

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 863 877**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **03 51116**

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/032

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.12.03.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.06.05 Bulletin 05/25.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : PAYS KARL et COLLIN NATHALIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION DE REVETEMENT DES FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT DES PARTICULES SOLIDES.

⑤⑦ L'invention a pour objet un revêtement
des fibres kératiniques comprenant, dans un milieu cosmé-
tiquement acceptable, des particules solides de masse vo-
luminique apparente spécifique.

L'invention a également pour l'objet l'utilisation d'une tel-
le composition pour obtenir un maquillage des fibres kérati-
niques, en particulier des cils, chargeant et/ou homogène et
lisse.

FR 2 863 877 - A1



La présente invention a pour objet une composition cosmétique de revêtement des fibres kératiniques comprenant des particules spécifiques.

L'invention concerne aussi un procédé cosmétique de maquillage ou de traitement des fibres
5 kératiniques telles que les cils, les sourcils, les cheveux.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage, encore appelée mascara, une base de maquillage des fibres kératiniques ou base-coat, une composition à
10 appliquer sur un maquillage, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement des fibres kératiniques. Plus spécialement, la composition selon l'invention est un mascara.

Par mascara, on entend une composition destinée à être appliquée sur les cils : il peut s'agir
15 d'une composition de maquillage des cils, une base de maquillage des cils, une composition à appliquer sur un mascara, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement cosmétique des cils. Le mascara est plus particulièrement destiné aux cils d'êtres humains, mais également aux faux-cils.

De préférence, la composition selon l'invention est une composition non rincée.
20

Les compositions de maquillage des yeux et en particulier des cils, telles que les mascaras, peuvent se présenter sous différentes formes : par exemple, sous la forme d'émulsions diphasiques huile-dans-eau ou H/E ou eau-dans-huile E/H, de dispersions aqueuses ou anhydres.

25 C'est généralement à travers le choix qualitatif et quantitatif des cires et polymères que sont ajustées les spécificités d'application recherchées pour les compositions de maquillage, comme par exemple leur fluidité, leur pouvoir couvrant et/ou leur pouvoir recourbant. Ainsi, il est possible de réaliser diverses compositions qui, appliquées notamment sur les cils, induisent des effets variés de type allongement, recourbement et/ou épaissement (effet
30 chargeant ou volumateur).

Il est connu de l'art antérieur que plus la teneur en solides dans une composition va augmenter, plus le dépôt de matière sur le cil va être important et donc plus le résultat obtenu sera volumateur. Il est ainsi possible d'augmenter la teneur en solides d'une
35 composition par incorporation de particules solides comme des charges ou des pigments.

Néanmoins, l'augmentation de la teneur en solides dans une composition, telle qu'une émulsion ou dispersion entraîne une augmentation de la consistance du produit obtenu et

donc une application sur les cils délicate et difficile car le produit est épais, visqueux, il se dépose difficilement, de façon hétérogène et par paquets. L'augmentation de la teneur en solides est donc souvent limitée par l'augmentation de la consistance.

5 L'utilisation de particules solides en quantité importante ne favorise donc pas un dépôt homogène et lisse en raison non seulement de la consistance mais aussi de la taille des particules introduites qui donne un aspect granuleux et non lisse au dépôt.

De plus, l'utilisation de charges pour augmenter l'extrait sec se traduit en général par une adsorption du milieu liquide de la composition à la surface desdites charges, qui contribue à l'épaississement de la composition.

10

C'est généralement le cas des mascaras dits volumateurs qui sont difficiles à appliquer et donnent un maquillage hétérogène.

15 Il n'est donc difficile d'obtenir une composition de maquillage des fibres kératiniques, comprenant une forte teneur en solides et donc un effet volumateur (ou chargeant) satisfaisant, présentant une application facile et homogène.

Les inventeurs ont découverts qu'une telle composition pouvait être obtenue en utilisant des particules spécifiques.

20 De manière surprenante, l'incorporation de telles particules à des teneurs élevées permet d'augmenter significativement la teneur en matières sèches d'une composition de revêtement des fibres kératiniques, tout en conservant une consistance qui permet une application facile et un dépôt lisse et homogène sur les fibres kératiniques.

