

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 934 271

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

②1 N° d'enregistrement national :

08 55068

⑤1 Int Cl⁸ : C 08 J 3/09 (2006.01), C 08 L 53/00, 33/14, 33/08,
A 61 K 8/90, 8/04, A 61 Q 1/00, 5/00, 17/04, 19/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.07.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.01.10 Bulletin 10/04.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

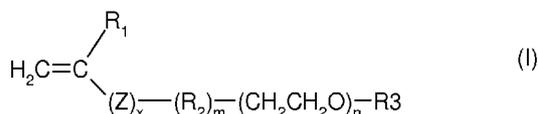
⑦2 Inventeur(s) : FARCET CELINE, HOUILLOT LISA,
SAVE MAUD et CHARLEUX BERNADETTE.

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

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤4 DISPERSION DE PARTICULES DE POLYMERE SEQUENCE, COMPOSITION COSMETIQUE LA
COMPRENANT ET PROCEDE DE TRAITEMENT COSMETIQUE.

⑤7 La présente demande concerne une dispersion, dans
un milieu carboné liquide, de particules de polymère sé-
quencé comprenant au moins un monomère de formule (I):



dans laquelle:

- Z est de préférence COO ou CONH,
- R2 est un radical divalent en C1-C30,
- n est un entier compris entre 3 et 300 inclus;
- R3 est un atome d'hydrogène ou un radical carboné en C1-C30.

L'invention concerne également une composition cos-
métique comprenant, dans un milieu cosmétiquement ac-
ceptable, ladite dispersion, ainsi qu'un procédé de
traitement cosmétique des matières kératiniques employant
ladite composition, et tout particulièrement un procédé de
maquillage.

FR 2 934 271 - A1



La présente invention a trait à de nouvelles dispersions de particules de polymères, et à leur utilisation en cosmétique; l'invention concerne aussi les compositions notamment cosmétiques comprenant ces dispersions.

- 5 Il est connu d'utiliser en cosmétique des dispersions de particules de polymère, généralement de taille nanométrique, dans des milieux organiques. Notamment, dans EP749747, il est décrit une composition cosmétique comprenant une dispersion de particules de polymère, dans un milieu organique, ladite dispersion étant stabilisée par ajout de polymères stabilisants, qui se lient de manière non
- 10 covalente par le biais d'interactions physiques sur les particules de polymère. Ce type de composition présente toutefois comme inconvénient de nécessiter l'ajout dans le milieu organique d'une quantité de polymères stabilisants supérieure à celle effectivement liée aux particules de polymères non solubles, afin d'obtenir une dispersion relativement stable. Or, lors de l'ajout d'adjuvants tels que des
- 15 pigments, une partie des polymères stabilisants a tendance à se désorber des particules de polymères non solubles pour s'associer avec lesdits adjuvants, ce qui contribue à déstabiliser la dispersion, notamment par formation d'agglomérats entre les particules de polymères.
- On connaît également, par la demande EP1428844, des compositions cosmétiques comprenant des dispersions, dans un milieu organique, de particules de polymères acryliques comprenant un squelette insoluble dans ledit milieu, et une
- 20 partie soluble dans ledit milieu constituée de chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette. Dans ce cas, les particules de polymères sont stabilisées par un macromère qui est chimiquement lié aux particules de polymères.
- 25 Dans les deux cas, la nature du polymère stabilisant n'est pas très modulable, que cela soit en terme de nature chimique, de masse molaire et/ou d'architecture, et doit faire l'objet d'une synthèse spécifique. Par ailleurs, il n'est pas aisé de moduler les propriétés du cœur de la particule, que ce soit en terme de masse moléculaire et/ou d'architecture.
- 30 De plus, ces dispersions ne permettent pas d'obtenir des propriétés cosmétiques optimales, notamment en terme de glissant, de non collant, de confort, de tenue de la composition et de toucher.

35 La demanderesse a découvert de manière surprenante de nouvelles dispersions de particules de polymères, en milieu organique, permettant d'obtenir de bonnes propriétés cosmétiques telles qu'une bonne adhésion sur le support (peau ou cheveu), donc une bonne tenue de la composition cosmétique.

Par ailleurs, la dispersion selon l'invention ne comprenant pas de stabilisant au sens de l'art antérieur, elle est beaucoup plus stable dans le temps que les dispersions usuelles, ce qui implique une meilleure stabilité de la composition la

40 comprenant et une facilité de formulation.

Enfin, le confort de la composition cosmétique est amélioré, ainsi que son tou-

cher, sa douceur et son glissant, et son caractère non collant, ce qui était une des propriétés recherchées.

5 Un objet de la présente invention est une dispersion, dans un milieu carboné liquide, de particules de polymère séquencé, ledit polymère séquencé comprenant 0,5 à 50% en poids par rapport au poids total de monomères, de monomère de formule (I) telle que définie ci-après.

10 L'invention a également pour objet la composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, ladite dispersion.

15 Grâce à l'invention, il est possible de moduler les propriétés physico-chimiques de la dispersion, et donc de la composition la comprenant, en choisissant de manière adéquate les monomères et le milieu organique la composant. Ceci permet notamment d'obtenir une dispersion qui présente une grande affinité pour les milieux huileux, usuellement employés en cosmétique; ceci permet également de préparer une dispersion dont le dépôt ne présente pas de collant.

20 La présence de motifs PEG dans le polymère en dispersion permet d'apporter à la fois du glissant, de l'insensibilité aux huiles, c'est-à-dire une amélioration du confort et de la tenue, ainsi que du volume et du brillant.

Les polymères à motifs PEG présentent des propriétés de confort accrues grâce au glissant et à la lubrification des motifs PEG qui se développe en environnement humide.

25 Les compositions selon l'invention peuvent apporter, dans le domaine du maquillage, des propriétés de confort accrues, notamment un glissant amélioré, en particulier en environnement humide. De plus, elles peuvent présenter une résistance améliorée aux agressions externes (repas, sébum) et aux frottements. Le confort et la tenue sont donc améliorés.

30 Dans le cas plus particulier des rouges à lèvres, l'utilisation de la salive sur les lèvres peut permettre de 'relubrifier' pour prolonger le confort et la tenue, et également de générer un gonflement, ou du volume, ce qui donnera un effet repulpeur; le film humide ainsi créé en surface protège le dépôt; les dispersions selon l'invention peuvent donc apporter du volume en gonflant en présence d'eau, ainsi qu'une brillance 'mouillée'.

40 De plus, le fait de préparer les polymères sous forme de dispersion dans l'huile permet d'incorporer des quantités plus importantes de polymère, donc de motifs PEG, à viscosité égale, dans la formulation cosmétique, en comparaison avec l'utilisation de ces polymères sous forme de solutions huileuses.

En outre, l'invention permet d'obtenir des particules de polymère qui peuvent être

de très petite taille, notamment nanométrique; ceci n'est pas le cas avec, par exemple, d'autres types de particules telles que des microsphères dont le diamètre est généralement supérieur à 1 micron. Or, une taille importante de l'ordre du micron a pour inconvénient d'entraîner une certaine visibilité des particules à l'œil lorsqu'elles sont dans une composition et/ou lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, ainsi qu'une mauvaise stabilité de la composition, notamment dans le temps. Ainsi, les dispersions selon l'invention permettent l'obtention de compositions stables, qui peuvent être transparentes, translucides ou opaques, au choix, notamment selon la taille des particules de polymère qui y sont dispersées.

Enfin, les dispersions selon l'invention sont dans des milieux huileux particulièrement prisés dans le domaine du maquillage; or, les polymères comprenant des motifs PEG (polyéthylèneglycol) étaient jusqu'à présent généralement employés en solution ou dispersion aqueuse, milieu plus difficilement formulable dans le domaine du maquillage.

La dispersion selon l'invention comprend donc des particules de polymère séquencé. De préférence, ledit polymère comprend au moins une première séquence soluble dans le milieu carboné de dispersion, et au moins une deuxième séquence insoluble dans ledit milieu.

Par séquence, on entend dans la présente invention, un enchaînement polymérique, formé de plusieurs monomères, notamment d'au moins 5 monomères, identiques ou différents, et qui peut donc se présenter sous forme d'un homopolymère ou d'un copolymère statistique, alterné, à gradient ou bloc, notamment dibloc, tribloc ou multibloc. De préférence, la séquence sera de type homopolymère ou à gradient. Pour chaque séquence, le choix des monomères et de leur quantité, ainsi que de l'architecture de la séquence, pourra être effectué par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales de manière à obtenir au final une séquence ayant la solubilité requise (soluble ou insoluble) dans le milieu carboné considéré.

Au final, le polymère séquencé est de préférence du type 'dibloc', c'est-à-dire qu'il comprend uniquement deux séquences, l'une étant soluble dans le milieu, l'autre y étant insoluble; ou bien de type 'tribloc', c'est-à-dire comprenant 3 séquences, de préférence tribloc de type soluble/insoluble/soluble. Il peut toutefois être du type 'multiblocs' (plus de trois blocs).

De préférence, l'enchaînement des blocs soluble et insoluble est alterné. Chaque bloc ou séquence soluble peut être de longueur et/ou de masse molaire différente ou identique, de nature chimique différente ou identique, d'architecture différente ou identique. Chaque bloc ou séquence insoluble peut être de longueur

ou masse molaire différente ou identique, de nature chimique différente ou identique, d'architecture différente ou identique.

5 De préférence, le polymère séquencé selon l'invention est linéaire; il peut toutefois être ramifié et/ou greffé. Ledit polymère n'est pas réticulé; on entend par là qu'il n'y a pas d'ajout volontaire de composé ayant pour but de réticuler (agent réticulant).

