C$ sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

20

91. Composition selon l'une des revendications 86 à 90, caractérisée en ce que la proportion de la première séquence ayant une T_g supérieure ou égale à $40^\circ C$ du polymère séquencé va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

25

92. Composition selon l'une des revendications 86 à 91, caractérisée en ce que la deuxième séquence du polymère séquencé est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères, qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à $20^\circ C$.

30

93. Composition selon l'une des revendications 86 à 92, caractérisée en ce que la deuxième séquence du polymère séquencé est un homopolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère préparé à partir de ces monomères a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.
- 5
94. Composition selon la revendication 92 ou 93, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :
- les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$,
- 10 R_3 représentant un groupe alkyle non substitué en C_1 à C_{12} , linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$,
- 15 R_4 représentant un groupe alkyle non substitué en C_6 à C_{12} linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;
- les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$
où R_5 représente un groupe alkyle en C_4 à C_{12} linéaire ou ramifié ;
 - les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en C_4 à C_{12} ;
- 20 - les N-alkyl en C_4 à C_{12} acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
 - et leurs mélanges.
95. Composition selon l'une des revendications 92 à 94, caractérisée en ce que les monomères dont l'homopolymère correspondant a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe butyle.
- 25
96. Composition selon l'une des revendications 92 à 95 caractérisée en ce que la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C du polymère séquencé va de 5 à 75% en poids du polymère, mieux de 15 à 50% et encore mieux de 25 à 45%.
- 30
97. Composition selon l'une des revendications 83 à 96, caractérisée en ce que la première séquence et/ou la deuxième séquence du polymère séquencé comprend au moins un monomère additionnel.
- 35

98. Composition selon la revendication 97, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.

5

99. Composition selon la revendication 97 ou 98, caractérisée en ce que le monomère additionnel est choisi parmi :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique

10

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

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

15

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

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

20

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

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

25

30

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire, et leurs mélanges.

35

100. Composition selon l'une des revendications 97 à 99, caractérisée en ce que le ou les monomères additionnels sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

101. Composition selon l'une des revendications 97 à 100, caractérisée en ce que le ou les monomères additionnel(s) représente(nt) de 1 à 30% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences du polymère séquencé.
- 5
102. Composition selon l'une des revendications 83 à 101, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence du polymère séquencé comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (meth)acrylique, et éventuellement au moins un monomère choisi parmi l'acide (meth)acrylique et leurs mélanges.
- 10
103. Composition selon l'une des revendications 83 à 102, caractérisée en ce que chacune des première et deuxième séquence du polymère séquencé est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi l'acide acrylique, les esters d'acide (méth)acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges.
- 15
104. Composition selon l'une des revendications 83 à 103, caractérisée en ce que l'écart entre les températures de transition vitreuse (T_g) des première et deuxième séquences du polymère séquencé est supérieur à 10°C, mieux, supérieur à 20°C, de préférence supérieure à 30°C et mieux supérieure à 40°C.
- 20
105. Composition selon l'une des revendications 83 à 104, caractérisée en ce que la séquence intermédiaire du polymère séquencé a une température de transition vitreuse comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.
- 25
106. Composition selon l'une des revendications 1 et 3 à 68, caractérisée en ce que l'agent filmogène est un polymère filmogène dispersible dans la phase grasse liquide.
- 30
107. Composition selon l'une des revendications 2 à 68 caractérisée en ce que l'agent filmogène est un polymère filmogène dispersible dans la phase aqueuse.
- 35
108. Composition selon la revendication 107, caractérisée en ce que le polymère filmogène dispersible dans l'eau est choisi parmi les polyuréthanes, les polyuréthane-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-

polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée/polyuréthanes, et leurs mélanges.