25 De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant un milieu cosmétiquement acceptable et des particules solides présentant une masse volumique apparente (ρ_v) supérieure ou égale à $0,7 \text{ g/cm}^3$, la dite composition ayant un extrait sec supérieur ou égal à 47%.

30 L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres kératiniques, en particulier des cils, comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition telle que définie précédemment.

35 L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour obtenir un maquillage des fibres kératiniques, en particulier des cils, chargeant et/ou conduisant à un dépôt lisse et homogène sur les fibres kératiniques.

L'invention a encore pour objet l'utilisation de particules de masse volumique apparente supérieure ou égale à $0,7 \text{ g/cm}^3$ dans une composition de revêtement des fibres kératiniques, en particulier des cils, pour obtenir une composition qui s'applique facilement sur les fibres
5 kératiniques et/ou conduisant à un dépôt lisse et homogène sur les fibres kératiniques et conduisant à un maquillage chargeant.

On entend par milieu « cosmétiquement acceptable » un milieu compatible avec les fibres
10 kératiniques.

10

L'extrait sec de la composition selon l'invention est mesurée par échauffement de l'échantillon par des rayons infrarouges de $2 \mu\text{m}$ à $3,5 \mu\text{m}$ de longueur d'onde. Les substances contenues dans lesdites compositions qui possèdent une pression de vapeur élevée, s'évaporent sous l'effet de ce rayonnement. La mesure de la perte de poids de
15 l'échantillon permet de déterminer « l'extrait sec » de la composition. Ces mesures sont réalisées au moyen d'un dessiccateur à infrarouges commercial « LP16® » de chez METTLER. Cette technique est parfaitement décrite dans la documentation de l'appareil fournie par METTLER.

Le protocole de mesure est le suivant :

20 On étale environ 1g de la composition sur une coupelle métallique. Celle-ci, après introduction dans le dessiccateur, est soumise à une consigne de température de $120 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une heure. La masse humide de l'échantillon, correspondant à la masse initiale et la masse sèche de l'échantillon, correspondant à la masse après exposition au rayonnement, sont mesurées au moyen d'une balance de précision.

25 La teneur en matière sèche est calculée de la manière suivante :

$$\text{Extrait Sec} = 100 \times (\text{masse sèche} / \text{masse humide}).$$

La composition selon l'invention se caractérise par un extrait sec supérieur ou égal à 47 %, mieux, supérieur ou égal à 47,5%, de préférence supérieur ou égal à 48%, mieux, supérieur
30 ou égal à 49%, encore mieux supérieur ou égal à 50%, pouvant aller jusqu'à 60%.

Les particules de la composition selon l'invention ont une masse volumique apparente supérieure ou égale à $0,7 \text{ g/cm}^3$, mieux supérieure ou égale à $0,8 \text{ g/cm}^3$, encore mieux supérieure ou égale à $0,9 \text{ g/cm}^3$, pouvant aller jusqu'à 3 g/cm^3 .

35 La masse volumique apparente correspond à la masse volumique apparente non tassée d'une particule et est mesurée selon le protocole suivant :

Un récipient dont le volume V_0 (cm^3) est connu avec une précision de $\pm 0.005 \text{ cm}^3$ (V_0 étant de l'ordre de 10 cm^3), est pesé au moyen d'une balance de précision à $\pm 0.00005\text{g}$. Sa masse est notée M_0 (g). Ce récipient est rempli délicatement avec la poudre jusqu'au débordement du récipient. La surface du récipient est alors arasée avec une lame droite afin d'obtenir une surface de poudre parfaitement plane. On mesure alors la masse M (g) du récipient rempli de poudre.

La masse volumique apparente non tassée ρ_v est calculée selon la relation suivante :

$$\rho_v (\text{g} / \text{cm}^3) = \frac{M - M_0}{V_0}$$

Les particules caractérisées par une telle masse volumique ont l'avantage, par rapport aux particules de l'art antérieur (telles que, par exemple, les particules de silice poreuses, les poudres de verre), de présenter à leur surface une adsorption de la phase continue de la composition moins importante et de ce fait un épaissement moindre de la composition.