10 Par séquence soluble, on entend que la séquence est complètement dissoute (sans dépôt apparent, ni agglomérat ou sédiment insoluble), visuellement, à 20°C, à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids, dans le milieu carboné considéré.

15 Les dispersions selon l'invention peuvent notamment se présenter sous forme de micelles polymériques (ou particules) en dispersion stable dans le milieu considéré. Ces micelles (ou particules) sont de préférence d'une taille comprise entre 5 et 1000 nm, de préférence 10 à 500 nm, encore mieux 20 à 300 nm, voire de 30 à 200 nm, ce qui permet d'obtenir une grande stabilité dans le temps de la dispersion.

20 Par micelles polymériques, on entend des particules autodispersées obtenues par auto-assemblage des polymères séquencés selon l'invention. Ainsi, on peut considérer que la polymérisation des monomères composant la première séquence, en présence éventuellement d'amorceur et/ou d'agent de contrôle, va conduire à une première séquence, de préférence soluble dans le milieu considéré.
25 La polymérisation des monomères destinés à composer la deuxième séquence, de préférence insoluble, et qui va former la séquence centrale dans le cas des triblocs, et dans tous les cas le cœur de la particule, aboutit à la formation d'un polymère séquencé qui va spontanément s'organiser en micelle polymérique c'est-à-dire former une particule de polymère auto-dispersée dans le milieu.
30 Il est ainsi possible de former en une seule étape des particules de polymère dispersées, dont les caractéristiques de la partie soluble et celles du cœur de la particule sont simultanément contrôlables.

35 Les polymères séquencés selon la présente invention ont de préférence un poids moléculaire moyen en nombre (M_n) compris entre 1000 à 700 000, notamment entre 10000 et 500 000, et encore mieux entre 15000 et 350 000, voire entre 25 000 et 150 000.

40 De préférence, les polymères selon l'invention présentent un indice de polydispersité en masse (I_p) inférieur ou égal à 6, de préférence compris entre 1,05 et 4, notamment entre 1,1 et 3, voire entre 1,15 et 2,5. L'indice de polydispersité en masse (I_p) est égal au rapport de la masse moléculaire moyenne en poids (M_w)

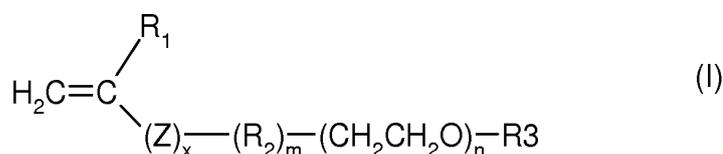
sur la masse moléculaire moyenne en nombre (Mn). Une faible polydispersité en masse traduit des longueurs de chaînes approximativement identiques.

On détermine les masses moléculaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) par chromatographie liquide par perméation de gel (GPC), éluant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique.

De préférence, la dispersion selon l'invention présente une polydispersité en taille de particules homogène, ce qui signifie que toutes les particules sont de la même taille; notamment, la dispersion est de préférence telle qu'au moins 50% en nombre des particules de la dispersion ont un diamètre identique ou quasi-identique (différence inférieure à 10%); ceci contribue à une meilleure stabilité de la dispersion dans la temps (pas de décantation, floculation et/ou sédimentation). Ceci est un avantage par rapport à certaines dispersions de l'art antérieur, préparées selon les procédés de polymérisation radicalaire dits conventionnels; en effet, dans ces procédés, le produit obtenu est hétérogène en composition chimique car il s'agit généralement d'un mélange d'homopolymères et de copolymères.

Dans la présente invention, la très grande majorité voire la totalité des chaînes (en fonction de la technique de polymérisation choisie) peut être sous forme de copolymère, ce qui aura pour particularité d'améliorer la stabilité des dispersions. Par ailleurs, les polymères selon l'invention ont généralement des distributions en masse molaire et en compositions chimiques étroites et des masses molaires contrôlées ce qui permet de contrôler la taille des particules et leur distribution en taille.

Le polymère séquencé selon l'invention est particulièrement remarquable parce qu'il comprend 0,5 à 50% en poids, par rapport au poids total des monomères le constituant, d'un ou plusieurs monomères de formule (I) et/ou de leurs sels:



30 dans laquelle :

- R1 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;
- Z est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -CONH-, -CONCH₃-, -OCO-, -O-, -SO₂-, -CO-O-CO- ou -CO-CH₂-CO-;
- 35 - x est 0 ou 1;
- R2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;
- m est 0 ou 1;

- n est un entier compris entre 3 et 300 inclus;
 - R3 est un atome d'hydrogène ou un radical carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;
- 5 et leurs sels.

De préférence, $x = 1$ et Z représente COO ou CONH, préférentiellement COO.

10 Dans le radical R2, le ou les hétéroatomes, quand ils sont présents, peuvent être intercalés dans la chaîne dudit radical R2, ou bien ledit radical R2 peut être substitué par un ou plusieurs groupes les comprenant tels que hydroxy, amino (NH₂, NHR' ou NR'R'' avec R' et R'' identiques ou différents représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C22, notamment méthyle ou éthyle), -CF₃, -CN, -SO₃H ou -COOH.

15 En particulier, R2 peut comprendre un groupement -O-, -N(R)-, -CO- et leur combinaison, et notamment -O-CO-O-, -CO-O-, -N(R)CO-; -O-CO-NR-, -NR-CO-NR-, avec R représentant H ou un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C22, comprenant éventuellement 1 à 12 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Cl, Br, Si et P.

20 Notamment R2 peut être :

- un radical alkylène ayant 1 à 20 atomes de carbone, tel que méthylène, éthylène, n-propylène, isopropylène, n-butylène, isobutylène, tertibutylène, pentylène, isopentylène, n-hexylène, isohexylène, heptylène, isoheptylène, n-octylène, iso-octylène, nonylène, isononylène, décylène, isodécylène, n-dodécylène, isododécylène, tridécylène, n-tétradécylène, hexadécylène, n-octadécylène, docosanylène, arachinylène;

25 - un radical cycloalkylène ayant 5 à 10 atomes de carbone, substitué ou non, tel que cyclopentylène, cyclohexylène, cycloheptylène, cyclooctylène, cyclononylène, cyclodécylène;

30 - un radical phénylène -C₆H₄- (ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;

35 - un radical benzylène -C₆H₄-CH₂- éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;

40 - un radical de formule -CH₂-O-CO-O-, CH₂-CH₂-O-CO-O-, -CH₂-CO-O-, -CH₂-CH₂-CO-O-, -CH₂-O-CO-NH-, -CH₂-CH₂-O-CO-NH-; -CH₂-NH-CO-NH-, -CH₂-CH₂-NH-CO-NH-; -CH₂-CHOH-, -CH₂-CH₂-CHOH-, -CH₂-CH₂-CH(NH₂)-, -CH₂-CH(NH₂)-, -CH₂-CH₂-CH(NHR')-, -CH₂-CH(NHR')-, -CH₂-CH₂-CH(NR'R'')-, -CH₂-CH(NR'R'')-, -CH₂-CH₂-CH₂-NR'-, -CH₂-CH₂-CH₂-O-; -CH₂-CH₂-CHR'-O- avec R' et R'' représentant un alkyle linéaire ou ramifié en C1-C22 comprenant éventuellement 1 à 12 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;

- ou un mélange de ces radicaux.

De préférence R2 peut être :

- un radical alkylène ayant 1 à 20 atomes de carbone, notamment méthylène, éthylène, n-propylène, n-butylène, n-hexylène, n-octylène, n-dodécylène, n-octadécylène;
- un radical phénylène -C₆H₄- (ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; ou
- un radical benzylène -C₆H₄-CH₂- éventuellement substitué par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P.

De préférence, n est compris entre 5 et 200 inclus, et encore mieux entre 6 et 120 inclus, voire entre 7 et 50 inclus.

De préférence, R3 est un atome d'hydrogène; un radical phényle éventuellement substitué par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; un radical alkyle en C1-C30, notamment C1-C22, voire C2-C16, comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; un radical cycloalkyle en C3-C12, notamment C4-C8, voire C5-C6, comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P.

Parmi les radicaux R3, on peut citer les chaînes méthyle, éthyle, propyle, benzyle, éthylhexyle, lauryle, stéaryle, béhényle $-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$, et également les chaînes alkyles fluorées telles que par exemple heptadecafluorooctyl sulfonyl amino éthyle $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_7-\text{SO}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2$; ou encore les chaînes $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$, succinimido, maléimido, mésityle, tosyle, triéthoxysilane ou phtalimide.

Préférentiellement, les monomères de formule (I) sont tels que :

- $x=1$ et Z représente COO,
- $m=0$,
- $n= 6$ à 120 inclus,
- R3 est choisi parmi un atome d'hydrogène; un radical phényle éventuellement substitué par un radical alkyle en C1-C12; un radical alkyle en C1-C30, notamment C1-C22, voire C2-C16.

De préférence, les monomères de formule (I) ont un poids moléculaire compris entre 300 et 5000 g/mol.

Parmi les monomères de formule (I) particulièrement préférés, on peut citer :

- le (méth)acrylate de poly(éthylène glycol) dans lequel R1 est H ou méthyle; Z est COO, $x = 1$, $m=0$ et $R3 = H$;
- le (méth)acrylate de méthyl-poly(éthylène glycol), aussi appelé (méth)acrylate de méthoxy-poly(éthylèneglycol), dans lequel R1 est H ou méthyle, Z est COO, $x = 1$, $m=0$ et $R3 = \text{méthyle}$;
- 5 - les (méth)acrylate d'alkyl-poly(éthylène glycol) dans lequel R1 est H ou méthyle, Z est COO, $x = 1$, $m=0$ et $R3 = \text{alkyl}$.
- les (méth)acrylates de phényl-poly(éthylène glycol), aussi appelé (méth)acrylate de poly(éthylène glycol) phényl éther, dans lequel R1 est H ou méthyl, Z est
- 10 COO, $x = 1$, $m=0$ et $R3 = \text{phényle}$.