- 5 109. Composition selon la revendication 108, caractérisée en ce que le polymère filmogène dispersible dans l'eau est un copolymère de polyuréthane aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, un copolymère de polyurée/polyuréthane ou de polyurée comprenant, seul ou en tant que mélange :
- au moins une séquence d'origine polyester linéaire ou ramifiée, aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou
 - 10 - au moins une séquence d'origine polyéther aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou
 - au moins une séquence siliconée, substituée ou non substituée, ramifiée ou non ramifiée, par exemple de polydiméthylsiloxane ou de polyméthylphénylsiloxane, et/ou
 - 15 - au moins une séquence comprenant des groupements fluorés.
110. Composition selon la revendication 107, caractérisée en ce que le polymère filmogène dispersible dans la phase aqueuse est choisi parmi les polyesters, les polyesteramides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides et les résines d'époxyester.
- 20 111. Composition selon la revendication 107, caractérisée en ce que le polymère filmogène dispersible dans la phase aqueuse est choisi parmi les polymères acryliques, les copolymères acryliques et les polymères vinyliques.
- 25 112. Composition selon l'une des revendications 2 à 68, caractérisée en ce que le l'agent filmogène est un polymère filmogène soluble dans la phase aqueuse.
113. Composition selon la revendication 112, caractérisée en ce que le polymère filmogène soluble dans la phase aqueuse est choisi parmi :
- les protéines telles que les protéines d'origine végétale, telles que les protéines de blé ou de soja ; les protéines d'origine animale, telles que la kératine, par exemple les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;
 - les polymères anioniques, cationiques, amphotères ou non
 - 30 ioniques de la chitine ou du chitosane ;
 - 35

- les polymères cellulosiques, tels que l'hydroxyéthyl cellulose, l'hydroxypropyl cellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthyl cellulose, la carboxyméthyl cellulose, et les dérivés quaternisés de la cellulose ;
 - les polymères ou copolymères acryliques tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
 - les polymères vinyliques, tels que les polyvinylpyrrolidones, les copolymères du méthylvinyléther et de l'anhydride maléique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de la vinylpyrrolidone et de l'acétate de vinyle ;
 - les copolymères de la vinylpyrrolidone et du caprolactame ; les alcools polyvinyliques ;
 - les polymères éventuellement modifiés d'origine naturelle, tels que :
 - . la gomme arabique, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
 - . les alginates et les carraghénanes ;
 - . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
 - . la gomme laque, la gomme sandaraque, les dammars, l'élémi, les copals ;
 - . l'acide désoxyribonucléique ;
 - . les mucopolysaccharides, tels que l'acide hyaluronique, le sulfate de chondroïtine, et des mélanges de ceux-ci.
114. Composition selon l'une des revendications précédentes , caractérisée en ce que la proportion en agent filmogène va de 0,5 à 60%, préférablement de 1 à 40%, plus préférablement de 2 à 30% en poids de matière sèche par rapport au poids total de la composition.
115. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, en outre, une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et les matières colorantes pulvérulentes, tels que les pigments, les nacres et les paillettes.
116. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la matière colorante est présente en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

117. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un corps gras solides à température ambiante choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges.
- 5 118. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition, mieux de 1 à 40 % et encore mieux de 5 à 30% en poids.
- 10 119. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un ingrédient cosmétique choisi parmi les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les fibres, les agents anti-chutes des cheveux, les agents de soin du cil, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs
15 mélanges.
120. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-
20 huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple ou de pâte anhydre, de stick ou de solide coulé.
- 25 121. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme anhydre.
122. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de maquillage ou de soin des matières
30 kératiniques.
123. Composition selon l'une des revendications 1 à 122, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des yeux.
- 35 124. Composition selon l'une des revendications 1 à 123, caractérisée en ce qu'elle est un mascara.

125. Composition selon l'une des revendications 1 à 122, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des lèvres.
126. Composition selon l'une des revendications 1 à 122, caractérisée en ce qu'il s'agit
5 d'un produit de maquillage du teint.
127. Composition selon l'une des revendications 1 à 122, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un produit de maquillage des ongles.
- 10 128. Ensemble cosmétique comprenant :
a) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
b) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'une quelconque des revendications qui précèdent.
- 15
129. Ensemble cosmétique selon la revendication 128, caractérisé en ce que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau thermoplastique.
130. Ensemble cosmétique selon la revendication 128, caractérisé en ce que le
20 récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal.
131. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 128 à 130, caractérisé en ce que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est vissé sur le récipient.
- 25
132. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 128 à 130, caractérisé en ce que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est couplé au récipient autrement que par vissage, notamment par encliquetage, collage, ou soudage.
- 30 133. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 128 à 132, caractérisé en ce que la composition est sensiblement à la pression atmosphérique à l'intérieur du compartiment.
134. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 128 à 132, caractérisé en ce
35 que la composition est pressurisée à l'intérieur du récipient.

135. Utilisation d'au moins un agent filmogène dans une composition contenant une dispersion de polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide pour obtenir une composition de bonne texture, facile à appliquer et conduisant sur la peau, les lèvres ou les fibres kératiniques à un dépôt de bonne tenue et/ou non transfert.

5

136. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin des matières kératiniques comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 127.