Avantageusement, les particules solides de la composition selon l'invention sont des particules pleines, non poreuses.

De préférence, les particules solides sont de forme sphérique. Par particules de forme "sphérique", on entend des particules de forme sphérique ou sensiblement sphérique (par exemple de forme ovoïdale).

Les particules solides utilisées dans les compositions selon l'invention ont de préférence une taille moyenne inférieure ou égale à $50 \mu\text{m}$, de préférence inférieure ou égale à $40 \mu\text{m}$, par exemple allant de $0,5$ à $30 \mu\text{m}$, de préférence de 5 à $15 \mu\text{m}$ et notamment d'environ $10 \mu\text{m}$. Par « taille moyenne », on désigne de préférence la dimension donnée par la distribution granulométrique statistique à la moitié de la population, dite D50.

Les particules solides peuvent être en un matériau choisi parmi le verre, la silice, les silicates, les alumines, la céramique, le mica, un métal tel que l'or, l'argent, l'aluminium, le cuivre, les oxydes métalliques tels que les oxydes de titane, de fer, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium, les oxydes d'alumine, les alliages tels que l'acier, le bronze, le laiton, les matériaux d'origine minérale tels que le quartz, les laves ou les alluvions, ou les matériaux issus de sécrétion animale, comme le corail, les nacres, les polymères et leurs mélanges.

L'invention a encore pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant un milieu cosmétiquement acceptable et des particules solides en un matériau choisi parmi le verre, la silice, les silicates, les alumines, la céramique, le mica, les métaux, les oxydes métalliques, les alliages, les matériaux d'origine minérale ou les matériaux issus de sécrétion animale, les polymères et leurs mélanges, la dite composition ayant un extrait sec supérieur ou égal à 47%.

Les particules peuvent être enrobées ou recouvertes en totalité ou en partie par au moins une couche de matériau tel que ceux décrits ci-dessus ou d'autres natures .

10 Elles peuvent être composées de matériaux de natures différentes et non homogènes.

A titre de particules solides utilisables dans la présente invention, on peut citer notamment :

- les microsphères de verre commercialisées sous les dénominations Prizmalite par la société Prizmalite,
- 15 - les microsphères de silice non poreuse commercialisées sous la référence MSS-500 par la société Kobo,
- et leurs mélanges.

De préférence, les particules solides sont des particules de verre.

20 C'est pourquoi l'invention a également pour objet une composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant un milieu cosmétiquement acceptable et des particules de verre.

En particulier, les particules de verre sont des microbilles de verre. Par "verre", on entend toute composition de verre, le verre étant généralement, de façon non limitative, composé d'un mélange d'oxydes choisis parmi les oxydes de silicium, de titane, de barium, d'aluminium, de calcium, de magnésium, de bore, de potassium, de sodium, de zinc et leurs

25 mélanges.

En particulier les particules de verre de forme sphérique utilisées dans la présente invention sont composées des oxydes suivants, dans les teneurs indiquées ci après :

- 30 - SiO_2 en une teneur allant de 65 à 76%,
- Na_2O en une teneur allant de 10 à 16%,
- CaO en un teneur allant de 5 à 15%,
- MgO en un teneur allant de 1 à 6%,
- Al_2O_3 en une teneur allant de 0,05 à 1% ,
- 35 - $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ en un teneur allant de 0,05 à 0,5%,
- K_2O en une teneur allant de 0,05 à 0,5%,
- et d'autres oxydes sous forme de traces.

Les particules solides peuvent représenter de 0,1 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 à 30 %, mieux de 1 à 20% en poids et encore mieux de 5 à 15% en poids.

5

Milieu cosmétiquement acceptable

Ce milieu peut être de type aqueux ou non aqueux ou comprendre une phase aqueuse et une phase non aqueuse, être non volatil ou comprendre au moins un composé volatil.

10

Le milieu cosmétiquement acceptable de la composition peut comprendre au moins un solvant ou une huile organique volatils définis ci-après.