Des exemples de monomères commerciaux sont :

- le CD 350 (méthacrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol 350) et le CD 550 (méthacrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol 550), fourni par SARTOMER
- 15 Chemicals;
- le M90G (méthacrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol (9 unités de répétition)) et le M230G (méthacrylate de méthoxy-polyéthylène glycol (23 unités de répétitions)) disponibles chez Shin-Nakamura Chemicals;
- les méthacrylates de méthoxy-poly(éthylène glycol) de poids moléculaires
- 20 moyens 300, 475 ou 1100, disponibles chez Sigma-Aldrich;
- l'acrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol) de poids moléculaire moyen 426 disponible chez Sigma-Aldrich;
- les méthacrylates de méthoxy-poly(éthylène glycol) disponibles chez LAPORTE sous les dénominations commerciales : MPEG 350, MPEG 550, S10W, S20W,
- 25 ou chez Cognis sous la dénomination BISOMER.
- les poly(éthylène glycol) monométhyl éther, mono(succinimidyl succinate) ester de poids moléculaire moyen 1900 ou 5000, de chez Polysciences;
- le méthacrylate de béhényl poly(éthylèneglycol PEG-25), disponible chez Rhodia, sous la dénomination SIPOMER BEM;
- 30 - les acrylates de poly(éthylène glycol) phényl éther de poids moléculaires moyens 236, 280 ou 324 disponibles chez Aldrich;
- le méthoxy polyéthylène glycol 5000 2-(vinyl sulfonyl) éthyl éther disponible commercialement chez Fluka;
- le méthacrylate de polyéthylène glycol éthyl éther disponible chez Aldrich ;
- 35 - les méthacrylates de polyéthylène glycol 8000, 4000, 2000 de Monomer & Polymer Dajac laboratories.
- le methacrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol) 2000 Norsocryl 402 d'Arkema
- le methacrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol) 5000 Norsocryl 405 d'Arkema
- le poly(éthylène glycol) méthyléther acrylate d'Aldrich, $M_n=454 \text{ g/mol}$, $DP = 8-9$

40

Les monomères de formule (I) tout particulièrement préférés sont choisis parmi les (méth)acrylates de poly(éthylène glycol) et les (méth)acrylates d'alkyl-

poly(éthylène glycol), plus particulièrement les méthacrylates de méthyl-poly(éthylène glycol).

5 De préférence, le monomère de formule (I) ou le mélange de tels monomères, représente 0,5 à 50% en poids, notamment 1 à 30% en poids, voire 2 à 20% en poids, et encore mieux 3 à 15% en poids, du poids total de monomères servant à former le polymère séquencé selon l'invention.

10 Le monomère de formule (I) peut être présent dans une séquence soluble, dans une séquence insoluble ou bien dans l'ensemble des séquences. De préférence, il est présent dans une séquence soluble ou mieux dans l'ensemble des séquences solubles.

15 Le polymère séquencé selon l'invention comprend donc de préférence une première séquence soluble dans le milieu carboné de dispersion et au moins une seconde séquence, insoluble dans ledit milieu.

20 La séquence soluble comprend de préférence 50 à 100% en poids de monomère(s) soluble(s) dans ledit milieu, notamment de 60 à 90% en poids, et encore mieux de 70 à 80% en poids de monomère(s) soluble(s), seul ou en mélange; et 0 à 50% en poids, notamment de 10 à 40% en poids, voire de 20 à 30% en poids de monomère(s) insoluble(s) dans ledit milieu, seul ou en mélange.

25 De manière similaire, la séquence insoluble comprend de préférence 50 à 100% en poids de monomère(s) insoluble(s) dans ledit milieu, notamment de 60 à 90% en poids, et encore mieux de 70 à 80% en poids de monomère(s) insoluble(s), seul ou en mélange; et 0 à 50% en poids, notamment de 10 à 40% en poids, voire de 20 à 30% en poids de monomère(s) soluble(s) dans ledit milieu, seul ou en mélange.

30 Par monomère soluble dans le milieu, on entend tout monomère dont l'homopolymère est sous forme soluble c'est-à-dire complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante (20°C) dans ledit milieu.

35 Par monomère insoluble, on entend donc tout monomère dont l'homopolymère n'est pas sous forme soluble c'est-à-dire complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante (20°C) dans ledit milieu. Toutefois, les monomères insolubles peuvent, en tant que monomères, être solubles dans le milieu considéré, étant entendu qu'ils deviennent insolubles
40 après polymérisation.

En tout état de cause, la proportion de séquence soluble et de séquence insolu-

ble dans le polymère séquencé doit être telle que ledit polymère puisse former une micelle polymérique.

De préférence, la séquence insoluble (ou les séquences insolubles), représente 30 à 97% en poids du poids total du copolymère, notamment de 40 à 95% en poids, voire de 50 à 90% en poids, notamment 55 à 80% en poids, et encore mieux de 60 à 75% en poids.

La séquence soluble (ou les séquences solubles), représente donc de préférence 3 à 70% en poids du poids total du copolymère, notamment de 5 à 60% en poids, voire de 10 à 50% en poids, notamment 20 à 45% en poids, et encore mieux de 25 à 40% en poids.

Comme monomère soluble susceptible d'être employé, on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants :

- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22 tel que lauryle, béhényle ou stéaryle; ou bien un groupe alkyle cyclique ayant 8 à 30 atomes de carbone, tel que isobornyle; ou encore R_1 représente le groupe tertio-butyle;
 - les acrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$ dans laquelle R_2 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22 tel que lauryle, béhényle ou stéaryle ou 2-éthylhexyle; ou bien un groupe alkyle cyclique ayant 8 à 30 atomes de carbone, tel que isobornyle; ou encore R_2 représente un groupe isobutyle ;
 - les (méth)acrylamides de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CONR}_3\text{R}_4$ ou $\text{CH}_2=\text{CH-COONR}_3\text{R}_4$, dans lesquelles R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C1-C12, et R_4 représente un groupe alkyle en C₈ à C₁₂ linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe iso-octyle, isononyle, undécyle;
 - les di-n-alkylitaconates de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-COO}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{-CH}_3)\text{-COO}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{-CH}_3$, avec n étant un entier supérieur ou égal à 5, notamment de 5 à 12;
 - les esters de vinyle de formule $\text{R}_5\text{-CO-O-CH=CH}_2$ où R_5 représente un groupe alkyle en C₈ à C₂₂ linéaire ou ramifié ;
 - les éthers d'alcool vinylique et d'alcool de formule $\text{R}_6\text{O-CH=CH}_2$ dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, comprenant de 8 à 22 atomes de carbone;
 - les monomères éthyléniques dont le groupement ester contient des silanes ou des siloxanes, et ne contenant qu'un atome de silicium tel que le (méth)acryloxypropyl triméthoxysilane;
 - des macromonomères carbonés ayant un groupe terminal polymérisable;
- On entend par "macromonomère ayant un groupe terminal polymérisable" tout oligomère comportant sur une seule de ses extrémités un groupe terminal polymérisable apte à réagir lors de la réaction de polymérisation avec des monomère-

- res éthyléniques. Le groupe polymérisable du macromonomère peut être avantageusement un groupe à insaturation éthylénique susceptible de se polymériser par voie radicalaire. Ledit groupe terminal polymérisable peut être en particulier un groupe vinyle ou (méth)acrylate (ou (méth)acryloxy), et de préférence un
- 5 groupe (méth)acrylate. 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.
- 10 Comme macromonomères carbonés ayant un groupe terminal polymérisable, on peut en particulier citer :
- (i) les homopolymères et les copolymères (méth)acrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C6-C22, de préférence en C8-C18, présentant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate parmi lesquels on
- 15 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.
- 20 De tels macromonomères sont notamment décrits dans les brevets EP895467 et EP96459 et dans l'article Gillman , Polymer Letters, Vol 5, page 477-481 (1967). On peut en particulier citer les macromonomères à base de poly(acrylate d'éthyl-2-hexyle) ou de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate.
- 25 - (ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique, en particulier ceux 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
- 30 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 poly(éthylène/butylène)-polyisoprène;
- 35 De tels macromonomères sont en particulier décrits dans EP 1347013 ou encore dans US 5,625,005 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.
- 40 Comme monomère soluble particulièrement préféré, on peut citer :
- les méthacrylates de formule $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$ dans laquelle R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22 tel

que lauryle, béhényle ou stéaryle; ou bien un groupe alkyle cyclique ayant 8 à 30 atomes de carbone, tel que isobornyle; ou encore R₁ représente le groupe tertio-butyle;

- les acrylates de formule CH₂ = CH-COOR₂

- 5 dans laquelle R₂ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22 tel que lauryle, béhényle, 2-éthylhexyle ou stéaryle; ou bien un groupe alkyle cyclique ayant 8 à 30 atomes de carbone, tel que isobornyle; ou encore R₂ représente un groupe isobutyle ;
et leurs mélanges.

10

On peut tout particulièrement citer l'acrylate d'éthyle-2-hexyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate de stéaryle, le (méth)acrylate de béhényle, l'acrylate d'isobutyle et le méthacrylate de tertio-butyle, ainsi que leurs mélanges.