Par " huile ou solvant organique volatile", on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la fibre kératinique en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg) . Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13Pa).

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

On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C_8-C_{16} comme les isoalcanes en C_8-C_{16} d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en C_8-C_{16} le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole,

35

notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

- 5 Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 6 centistokes ($6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant notamment de 2 à 10 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 2 à 22 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment
- 10 l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.
- 15 L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,5 % à 95 % en poids, de préférence de 1 à 65% en poids et mieux de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent

20 être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alkoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl

25 triméthylsiloxysilicates.

Les huiles fluorées utilisables dans la composition de l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752.

Les huiles non volatiles peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une

30 teneur allant de 0 à 30 % (notamment de 0,1 à 30 %) en poids, de préférence de 0 % à 20 % en poids (notamment 0,1 à 20 %), par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0 % à 10 % en poids (notamment 0,1 % à 10 %).

Les huiles ou solvants organiques peuvent notamment former une phase grasse, et en

35 particulier une phase grasse continue. La composition peut être une composition anhydre.

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

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

10 La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant miscible à l'eau) peut être présente, en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 3 % à 80 % en poids, et préférentiellement allant de 5 % à 60 % en poids.

15 Cire

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

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

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

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

Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination « MDSC 2920 » par la société TA Instruments.

30 Le protocole de mesure est le suivant :

Un échantillon de 5 mg de cire disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de -20 °C à 100 °C, à la vitesse de chauffe de 10 °C/minute, puis est refroidi de 100 °C à -20 °C à une vitesse de refroidissement de 10 °C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de -20 °C à 100

35 °C à une vitesse de chauffe de 5 °C/minute. Pendant la deuxième montée en température, on mesure la variation de la différence de puissance absorbée par le creuset vide et par le creuset contenant l'échantillon de cire en fonction de la température. Le point de fusion du

composé est la valeur de la température correspondant au sommet du pic de la courbe représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la température.

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

Les cires pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention présentent généralement une dureté allant de 0,01 MPa à 30 MPa, notamment supérieure à 0,05 MPa et en particulier supérieure à 0,1 MPa.

10 La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination « TA-TX2i® » par la société RHEO, équipé d'un mobile en inox en forme de cylindre d'un diamètre de 2 mm en mesurant l'évolution de la force (force de compression ou force d'étirement) (F) en fonction du temps, pendant l'opération suivante :

15 Le mobile est déplacé à la vitesse de 0,1 mm/s puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 0,3 mm, le mobile est maintenu fixe pendant 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,1 mm/s. Pendant le temps de relaxation, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis lors du retrait du
20 mobile, la force (force d'étirement) devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. La dureté correspond à la force de compression maximale mesurée entre la surface du mobile et la cire au moment de leur mise en contact. La valeur de cette force est exprimée en MPa.

Pour effectuer la mesure de la dureté, la cire est fondue à une température égale au point de
25 fusion de la cire + 20 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 30 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure de dureté.

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

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

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

On peut encore citer les cires de silicone, les cires fluorées.

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

15

La composition selon l'invention peut comprendre une teneur en cires allant de 1 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier elle peut en contenir de 5 à 30 %, plus particulièrement de 10 à 30 %.

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

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

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

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

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

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

10 La composition selon l'invention peut contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 2 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, et mieux de 5 % à 15 %. Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs anioniques ou non ioniques. On peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p.333-432, 3ème édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p.347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques et
15 non-ioniques.

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

- parmi les tensioactifs non-ioniques : les acides gras, les alcools gras, les alcools gras polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylestéarylique polyéthoxylés, les esters d'acide gras et de saccharose, les esters d'alkyl glucose, en
20 particulier les esters gras de C₁-C₆ alkyl glucose polyoxyéthylénés, et leurs mélanges.
- parmi les tensioactifs anioniques : les acides gras en C₁₆-C₃₀ neutralisés par les amines, l'ammoniaque ou les sels alcalins, et leurs mélanges.

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

La composition selon l'invention peut comprendre un polymère filmogène.

30 Le polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, et mieux de 1 % à 30 % en poids.

Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur
35 un support, notamment sur les matières kératiniques comme les cils.