15

Comme monomère insoluble susceptible d'être employé, on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants, ainsi que leurs sels et leurs mélanges:

-(i) les (méth)acrylates de formule : CH₂=C(CH₃)-COOR'₁ ou CH₂=CH-COOR'₁

- 20 dans laquelle R'₁ 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; sont exclus de cette définition le méthacrylate de tertio-butyle et l'acrylate d'isobutyle.

25

- 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);

30

A titre d'exemples de R'₁, on peut citer le groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, trifluoroéthyle, 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, dim  thylaminopropyle.

35

-(ii) les (méth)acrylamides de formule : CH₂=C(CH₃)-CONR'₃R'₄ ou CH₂=CH-CONR'₃R'₄, dans laquelle :

- R'₃ et R'₄, 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
- 40

- R'3 représente un atome d'hydrogène et R'4 représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle ;

A titre d'exemples de groupes alkyles pouvant constituer R'3 et R'4, on peut citer le n-butyle, le t-butyle, le n-propyle, le diméthylaminoéthyle, le diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyle.

10 -(iii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tel 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, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, et leurs sels;

15 -(iv) les esters de vinyle de formule : R'6-COO-CH=CH₂ 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 ;

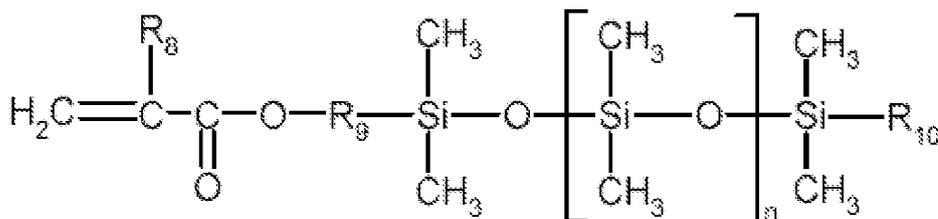
20 -(v) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tel que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, et leurs mélanges.

-(vi) le styrène et ses dérivés ;

25 -(vii) les di-n-alkylitaconates de formule $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{-COO}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{-CH}_3)\text{-COO}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{-CH}_3$, avec n étant un entier de 0 à 4;

30 -(viii) les monomères éthyléniques dont le groupement ester contient des silanes, des silsesquioxanes, des siloxanes, des carbosiloxanes dendrimères tels que décrits dans le brevet EP 0 963 751, à l'exception des monomères ne contenant qu'un atome de silicium tel que le méthacryloxypropyl triméthoxysilane. Des monomères préférés sont le (méth)acryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane, le (méth)acryloxypropylbis(triméthylsiloxy)méthylsilane, le (méth)acryloxyméthyltris(triméthylsiloxy)silane, et le (méth)acryloxyméthylbis(triméthylsiloxy)méthylsilane.

35 -(ix) les macromonomères PDMS, tels que les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal monoacryloyloxy ou monométhacryloyloxy, et notamment eux de formule suivante :



dans laquelle :

- R8 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle; de préférence méthyle;
- 5 - R9 désigne un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, ayant de 1 à 10 atomes de carbone et contenant éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ; de préférence éthylène, propylène ou butylène;
- R10 désigne un groupe alkyle linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone; de préférence méthyle, éthyle, propyle, butyle ou pentyle;
- 10 - n désigne un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

On peut en particulier utiliser les monométhacryloyloxypropyl polydiméthylsiloxanes tels que ceux commercialisés sous la dénomination PS560-K6 par UCT (United Chemical Technologies Inc.) ou sous la dénomination MCR-M17 par Gelest Inc.

- (x) les oligopeptides fonctionnalisés par une fonction (méth)acrylate.
- 20 Parmi les sels, on peut citer ceux obtenus par neutralisation des groupements acides à l'aide de base minérales telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium ou de bases organiques de type aminoalcools comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la 2-méthyl-2-amino-1-propanol.
- 25 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, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide 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
- 30 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, l'acide propionique, l'acide téréphtalique, l'acide citrique et l'acide tartrique.

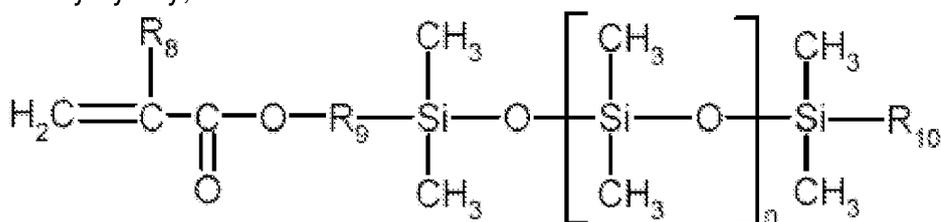
35

Comme monomère insoluble particulièrement préféré, on peut citer :

- les (méth)acrylates de formule : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOR}'_1$ ou $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}'_1$ et en particulier les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle; le

méthacrylate d'isobutyle; les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle;

- 5 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, et notamment l'acide (méth)acrylique et ses sels;
- l'anhydride maléïque;
- les monomères éthyléniques dont le groupement ester contient des silanes;
- 10 - les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal monoacryloyloxy ou monométhacryloyloxy, de formule suivante :



dans laquelle :

- R8 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle; de préférence méthyle;
- 15 - R9 désigne un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, ayant de 1 à 10 atomes de carbone et contenant éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ; de préférence éthylène, propylène ou butylène;
- R10 désigne un groupe alkyle linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone; de préférence méthyle, éthyle,
- 20 propyle, butyle ou pentyle;
- n désigne un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

- 25 Plus particulièrement, on peut citer le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, l'acide (méth)acrylique, l'anhydride maléïque, le (méth)acryloxypropyl-tris(triméthylsiloxysilane), le (méth)acryloxypropyl bis(triméthylsiloxysilane)méthylsilane, le (méth)acryloxyméthyltris(triméthylsiloxysilane), et le (méth)acryloxyméthylbis-(triméthylsiloxysilane)méthylsilane.

30

De préférence, le polymère séquencé selon l'invention comprend, outre les monomères de formule (I), 5 à 50% en poids, notamment 10 à 45% en poids, voire 15 à 40% en poids, et encore mieux 20 à 35% en poids, de monomères solubles, et 40 à 90% en poids, notamment 50 à 85% en poids, voire 55 à 80% en poids,

35 et encore mieux 60 à 75% en poids, de monomères insolubles, les % étant donnés par rapport au poids total de monomères constituant le polymère.

La dispersion selon l'invention comprend également un milieu carboné liquide

dans lequel sont dispersées les particules de polymère séquencé.

Par milieu liquide, on entend notamment un milieu ayant de préférence une viscosité inférieure ou égale à 7000 centipoises à 20 °C.

- 5 Selon l'invention, le milieu est dit carboné s'il comprend au moins 50% en poids, notamment de 50 à 100% en poids, par exemple de 60 à 99% en poids, ou encore de 65 à 95% en poids, voire de 70 à 90% en poids, par rapport au poids total du milieu carboné, de composé carboné, liquide à 25 °C, ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}, ou d'un mélange de tels composés.
- 10 Le paramètre de solubilité global δ selon l'espace de solubilité de HANSEN est défini dans l'article "Solubility parameter values" de Grulke, dans l'ouvrage "Polymer Handbook" 3^{ème} édition, Chapitre VII, pages 519-559 par la relation :

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

dans laquelle :

- 15 - 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,
 - d_H caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.).
- 20 La définition des solvants dans l'espace de solubilité tridimensionnel selon HANSEN est décrite dans l'article de HANSEN : "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

25 Parmi les composés carbonés liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}, on peut citer les corps gras liquides, notamment les huiles, qui peuvent être choisies parmi les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées, éventuellement fluorées, éventuellement ramifiées, seules ou en mélange.

En particulier, on peut citer :

- 30 - 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, de macadamia, de soja, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de maïs, d'arara, de coton, d'abricot, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales;
- 35 - les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant plus de 6 atomes de carbone, notamment 6 à 30 atomes de carbone; et notamment l'isononanoate d'isononyle; et plus particulièrement 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,
- 40 - les hydrocarbures et notamment les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques,

volatils ou non volatils, tels que les isoparaffines en C₅-C₆₀, éventuellement volatils tels que l'isododécane, le Parléam (polyisobutène hydrogéné), l'isohexadécane, le cyclohexane, ou les 'ISOPARs'; ou bien les huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné.

- 5 - les éthers ayant 6 à 30 atomes de carbone ;
 - les cétones ayant 6 à 30 atomes de carbone.
 - les monoalcools gras aliphatiques ayant 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution, tels que l'alcool oléique, le décanol, le dodécanol, l'octadécanol, l'octyldodécanol et
- 10 l'alcool linoléique;
 - les polyols notamment ayant 6 à 30 atomes de carbone, tels que l'hexylène glycol;
 - leurs mélanges.
- 15 De préférence, le milieu carboné comprend au moins un composé carboné choisi parmi :
 - les huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides,
 - les esters de formule RCOOR' dans laquelle R représente le reste d'un acide
- 20 gras supérieur comportant 7 à 19 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone,
 - les alcanes linéaires ou ramifiés en C₈-C₆₀, volatils ou non volatils;
 - les alcanes cycliques, non aromatiques, en C₅-C₁₂; volatils ou non volatils;
 - les éthers ayant 7 à 30 atomes de carbone;
- 25 - les cétones ayant 8 à 30 atomes de carbone;
 - les monoalcools gras aliphatiques ayant 12 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution,
 - leurs mélanges.
- 30 Préférentiellement, le milieu carboné comprend au moins, comme composé carboné, du myristate d'isopropyle, de l'octyldodécanol, des isoparaffines en C₅-C₆₀, de l'isohexadécane, l'isononanoate d'isononyle, l'isododécane, le Parléam.
- 35 Le milieu carboné peut éventuellement comprendre des composés liquides additionnels qui peuvent être présents en une quantité strictement inférieure à 50% en poids, notamment de 1 à 40% en poids, voire de 5 à 35% en poids, ou encore de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du milieu carboné, et choisis parmi, seul ou en mélange :
- 40 - les huiles siliconées, volatiles ou non volatiles, seules ou en mélange ;
 On peut notamment citer les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, et/ou comportant des groupements fonction-

nels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines; et les siliconées volatiles, notamment cycliques ou linéaires, telles que les cycloдимéthylsiloxanes, les cyclophénylméthylsiloxanes et les diméthylsiloxanes linéaires, parmi lesquels on peut citer la dodecaméthylpentasiloxane linéaire (L5), l'octaméthylcyclotétrasiloxane,

5 le décaméthylcyclopentasiloxane, l'hexadécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane.
- les esters ayant 2 à 5 atomes de carbone, les éthers ayant 2 à 6 atomes de carbone, les cétones 1 à 5 atomes de carbone, les monoalcools ayant 1 à 5 atomes de carbone.

10 Toutefois, selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le milieu carboné ne contient pas de composés liquides additionnels.

Le choix du milieu carboné peut être effectué aisément par l'homme du métier en fonction de la nature des monomères constituant le polymère et/ou de la destination de la composition.

Parmi les dispersions tout particulièrement préférées, on peut citer les dispersions de particules des polymères suivants, notamment dans les alcanes et en particulier dans l'isododécane:

20 - poly(acrylate de 2-éthylhexyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)

- poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-polyacrylate de méthyle

25 - poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)

- poly(acrylate de 2-éthyle hexyle-co-acrylate d'isobornyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)

- poly(acrylate de 2-éthyle hexyle-co-acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle)

30 - poly(acrylate de 2-éthyle hexyle-co-acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)

- poly(acrylate d'isobornyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)

- poly(acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-polyacrylate de méthyle

35 - poly(acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)

- poly(acrylate d'isobutyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)

- poly(acrylate d'isobutyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-polyacrylate de méthyle

- poly(acrylate d'isobutyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle-

40 co-(méth)acrylate de PEG)

- poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate d'isobornyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)

- poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle)
- poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)
- 5 - poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate de 2-éthyle hexyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)
- poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate de 2-éthyle hexyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle)
- poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate de 2-éthyle hexyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)
- 10 - poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-polyacrylate de méthyle-b-poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-(méth)acrylate de PEG)
- poly(acrylate de 2-éthylhexyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de 2-éthylhexyle)
- 15 - poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-(méth)acrylate de PEG)
- poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-polyacrylate de méthyle-b-poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)
- 20 - poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-acrylate d'isobornyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-acrylate d'isobornyle)
- poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-acrylate d'isobornyle -co-(méth)acrylate de PEG)
- 25 - poly(acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-polyacrylate de méthyle-b-poly(acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)
- poly(acrylate d'isobornyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate d'isobornyle)
- 30 - poly(acrylate d'isobornyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate d'isobornyle)
- poly(acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)
- 35 - poly(acrylate d'isobutyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-polyacrylate de méthyle-b-poly(acrylate d'isobutyle-co-(méth)acrylate de PEG)
- poly(acrylate d'isobutyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate d'isobutyle)
- poly(acrylate d'isobutyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate d'isobutyle-co-(méth)acrylate de PEG)
- 40 - poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-polyacrylate de méthyle-b-poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)

- poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate d'isobornyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate d'isobornyle)
 - poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate d'isobornyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate d'isobornyle -co-(méth)acrylate de PEG)
 - 5 - poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate de 2-éthylhexyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-polyacrylate de méthyle-b-poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate de 2-éthylhexyle-co-(méth)acrylate de PEG)
 - poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate de 2-éthylhexyle)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate de 2-éthylhexyle)
 - 10 - poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate de 2-éthylhexyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate de méthyle-co-(méth)acrylate de PEG)-b-poly(acrylate d'isobutyle-co-acrylate de 2-éthylhexyle-co-(méth)acrylate de PEG).
 - 15
- La dispersion selon l'invention présente de préférence un taux de matière sèche compris entre 5 et 80% en poids, notamment 8 à 70% en poids, voire 10 à 60%, ou encore 15 à 50% en poids, et mieux 18 à 30% en poids.
- 20 La dispersion de polymère peut être fabriquée par tout moyen connu de l'homme du métier, et notamment par polymérisation radicalaire contrôlée ou par polymérisation vivante, notamment par les techniques dites nitroxydes/alcoxyamines, ATRP, aux organoCobalt, RAFT/MADIX, transfert dégénératif, TERP (tellurium), au Selenium, par Iniferter, ou par tout procédé de polymérisation vivante (anionique ou cationique), par métallocène, par ROMP (ring opening metathesis polymerization), par ROP (ring opening polymerization) cationique ou anionique, par GTP (group transfer polymerization), par les dérivés du tétraphényléthane, par le diphényléthylène. Les techniques employées pour la formation de chaque séquence peuvent être identiques ou différentes.
 - 25
 - 30 Un procédé type peut consister à préparer la première séquence, généralement soluble, dans le milieu carboné de la dispersion, par polymérisation du ou des monomères, d'un agent de contrôle et d'un amorceur si nécessaire. Ensuite, le ou les monomères de la deuxième séquence, généralement insoluble, sont ajoutés en présence ou non d'amorceur. La température de réaction est de préférence comprise entre -30 et 200°C, de préférence de 0 à 160°C et plus préférentiellement de 40 à 140°C. Des séquences supplémentaires peuvent être polymérisées selon le même procédé. Pour chacune des séquences, le ou les monomères peuvent être ajoutés simultanément, en batch, en semi-continu ou consécutivement. On obtiendra alors des polymères multiblocs.
 - 35
 - 40 Si la première séquence est synthétisée en masse, la deuxième séquence peut être ensuite synthétisée en masse ou en solution. Le solvant peut être un solvant carboné tel que défini dans la présente demande, ce qui conduit à l'issue de la

- synthèse du polymère, à une dispersion dudit polymère directement dans le milieu carboné. Le solvant employé peut également être un solvant commun à toutes les séquences; dans ce cas, l'ajout ultérieur d'un solvant carboné tel que défini ci-dessus et l'élimination éventuelle du solvant commun conduira à la dispersion recherchée dans le milieu carboné.
- 5 Si tout le polymère est synthétisé en masse, l'ajout d'un solvant carboné tel que défini ci-dessus conduira à la dispersion voulue.
- Si toutes les séquences sont synthétisées en solution, dans un solvant commun, l'ajout ultérieur d'un solvant carboné tel que défini ci-dessus et l'élimination éventuelle du solvant commun conduira à la dispersion voulue dans les milieux carbonés. Il est également possible à ce stade d'éliminer le solvant commun afin de récupérer le polymère seul et avant de le disperser dans un solvant carboné tel que défini ci-dessus, ce qui conduira à la dispersion voulue.
- 10 Enfin, si toutes les séquences sont synthétisées directement dans un solvant carboné tel que défini ci-dessus, la dispersion est obtenue directement, en une seule étape. Ce dernier procédé est celui utilisé de façon préférentielle.
- 15 Une fois la dispersion obtenue, il est possible de changer de milieu carboné par élimination / ajout d'un nouveau solvant carboné ou par ajout / élimination éventuelle du premier solvant.
- 20 De préférence, la première séquence est préparée par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC), la seconde séquence pouvant être également préparée par PRC ou par polymérisation conventionnelle.
- Un second mode opératoire préféré consiste à synthétiser la séquence soluble en masse, à la solubiliser dans un solvant carboné selon l'invention, puis à synthétiser la séquence insoluble dans ce solvant carboné; on obtient ainsi directement une dispersion du polymère dans le solvant carboné.
- 25 Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, une fois la dispersion obtenue, il est possible d'y ajouter un ou plusieurs monomères C dont les homopolymères sont soit de type solubles, soit de type insolubles, selon la définition donnée plus haut, et de préférence insolubles, dans le milieu, afin de continuer la polymérisation sur les copolymères à blocs A-B déjà formés, ce qui conduit à la formation de copolymères triblocs A-B-C.
- 30 Le ou les monomères additionnels C peuvent être présents en une quantité telle que les quantités de monomères solubles et insolubles totales restent dans les fourchettes totales mentionnées ci-dessus.
- 35 Dans le cas où le polymère de départ est un tribloc de structure A-B-A, la polymérisation de C peut conduire à un pentabloc de structure C-A-B-A-C ou A-B-C-B-A, selon la technique de polymérisation et/ou l'agent de transfert employé.
- L'amorceur de polymérisation peut être tout amorceur connu de l'homme de l'art pour la polymérisation radicalaire (peroxydes, azoïques, couple rédox, photochimique).
- 40 Dans le cas de certaines techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, un même composé peut avoir pour rôle d'amorcer la polymérisation et d'être

l'agent de contrôle comme c'est le cas des alcoxyamines. Pour les polymérisations non radicalaires, c'est-à-dire ioniques (anionique ou cationique), l'homme de l'art peut choisir l'amorceur adéquat.

5 On obtient ainsi des polymères séquencés qui s'auto-organisent en dispersion dans le milieu considéré. Ils sont de préférence composés d'une première séquence soluble, d'une seconde séquence insoluble, et éventuellement, mais de préférence, d'une troisième séquence soluble, identique ou différente de la première séquence soluble, mais de préférence identique. Cette structure va provoquer une auto-organisation des chaînes de polymères de manière à former des particules présentant à l'interface avec le milieu les séquences solubles, et au cœur de la particule les séquences insolubles. Une fois, la dispersion obtenue, il est possible d'y ajouter des dispersants, des stabilisants, pour en modifier les propriétés physicochimiques (viscosité, Tg, etc).