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

- 5 Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

10

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

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

- 20 Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1-C_{30} , de préférence en C_1-C_{20} , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6-C_{10} , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2-C_6 .

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

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

- 30 Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle. Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

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

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

5

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

- 10 Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.
Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

- 15 Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyesters amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

- 20 Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les poly-uréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

- 25 L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique,
30 l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norbornane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces
35 monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

5

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

10

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement $-SO_3M$, avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH_4^+ ou un ion métallique, comme par exemple un ion Na^+ , Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel

15

groupement $-SO_3M$.

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$ tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphthalène, anthracène, diphényl, oxydiphényl, sulfonyldiphényl, méthylènediphényl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement $-SO_3M$: l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphtalène-2,7-dicarboxylique.

20

On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique.

25

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et leurs mélanges.

30

Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble et peut être présent dans une phase aqueuse de la composition ; le polymère est donc solubilisé dans la phase aqueuse de la composition.

Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer :

35

- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;

- les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride maléique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;
- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :
 - . les gommes arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
 - . les alginates et les carraghénanes ;
 - . les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
 - . la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;
 - . l'acide désoxyribonucléique ;
 - . les mucopolysaccharides tels les chondroïtines sulfate, et leurs mélanges.

Selon une autre variante de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère solubilisé dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment (on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble). Par "phase grasse liquide", on entend, au sens de l'invention, une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg, soit 10^5 Pa), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, tels que les huiles décrites plus haut, généralement compatibles entre eux.

De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être choisies parmi les huiles citées précédemment.

30

A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une α -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de

35

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

5 Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

10 Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de
15 vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle,
20 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

25 Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les copolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de copolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

30 De tels copolymères liposolubles peuvent être choisis parmi les copolymères de polystéarate de vinyle, de polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, les copolymères de poly(méth)acrylate de stéaryle, de poly(laurate de vinyle, de poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

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

Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C₂-C₂₀, comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C₁ à C₈ comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C₂ à C₄₀ et mieux en C₃ à C₂₀. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

Le polymère filmogène peut être également présent dans la composition sous la forme de particules en dispersion dans une phase aqueuse ou dans une phase solvant non aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations « Neocryl XK-90[®] », « Neocryl A-1070[®] », « Neocryl A-1090[®] », « Neocryl BT-62[®] », « Neocryl A-1079[®] » et « Neocryl A-523[®] » par la société AVECIA-NEORESINS, « Dow Latex 432[®] » par la société DOW CHEMICAL, « Daitosol 5000 AD[®] » ou « Daitosol 5000 SJ » par la société DAITO KASEY KOGYO; « Syntran 5760 » par la société Interpolymer ou encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations « Neorez R-981[®] » et « Neorez R-974[®] » par la société AVECIA-NEORESINS, les « Avalure UR-405[®] », « Avalure UR-410[®] », « Avalure UR-425[®] », « Avalure UR-450[®] », « Sancure 875[®] », « Sancure 861[®] », « Sancure 878[®] » et « Sancure 2060[®] » par la société GOODRICH, « Impranil 85[®] » par la société BAYER, « Aquamere H-1511[®] » par la société HYDROMER; les sulfopolyesters vendus sous le nom de marque « Eastman AQ[®] » par la société EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, les dispersions vinyliques comme le « Mexomère PAM » et aussi les dispersions acryliques dans l'isododécane comme le « Mexomère PAP » par la société CHIMEX.

Selon un mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend avantageusement un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène tel que décrit plus haut et des particules de polymère filmogène en dispersion dans une phase aqueuse.

La composition selon l'invention peut comprendre un agent plastifiant favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent plastifiant peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée.

5

Additifs

La composition selon l'invention peut également comprendre une matière colorante comme les matières colorantes pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles.

10 Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

15

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique.