10
15 Les dispersions selon l'invention trouvent une application toute particulière en cosmétique. Ainsi, elles peuvent être présentes dans les compositions cosmétiques selon l'invention en une quantité de 0,1 à 90% en poids, de préférence 0,5 à 80% en poids, notamment 1 à 75% en poids, voire 5-70% en poids, de dispersion par rapport au poids total de la composition.

20
25 Les compositions cosmétiques selon l'invention comprennent en outre, un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec les matières kératiniques telles que la peau du visage ou du corps, les lèvres, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

30 La composition peut avantageusement comprendre une phase grasse, qui peut elle-même comprendre des huiles et/ou des solvants de préférence lipophiles, ainsi que des corps gras solides à température ambiante tels que les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges.

Parmi les constituants de la phase grasse, on peut citer les huiles, volatiles ou non, qui peuvent être choisies parmi les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées, fluorées, éventuellement ramifiées, seules ou en mélange.

35 On entend par "huile non volatile", une huile susceptible de rester sur la peau à température ambiante et pression atmosphérique au moins une heure et ayant notamment une pression de vapeur à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique, non nulle, inférieure à 0,01 mm de Hg (1,33 Pa).

40 On peut en particulier citer les huiles non volatile carbonées, notamment hydrocarbonées, d'origine végétale, minérale, animale ou synthétique, telles que l'huile de paraffine (ou vaseline), le squalane, le polyisobutène hydrogéné (Parléam), le perhydrosqualène, l'huile de vison, de macadamia, de tortue, de soja, l'huile

d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'arara, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales, de beurre de karité; les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant plus de 6 atomes de carbone, notamment 6 à 30
 5 atomes de carbone, tels que les esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique; 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, en particulier les esters
 10 en C12-C36, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de di(2-éthyl hexyle), le malate de diisostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine; les acides gras supérieurs, notamment en C14-C22, tels que
 15 l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique ou l'acide isostéarique; les alcools gras supérieurs, notamment en C16-C22, tels que le cétanol, l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linoléique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol; et leurs mélanges.

On peut encore citer le décanol, le dodécanol, l'octadécanol, les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, les triglycérides des acides caprylique/caprique; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de
 25 30 35 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol.

On peut encore citer les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone; les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyléther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ; les esters à
 40

- chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle; les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther; les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, l'isohexadécane, le cyclohexane; les composés cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène; les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et leurs mélanges.
- 5 Parmi les composés volatils, on peut citer les huiles volatiles non siliconées, notamment les isoparaffines en C8-C16 comme l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane. Plus préférentiellement, on peut citer les alcanes liquides à température ambiante, volatils ou non, et plus particulièrement le décane, l'heptane, le dodécane, l'isododécane, l'isohexadécane, le cyclohexane, l'isodécane, et leurs mélanges.
- 10
- 15 La phase grasse peut être présente en une teneur allant de 0,01 à 95%, de préférence de 0,1 à 90%, de préférence encore de 10 à 85% en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 30 à 80%.
- La composition peut également comprendre, une phase hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles. L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 à 80% en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 à 70% en poids.
- 20
- 25
- 30 La composition selon l'invention peut également comprendre des cires et/ou des gommes. Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 120 °C. En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles éventuellement présentes et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER.
- 35
- 40 Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent

une température de fusion supérieure à 25°C et mieux supérieure à 45°C. Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

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

10 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 0,01 à 50% en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

15 La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, 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.

20 Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition. Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées. Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

40 Parmi les colorants hydrosolubles, on peut citer 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 xanthophylle, le bleu de méthylène.

5 La composition selon l'invention peut comprendre en outre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces
10 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, orthorhombique, etc.). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de
15 chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de
20 silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate 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
25 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

30 La composition peut comprendre en outre un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques. Parmi les polymères filmogènes susceptibles d'être utilisés 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, en particulier les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques
35 comme la nitrocellulose.

40 La composition selon l'invention peut également comprendre des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que 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 agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, les céramides, ou leurs mélanges. Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution notamment organique, 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 souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte anhydre.

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

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage, notamment un produit pour le teint tel qu'un fond de teint, un fard à joues ou à paupières; un produit pour les lèvres tel qu'un rouge à lèvres, un brillant à lèvres (gloss) ou un soin des lèvres; un produit anti-cernes; un blush, un mascara, un eye-liner; un produit de maquillage des sourcils, un crayon à lèvres ou à yeux; un produit pour les ongles tel qu'un vernis à ongles ou un soin des ongles; un produit de maquillage du corps; un produit de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

La composition selon l'invention peut être une composition de protection ou de soin de la peau du visage, du cou, des mains ou du corps, notamment une composition anti-rides, anti-fatigue permettant de donner un coup d'éclat à la peau, une composition hydratante ou traitante; une composition anti-solaire ou de bronzage artificiel.

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 après-shampooings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing,

des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporisateurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de

5 mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple lorsque l'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

L'invention trouve une application toute préférée dans le domaine du maquillage, notamment des rouges-à-lèvres, des mascaras, des eye-liners, des fards à joues

10 ou à paupières, des fonds de teint.

L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement cosmétique, notamment de maquillage, de nettoyage, de protection solaire, de mise en forme, de coloration, ou de soin des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du

15 visage, des lèvres, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique telle que définie précédemment.

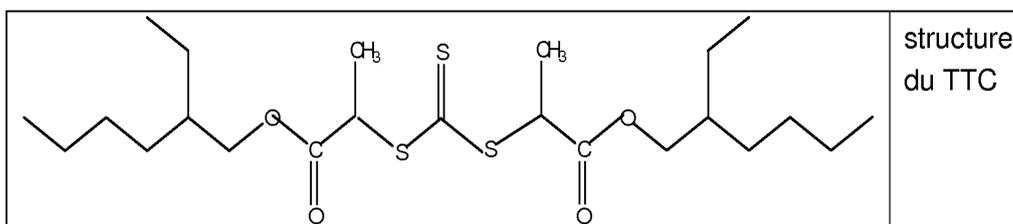
20 L'invention est illustrée plus en détails dans les exemples suivants, donnés à titre d'illustration.

Exemple 1

25 A/ Préparation du bloc soluble

On mélange dans un ballon tricol de 100 ml, 26,5 g (4,3 mol/l) d'acrylate de 2-éthylhexyle, $3,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l d'amorceur (Trigonox 21S d'Akzo), $4,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l d'agent de contrôle (TTC ou trithiocarbamate d'éthylhexyle) de structure ci-

30 dessous, et 3,5 g (0,22 mol/l) d'acrylate de polyéthylène glycol (Polyethylene glycol méthyléther acrylate d'Aldrich, $M_n=454$ g/mol, DP = 8-9).



Le tricol est fermé puis l'oxygène est évacué par un bullage d'azote pendant 30 minutes. Le ballon est ensuite introduit dans un bain d'huile thermostaté à 60°C,

35 sous une agitation de 250 à 300 tr/min. La réaction est arrêtée après 21 heures. Le polymère est précipité deux fois à froid dans le méthanol puis est séché sous pression réduite pendant 24 heures à 25°C.

Les caractéristiques du polymère poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-acrylate de PEG) sont présentées ci-dessous :

Taux de conversion (%)	Mn ^{PS} *	Ip **	Mn ^{LS} ***	DP ****
95	15200	1,13	19620	97

5 * Mn^{PS} : masse molaire moyenne en nombre déterminée par GPC avec une calibration polystyrène

** Ip =Mw/Mn; Mw et Mn étant les masses molaires moyenne en poids et en nombre, déterminées par GPC avec une calibration polystyrène (Mn^{PS} et Mw^{PS})

10 *** Mn^{LS} : masse molaire moyenne en nombre, déterminée par GPC avec une détection par diffusion de lumière.

**** DP : degré de polymérisation déterminé à partir de la Mn^{LS}

B/ préparation du polymère

15 On mélange dans un ballon de 100 ml, 30 ml du mélange suivant : $2,7 \cdot 10^{-3}$ mol/l du polymère préparé ci-dessus, $1,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l d'amorceur (Trigonox 21S), 1,4 mol/l d'acrylate de méthyle et de l'isododécane de manière à avoir un taux de matière sèche de 30% en poids.

20 Le tricol est fermé puis l'oxygène est évacué par un bullage d'azote pendant 30 minutes sous agitation. Le ballon est ensuite introduit dans un bain d'huile thermostaté à 80°C, sous une agitation de 250 tr/min. La réaction est arrêtée après 4h45min.

25 On obtient une dispersion dans l'isododécane de polymère bloc poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-acrylate de PEG)-b-polyacrylate de méthyle-b-poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-acrylate de PEG).

Les caractéristiques finales du polymère et de la dispersion sont présentées ci-dessous :

Taux de conversion (%)	Mn ^{LS} *	Ip **	Diamètre *** (nm)	PDI ****
84	62900	1,7	36	0,03

30 * Mn^{LS} : masse molaire moyenne en nombre, déterminée par GPC avec une détection par diffusion de lumière

** Ip =Mw/Mn; Mw et Mn étant les masses molaires moyenne en poids et en nombre, déterminées par GPC avec une détection par diffusion de lumière.

*** : diamètre moyen déterminé par diffusion dynamique de lumière (Malvern)

Zetasizer Nano S90)

**** : indice de polydispersité qui traduit la polydispersité en taille de particules

- 5 La dispersion présente un taux de matière sèche de 26% en poids, est parfaitement monodisperse et comprend 3,6% en poids d'acrylate de PEG, 27,9% en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle et 68,4% en poids d'acrylate de méthyle.