20 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 nacres peuvent être choisies 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 avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

25

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

35

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une charge dite additionnelle, distincte des particules des masse volumique apparente supérieur à 0,7 g/cm³ décrites

précédemment. Les charges peuvent être choisies parmi celles bien connues de l'homme du métier et couramment utilisées dans les compositions cosmétiques. Les charges peuvent être minérales ou organiques, lamellaires ou sphériques. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide comme le Nylon[®] (Orgasol de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène comme le Téflon[®], la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les micro sphères creuses polymériques expansées telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel[®] (Nobel Industrie), les microbilles de résine de silicone (Tospearls[®] de Toshiba par exemple) les particules de polyméthacrylate de méthyle, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (SILICA BEADS[®] de MAPRECOS), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

Les charges peuvent représenter de 0,1 à 25 %, et mieux de 1 à 20 % en poids du poids total de la composition.

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les gélifiants, les épaississants, les vitamines, et leurs mélanges.

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

Comme gélifiant lipophile minéral, on peut citer les argiles éventuellement modifiées comme les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C₁₀ à C₂₂, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium telle que, par exemple, celle commercialisée sous la dénomination de « Bentone 38V[®] » par la société ELEMENTIS. On peut également citer la silice pyrogénée éventuellement traitée hydrophobe en surface dont la taille des particules est inférieure à 1 μm. Il est en effet possible de modifier chimiquement la surface de la silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanol présents à la surface de la silice. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsilyloxy, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées « Silica silylate » selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références « Aerosil R812[®] » par la société DEGUSSA,
5 « CAB-O-SIL TS-530[®] » par la société CABOT,

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

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

15 Les gélifiants lipophiles organiques polymériques sont par exemple les organopolysiloxanes élastomériques partiellement ou totalement réticulés, de structure tridimensionnelle, comme ceux commercialisés sous les dénominations de « KSG6[®] », « KSG16[®] » et de « KSG18[®] » par la société SHIN-ETSU, de « Trefil E-505C[®] » et « Trefil E-506C[®] » par la société DOW-CORNING, de « Gransil SR-CYC[®] », « SR DMF10[®] », « SR-DC556[®] », « SR 5CYC gel[®] »,
20 « SR DMF 10 gel[®] » et de « SR DC 556 gel[®] » par la société GRANT INDUSTRIES, de « SF 1204[®] » et de « JK 113[®] » par la société GENERAL ELECTRIC ; l'éthylcellulose comme celle vendue sous la dénomination d'« Ethocel[®] » par la société DOW CHEMICAL ; les galactommananes comportant de un à six, et en particulier de deux à quatre, groupes hydroxyle par ose, substitués par une chaîne alkyle saturée ou non, comme la gomme de
25 guar alkylée par des chaînes alkyle en C₁ à C₆, et en particulier en C₁ à C₃ et leurs mélanges. Les copolymères séquencés de type « dibloc » ou « tribloc » du type polystyrène/polyisoprène, polystyrène/polybutadiène tels que ceux commercialisés sous la dénomination de « Luvitol HSB[®] » par la société BASF, du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) tels que ceux commercialisés sous la dénomination de « Kraton[®] » par la société
30 SHELL CHEMICAL CO ou encore du type polystyrène/copoly(éthylène-butylène).

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

Comme gélifiant hydrophiles, on peut citer en particulier les copolymères AMPS/acrylamide de type SEPIGEL ou SIMULGEL commercialisés par la société SEPPIC.

5 Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

10 La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique.

De préférence, la composition selon l'invention est un mascara.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Les quantités sont données en gramme.

15

Exemple 1 : Mascara émulsion

On a préparé un mascara émulsion selon l'invention ayant la composition suivante :

Cire d'abeille	5,4
Cire de Candellila	2
Cire de son de riz	6,1
Cire de Carnauba	6,1
Cire de polyoléfine (Vibar)	0,1
Huile de jojoba hydrogénée	0,5
Huile de coton hydrogénée	0,5
Gomme arabique	3,4
Copolymères acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle 1 réticulé en dispersion aqueuse à 50% (Daitosol 5000AD de DAITO KASEY KOGYO)	
Polyméthacrylate de sodium dans l'eau à 25% (Darvan 7 1 de VANDERBILT)	
Hydroxyéthyl cellulose quaternisée par chlorure de 2,3 epoxypropyl triméthylammonium (Polyquaternium 10)	0,1
Hydroxyéthylcellulose	0,9
Microbilles de verre de la société Prizmalite (taille : 9 8	

microns, masse volumique apparente : 0,9 g/cm³)