Exemple 2

- 10 On mélange dans un ballon tricol de 100 ml, 23,5 g (3,9 mol/l) d'acrylate de 2-éthylhexyle, $3,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l d'amorceur (Trigonox 21S d'Akzo), $4,4 \cdot 10^{-2}$ mol/l d'agent de contrôle (TTC ou trithiocarbamate d'éthylhexyle) et 6,5 g (0,44 mol/l) d'acrylate de polyéthylène glycol (Polyethylene glycol méthyléther acrylate d'Aldrich, $M_n=454$ g/mol, DP = 8-9).
- 15 Le tricol est fermé puis l'oxygène est évacué par un bullage d'azote pendant 30 minutes. Le ballon est ensuite introduit dans un bain d'huile thermostaté à 60°C, sous une agitation de 250 à 300 tr/min. La réaction est arrêtée après 22 heures. Le polymère est précipité deux fois à froid dans le méthanol puis est séché sous pression réduite pendant 24 heures à 25°C.

20

Les caractéristiques du polymère poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-acrylate de PEG) sont présentées ci-dessous :

Taux de conversion (%)	M_n^{PS} *	I_p **	M_n^{LS} ***	DP ****
96	17400	1,18	24255	112

- 25 * M_n^{PS} : masse molaire moyenne en nombre déterminée par GPC avec une calibration polystyrène

** $I_p = M_w/M_n$; M_w et M_n étant les masses molaires moyenne en poids et en nombre, déterminées par GPC avec une calibration polystyrène

*** M_n^{LS} : masse molaire moyenne en nombre, déterminée par GPC avec une détection par diffusion de lumière.

- 30 **** DP : degré de polymérisation déterminé à partir de la M_n^{LS}

- 35 On mélange dans un ballon de 100 ml, 30 ml du mélange suivant : $3,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l du polymère préparé ci-dessus, $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l d'amorceur (Trigonox 21S), 2,0 mol/l d'acrylate de méthyle et de l'isododécane de manière à avoir un taux de matière sèche de 31% en poids.

Le tricol est fermé puis l'oxygène est évacué par un bullage d'azote pendant 30 minutes sous agitation. Le ballon est ensuite introduit dans un bain d'huile ther-

mostaté à 80 °C, sous une agitation de 250 tr/min. La réaction est arrêtée après 5 heures.

- 5 On obtient une dispersion dans l'isododécane de polymère bloc poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-acrylate de PEG)-b-polyacrylate de méthyle-b-poly(acrylate de 2-éthylhexyle-co-acrylate de PEG).

Les caractéristiques finales du polymère et de la dispersion sont présentées ci-dessous :

10

Taux de conversion (%)	Mn ^{LS} *	Ip **	Diamètre ^{***} (nm)	PDI ^{****}
73	65840	1,8	38	0,03

* Mn ^{LS} : masse molaire moyenne en nombre, déterminée par GPC avec une détection par diffusion de la lumière

** Ip =Mw/Mn; Mw et Mn étant les masses molaires moyenne en poids et en nombre, déterminées par GPC avec une détection par diffusion de lumière.

- 15 ^{***} : diamètre moyen déterminé par diffusion dynamique de lumière (Malvern Zetasizer Nano S90)

^{****} : indice de polydispersité qui traduit la polydispersité en taille de particules

- 20 La dispersion présente un taux de matière sèche de 25% en poids, est parfaitement monodisperse et comprend 6,7% en poids d'acrylate de PEG, 24% en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle et 69,3% en poids d'acrylate de méthyle.

Exemple 3 : Caractérisation des dispersions

- 25 On compare les dispersions selon l'invention préparées aux exemples 1 et 2 avec une dispersion comparative préparée de façon similaire mais ne comprenant pas d'acrylate de PEG.

Exemple	Extrait sec de la dispersion	diamètre des particules (PDI)	% en poids d'acrylate de PEG	% en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle	% en poids d'acrylate de méthyle
1	26%	36 nm (0,03)	3,6	27,9	68,4
2	25%	38 nm (0,03)	6,7	24,0	69,3
comparatif	28%	31 nm (0,03)	0	36,6	63,4

A partir de dispersion à 20% dans l'isododécane, on réalise sur carte Leneta un film d'épaisseur 100 µm (épaisseur 'humide' c'est-à-dire de la dispersion telle que déposée).

- 5 Initialement, les films obtenus à partir des dispersions de l'invention et comparative sont collants et non glissants.
On étale ensuite une goutte d'eau sur chaque film et on laisse en contact pendant 24 heures. Après essuyage de la goutte d'eau, on évalue la surface en contact.
- 10 Pour les films obtenus avec les dispersions selon l'invention, la surface est glissante et non collante. Pour les films obtenus avec la dispersion comparative, la surface est collante et non glissante.

Exemple 4 : Composition de mascara

- 15 On prépare un mascara ayant la composition suivante :
- | | |
|--|----------------------|
| Cires (abeille, paraffine, carnauba) | 17 g |
| Hectorite modifiée (Bentone® 38V) | 5,3 g |
| Carbonate de propylène | 1,7 g |
| Pigments | 5 g |
| 20 Dispersion de polymère de l'exemple 1 | 20 g (soit 10 g MS*) |
| Isododécane | qsp 100 g |

*MS : matière sèche

Le mascara, après application sur les cils, est jugé très satisfaisant.

- 25 On prépare de manière similaire un mascara comprenant la dispersion de l'exemple 2.

Exemple 5 : Stick de rouge à lèvres

On prépare la composition de rouge à lèvres suivante (% en poids):

- | | |
|--|--------------------|
| 30 Cire de polyéthylène | 15 % |
| Dispersion de polymère de l'exemple 2 | 20 % (soit 10% MS) |
| Polyisobutène hydrogéné (Parléam de Nippon Oil Fats) | 26 % |
| Pigments | 8.6 % |
| Isododécane | qsp 100% |
- 35 La composition obtenue après application sur les lèvres présente de bonnes propriétés cosmétiques.

On prépare de manière similaire un stick de rouge à lèvres comprenant la dispersion de l'exemple 1.

40

Exemple 6 : Fond de teint

On prépare un fond de teint comprenant les composés suivants :

Phase A	Cetyl Dimethicone copolyol (ABIL EM 90 de la société GOLDSCHMIDT)	3 g
	Succinate d'isostéaryl diglycérile (IMWITOR 780K de la société CONDEA)	0,6 g
	Isododécane	18,5 g
	Pigments	10 g
	Dispersion de polymère de l'exemple 1	16 g (soit 8 g MS)
	Poudre de polyamide (NYLON-12)	8 g
Phase B	Eau	qsp 100 g
	Sulfate de magnésium	0,7 g
	Conservateur	qs
Phase C	Eau	2 g
	Conservateur	qs

La composition obtenue présente de bonnes propriétés cosmétiques.

On prépare de manière similaire un fond de teint comprenant la dispersion de l'exemple 2.

Exemple 7 : Poudre compacte

On prépare une poudre compactée ayant la composition suivante :

Composition A :

10	- Talc	30 g
	- Oxychlorure de bismuth	10 g
	- Stéarate de zinc	4 g
	- Poudre de Nylon	20 g
	- Dispersion de l'exemple 1	5 g (soit 2,5 g MS)

15 *Composition B :*

	- Oxydes de fer	2 g
	- Huile de vaseline	6 g

La poudre est obtenue de la façon suivante : on broie la composition A dans un broyeur de type KENWOOD pendant environ 5 minutes sous faible agitation, on ajoute la composition B et on broie l'ensemble environ 2 minutes à la même vitesse, puis 3 minutes à une vitesse plus rapide. On tamise ensuite la préparation sur un tamis de 0,16 mm, puis on compacte ce mélange dans des coupelles.

On obtient une poudre compactée présentant de bonnes propriétés cosmétiques.

25 On prépare de manière similaire une poudre comprenant la dispersion de l'exemple 2.

Exemple 8 : Gel pour le visage

On prépare la composition suivante :

	- vaseline (cire)	5 g
	- hectorite modifiée (argile)	0,15 g
	- ozokérite (cire)	5 g
5	- septaoléate de sorbitane oxyéthyléné (40OE)	5 g
	- dispersion de l'exemple 2	50 g (soit 25 g MS)
	- palmitate d'isopropyle	qsp 100 g

On obtient un gel ayant de bonnes propriétés cosmétiques.

- 10 On prépare de manière similaire un gel pour le visage comprenant la dispersion de l'exemple 1.

Exemple 9 : huile de soin

On prépare la composition suivante :

15	- dispersion de l'exemple 1	50 g (soit 25 g MS)
	- huile de soja	15 g
	- huile de jojoba	qsp 100 g

On obtient une huile de soin qui peut être appliquée sur le corps ou le visage.

- 20 On prépare de manière similaire une huile de soin comprenant la dispersion de l'exemple 2.

Exemple 10 : Gloss pour les lèvres

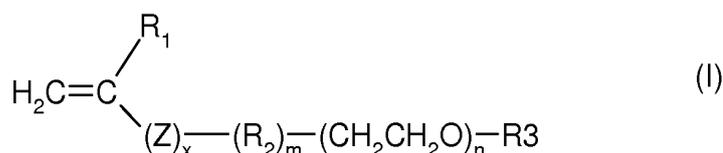
On prépare un gloss ayant la composition suivante :

25	- polybutène	34%
	- isononanoate d'isononyle	4%
	- octyldodécanol	10%
	- silice (Aérosil R972)	5%
	- dispersion de l'exemple 1	28% (soit 14% MS)
30	- trimellitate de tridécyle	qsp 100%

On prépare de manière similaire un gloss comprenant la dispersion de l'exemple 2.