Pigments (oxydes de fer)	7
Acide stéarique	5,8
Triéthanolamine	2,4
Siméthicone	0,1
Polydiméthylsiloxane oxyéthyléné (20 OE) oxypropyléné (20 OP) (Résine Q-2 5220 de Dow Corning)	0,2
Conservateurs	0,45
Panthénol	0,5
Eau	Qsp 100

Mode opératoire :

On fait fondre les cires dans un poêlon à une température d'environ 90°C avec l'acide stéarique, puis les pigments sont dispersés sous agitation dans cette phase cireuse pendant environ 15 min.

La phase aqueuse, l'hydroxyéthylcellulose) et la gomme arabique sont chauffés à environ 85°C puis incorporés progressivement au mélange précédent sous fort cisaillement (Moritz) pour former une émulsion. Les microbilles de verre sont ensuite introduites dans le mélange sous agitation.

On laisse refroidir l'émulsion obtenue à température ambiante (25°C) puis on ajoute la résine, le polyméthacrylate de sodium, le polyquaternium 10, la dispersion aqueuse de copolymères acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle et le diméthicone copolyol.

Ce mascara présente un extrait sec, mesuré par la méthode précédemment décrite, de 49,2% et une consistance satisfaisante.

Ce mascara a été évalué par 12 personnes. Il a été jugé comme présentant un bon effet chargeant ainsi qu'un dépôt lisse et homogène.

REVENDICATIONS

1. Composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant un milieu
5 cosmétiquement acceptable et des particules solides présentant une masse volumique
apparente (ρ_v) supérieure ou égale à $0,7 \text{ g/cm}^3$, la dite composition ayant un extrait sec
supérieur ou égal à 47%.
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les particules
10 solides ont une masse volumique apparente supérieure ou égale à $0,8 \text{ g/cm}^3$, mieux
supérieure ou égale à $0,9 \text{ g/cm}^3$.
3. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les
15 particules solides sont en un matériau choisi parmi le verre, la silice, les silicates, les
alumine, la céramique, le mica, les métaux, les oxydes métalliques, les alliages, les
matériaux d'origine minérale ou les matériaux issus de sécrétion animale, les polymères et
leurs mélanges.
4. Composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant un milieu
20 cosmétiquement acceptable et des particules de verre.
5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules sont des
particules pleines.
- 25 6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les
particules sont sphériques.
7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les
30 particules solide ont une taille moyenne inférieure à $50 \mu\text{m}$.
8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les
particules solide ont une taille moyenne inférieure à $40 \mu\text{m}$.
9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que
35 les particules solides représentent de 0,1 à 40% en poids par rapport au poids total de la

composition, de préférence de 0,5 à 30 %, mieux de 1 à 20% en poids et encore mieux de 5 à 15% en poids.

- 5 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile volatile.
11. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile volatile est choisies parmi les huiles hydrocarbonées, les huiles siliconées, ou leurs
10 mélanges.
12. Composition selon la revendication, 10 ou 11, caractérisée par le fait que l'huile volatile est présente en une teneur allant de 0,5 % à 95 % en poids, de préférence de 1 à 65% en poids et mieux de 5 à 40% en poids .
- 15 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile non volatile.
14. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile
20 non volatile est présente en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, de préférence de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0,1 % à 10 % en poids.
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
25 par le fait qu'elle comprend une phase aqueuse formée d'eau ou d'un mélange d'eau et de solvant organique miscible à l'eau.
16. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la
30 phase aqueuse est présente en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 3 % à 80 % en poids, et préférentiellement allant de 5 % à 60 % en poids.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
par le fait qu'elle comprend une cire.

18. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la teneur totale en cire de la composition va de 1 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier de 5 à 30 %, plus particulièrement de 10 à 30 %.
- 5 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un polymère filmogène.
20. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est présent en une teneur en matières sèches allant de 0,1 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 40 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 30 % en poids.
- 10
21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un tensioactif.
- 15
22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'il comprend un additif choisi parmi les matières colorantes, les antioxydants, les charges, les corps gras pâteux, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les vitamines, les agents de coalescence, les plastifiants, et leurs mélanges.
- 20
23. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle a un extrait sec supérieur ou égal à 47,5%, de préférence supérieur ou égal à 48%, mieux, supérieur ou égal à 49%, encore mieux supérieur ou égal à 50%, pouvant aller jusqu'à 60%.
- 25
24. Composition de revêtement des fibres kératiniques comprenant un milieu cosmétiquement acceptable et des particules solides en un matériau choisi parmi le verre, la silice, les silicates, les alumines, la céramique, le mica, les métaux, les oxydes métalliques, les alliages, les matériaux d'origine minérale ou les matériaux issus de sécrétion animale, les polymères et leurs mélanges, la dite composition ayant un extrait sec supérieur ou égal à 47%.
- 30
25. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres kératiniques comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24.
- 35

26. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, pour obtenir un maquillage des fibres kératiniques, en particulier des cils, chargeant et/ou un dépôt lisse et homogène sur les fibres kératiniques.
- 5 27 Utilisation de particules de masse volumique apparente supérieure ou égale à $0,7 \text{ g/cm}^3$ dans une composition de revêtement des fibres kératiniques, en particulier des cils, pour obtenir une composition qui s'applique facilement sur les fibres kératiniques et/ou conduit à un dépôt lisse et homogène sur les fibres kératiniques et à un maquillage chargeant.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 642739
FR 0351116

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		
E	WO 2004/045524 A (COLOR ACCESS INC) 3 juin 2004 (2004-06-03) * exemples 2,3 *	1-16, 21-27	A61K7/032
X	US 2003/114572 A1 (LAMBERTY LISA ET AL) 19 juin 2003 (2003-06-19) * exemples 1-3 *	1-9,13, 15,16, 22-27	
X	EP 0 839 518 A (OREAL) 6 mai 1998 (1998-05-06) * exemples a,b,c,e,f *	1-9, 22-27	
X	US 2003/219391 A1 (SMITH MICHAEL ET AL) 27 novembre 2003 (2003-11-27) * exemples 1,2 *	1-14, 22-27	
Y	ANONYMOUS: "Sunsil 130L" INTERNET ARTICLE, [Online] 3 janvier 2003 (2003-01-03), XP002290749 Extrait de l'Internet: URL:http://www.sunjinchem.com/download/COS METICS/TDS_SUNSIL130L.pdf> [extrait le 2004-07-29] * le document en entier *	1-27	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
Y	ANONYMOUS: "Silica Beads SUNSIL-130 Series" INTERNET ARTICLE, [Online] 20 juillet 2003 (2003-07-20), XP002290750 Extrait de l'Internet: URL:http://www.sunjinchem.co.kr/cos_makeup _01.html> [extrait le 2004-07-29] * le document en entier *	1-27	
		-/--	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 août 2004		Mellgren, M	
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	

2
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 642739
FR 0351116

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 827 168 A (OREAL) 17 janvier 2003 (2003-01-17) * page 1, ligne 1 - page 2, ligne 27 * * page 4, ligne 33 - page 10, ligne 16; revendications; exemples * -----	1-27	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 août 2004		Mellgren, M	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0351116 FA 642739**

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 12-08-2004

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
WO 2004045524 A	03-06-2004	WO 2004045524 A2 US 2004120908 A1	03-06-2004 24-06-2004
US 2003114572 A1	19-06-2003	WO 03051115 A1	26-06-2003
EP 0839518 A	06-05-1998	US 5904918 A EP 0839518 A2 JP 10139647 A	18-05-1999 06-05-1998 26-05-1998
US 2003219391 A1	27-11-2003	JP 2003267850 A	25-09-2003
FR 2827168 A	17-01-2003	FR 2827168 A1 EP 1281384 A1 JP 2003055156 A US 2003059388 A1	17-01-2003 05-02-2003 26-02-2003 27-03-2003