REVENDICATIONS

1. Dispersion, dans un milieu carboné liquide, de particules de polymère séquencé, ledit polymère séquencé comprenant 0,5 à 50% en poids par rapport au poids total de monomères, de monomère de formule (I), seul ou en mélange :



dans laquelle :

- 10 - R1 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;
 - Z est un groupement divalent choisi parmi -COO-, -CONH-, -CONCH₃-, -OCO-, -O-, -SO₂-, -CO-O-CO- ou -CO-CH₂-CO-
 - x est 0 ou 1;
 - R2 est un radical divalent carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P;
 15 - m est 0 ou 1;
 - n est un entier compris entre 3 et 300 inclus;
 - R3 est un atome d'hydrogène ou un radical carboné, saturé ou insaturé, éventuellement aromatique, linéaire, ramifié ou cyclique, de 1 à 30 atomes de carbone, pouvant comprendre 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P.
 20

2. Dispersion selon la revendication 1, dans laquelle, dans la formule (I) :

- x = 1 et Z représente COO ou CONH; et/ou
 25 - R2 représente un radical alkylène ayant 1 à 20 atomes de carbone; un radical phénylène -C₆H₄-(ortho, méta ou para) éventuellement substitué, par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; ou un radical benzylène -C₆H₄-CH₂- éventuellement substitué par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes
 30 choisis parmi O, N, S, F, Si et P; et/ou
 - n est compris entre 5 et 200 inclus, et/ou
 - R3 est un atome d'hydrogène; un radical phényle éventuellement substitué par un radical alkyle en C1-C12 comprenant éventuellement 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; un radical alkyle en C1-C30, notamment C1-
 35 C22, voire C2-C16, comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P; un radical cycloalkyle en C3-C12, notamment C4-C8, voire C5-C6, comprenant éventuellement 1 à 18 hétéroatomes choisis parmi O, N, S, F, Si et P.

3. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle les monomères de formule (I) sont tels que :
- $x=1$ et Z représente COO, et
 - $m=0$, et
- 5 - $n= 6$ à 120 inclus, et
- R3 est choisi parmi un atome d'hydrogène; un radical phényle éventuellement substitué par un radical alkyle en C1-C12; un radical alkyle en C1-C30, notamment C1-C22, voire C2-C16.
- 10 4. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le monomère de formule (I) est choisi parmi :
- le (méth)acrylate de poly(éthylène glycol) dans lequel R1 est H ou méthyle; Z est COO, $x = 1$, $m=0$ et R3 = H;
 - le (méth)acrylate de méthyl-poly(éthylène glycol), aussi appelé (méth)acrylate de méthyloxy-poly(éthylène glycol), dans lequel R1 est H ou méthyle, Z est COO, $x = 1$, $m=0$ et R3 = méthyle;
- 15 - les (méth)acrylate d'alkyl-poly(éthylène glycol) dans lequel R1 est H ou méthyle, Z est COO, $x = 1$, $m=0$ et R3 = alkyl.
- les (méth)acrylates de phényl-poly(éthylène glycol), aussi appelé (méth)acrylate de poly(éthylène glycol) phényl éther, dans lequel R1 est H ou méthyl, Z est COO, $x = 1$, $m=0$ et R3 = phényle.
- 20
5. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le monomère de formule (I) ou le mélange de tels monomères, représente 1 à 30% en poids, voire 2 à 20% en poids, et encore mieux 3 à 15% en poids, du poids total de monomères servant à former le polymère.
- 25
6. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère séquencé comprend une première séquence soluble dans le milieu carboné de dispersion et au moins une seconde séquence, insoluble dans ledit milieu.
- 30
7. Dispersion selon la revendication 6, dans laquelle la séquence insoluble représente 30 à 97% en poids du poids total du copolymère, notamment de 40 à 95% en poids, voire de 50 à 90% en poids, notamment 55 à 80% en poids, et encore mieux de 60 à 75% en poids; et la séquence soluble représente 3 à 70% en poids du poids total du copolymère, notamment de 5 à 60% en poids, voire de 10 à 50% en poids, notamment 20 à 45% en poids, et encore mieux de 25 à 40% en poids.
- 35
8. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le milieu carboné liquide comprend au moins 50% en poids, notamment de 50 à 100% en poids, par exemple de 60 à 99% en poids, ou encore de 65 à 95% en poids, voire
- 40

de 70 à 90% en poids, par rapport au poids total du milieu carboné, de composé carboné, liquide à 25 °C, ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2}, ou d'un mélange de tels composés.

5

9. Dispersion selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le milieu carboné comprend au moins un composé carboné choisi parmi :

- les huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides,

10 - les esters de formule RCOOR' dans laquelle R représente le reste d'un acide gras supérieur comportant 7 à 19 atomes de carbone et R' représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 20 atomes de carbone,

- les alcanes linéaires ou ramifiés en C8-C60, volatils ou non volatils;

- les alcanes cycliques, non aromatiques, en C5-C12; volatils ou non volatils;

15 - les éthers ayant 7 à 30 atomes de carbone;

- les cétones ayant 8 à 30 atomes de carbone;

- les monoalcools gras aliphatiques ayant 12 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution,

- leurs mélanges.

20

10. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, une dispersion telle que définie selon l'une des revendications 1 à 9.

25 11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle la dispersion est présente en une quantité de 0,1 à 90% en poids, de préférence 0,5 à 80% en poids, notamment 1 à 75% en poids, voire 5-70% en poids, par rapport au poids total de la composition.

30 12. Composition selon l'une des revendications 10 à 11, dans laquelle le milieu cosmétiquement acceptable comprend au moins un ingrédient choisi parmi des huiles, des solvants de préférence lipophiles, des corps gras solides à température ambiante, les corps gras pâteux, les gommes; de l'eau; des solvants organiques hydrophiles; des matières colorantes; des polymères; les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les
35 filtres solaires, les tensioactifs, les antioxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents antipelliculaires, les agents propulseurs, les céramides.

40 13. Composition selon l'une des revendications 10 à 12, se présentant sous la forme d'une composition de soin et/ou de maquillage de la peau; d'un produit solaire ou autobronzant, d'un produit capillaire.

14. Composition selon l'une des revendications 10 à 13, se présentant sous la forme d'un produit de maquillage, notamment d'un rouge à lèvres, d'un mascara, d'un eye-liner, d'un fond de teint, d'un fard à joues ou à paupières.
- 5 15. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique telle que définie à l'une des revendications 10 à 14.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 711236
FR 0855068

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DATABASE WPI Week 200643 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-380961 XP002525609 & JP 2006 160725 A (SHISEIDO CO LTD) 22 juin 2006 (2006-06-22) * abrégé; exemple *	1-15	C08J3/09 C08L53/00 C08L33/14 C08L33/08 A61K8/81 A61K8/04
Y	----- * abrégé; exemple *	1-15	A61Q1/00 A61Q5/00
Y,D	EP 1 428 844 A (OREAL [FR]) 16 juin 2004 (2004-06-16) * revendications; exemples *	1-15	A61Q17/04 A61Q19/00
Y	----- FR 2 881 648 A (OREAL [FR]) 11 août 2006 (2006-08-11) * page 11, ligne 7 - ligne 8 * * page 15, ligne 11 - ligne 18; revendications 1,18 *	1-15	
A,D	----- EP 0 749 747 A (OREAL [FR]) 27 décembre 1996 (1996-12-27) * le document en entier *	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	----- EP 1 923 408 A (OREAL [FR]) 21 mai 2008 (2008-05-21) * alinéas [0005] - [0007], [0041] - [0046], [0057]; revendications *	1-15	C08F C08L A61K A61Q
A	----- FR 2 868 784 A (OREAL [FR]) 14 octobre 2005 (2005-10-14) * page 5, ligne 36 - page 6, ligne 37 * * page 7, ligne 23 - page 8, ligne 25 * * page 22, ligne 31 - ligne 36 * * page 23, ligne 28 - page 24, ligne 31 * * page 27, ligne 33 - ligne 41; revendications 7,29,31 *	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 avril 2009		Iraegui Retolaza, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0855068 FA 711236**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-04-2009**

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2006160725	A	22-06-2006	AUCUN	

EP 1428844	A	16-06-2004	BR 0305916 A	31-08-2004
			CN 1513886 A	21-07-2004
			JP 2004190034 A	08-07-2004
			JP 2008138214 A	19-06-2008
			KR 20040051571 A	18-06-2004
			MX PA03011445 A	19-04-2005
			US 2009004125 A1	01-01-2009
			US 2004156812 A1	12-08-2004

FR 2881648	A	11-08-2006	CN 1868444 A	29-11-2006
			EP 1704854 A1	27-09-2006
			JP 2006213717 A	17-08-2006

EP 0749747	A	27-12-1996	AT 174502 T	15-01-1999
			CA 2197496 A1	09-01-1997
			DE 69601147 D1	28-01-1999
			DE 69601147 T2	02-06-1999
			ES 2128149 T3	01-05-1999
			FR 2735689 A1	27-12-1996
			WO 9700663 A1	09-01-1997
			JP 2000044426 A	15-02-2000
			JP 3225967 B2	05-11-2001
			JP 10501005 T	27-01-1998
			US 5851517 A	22-12-1998

EP 1923408	A	21-05-2008	FR 2908773 A1	23-05-2008
			JP 2008163313 A	17-07-2008
			US 2008175804 A1	24-07-2008

FR 2868784	A	14-10-2005	CN 1997680 A	11-07-2007
			EP 1732964 A2	20-12-2006
			WO 2005103102 A2	03-11-2005
			JP 2007532711 T	15-11-2007
