

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
1 décembre 2005 (01.12.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/112687 A2**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A45D 29/00

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2005/050335

(22) Date de dépôt international : 17 mai 2005 (17.05.2005)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0451004 19 mai 2004 (19.05.2004) FR  
60/583,492 29 juin 2004 (29.06.2004) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14 rue Royale, F-75008 PARIS (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ILEKTI,  
Philippe [FR/FR]; 9 rue Marceau, F-94700 MAISON  
ALFORT (FR). HIAM GALVEZ, Doris [US/US]; 7101  
Colesbrooke Drive, Hudson, OH 44236 (US).

(74) Mandataires : LE COUPANEC, Pascale etc.; Nony &  
Associés, 3 rue de Penthièvre, F-75008 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,  
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: NAIL VARNISH FILM WITH AN OPTICAL EFFECT

(54) Titre : FILM DE VERNIS A ONGLES A EFFET OPTIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a flexible article which has an optical, relief and/or olfactory effect and which is used to make up and/or care for nails and/or false nails, comprising: at least one adhesive layer which is used to fix the article to the nail, at least one organic film, and at least one material having an optical, relief and/or olfactory effect.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un article souple à effet optique, relief et/ou olfactif pour le maquillage et/ou le soin des ongles et/ou des ongles comportant : au moins une couche adhésive permettant la fixation de l'article sur l'ongle ; au moins un film organique ; et au moins un matériau à effet optique, relief et/ou olfactif.



WO 2005/112687 A2

Film de vernis à ongles à effet optique

La présente invention concerne un article souple à effet optique, relief et/ou olfactif et destiné à être appliqué sur les ongles pour leur maquillage et/ou leur soin.

5 Classiquement, le maquillage des ongles ou des faux ongles est réalisé à l'aide de compositions liquides de maquillage, encore communément appelées vernis à ongles. Ce vernis à ongles est généralement appliqué sous la forme de couches superposées à la surface de l'ongle à maquiller, en respectant une étape de séchage intermédiaire entre chaque couche de vernis appliquée. En fait, ce mode de maquillage ne s'avère pas  
10 totalement satisfaisant.

Tout d'abord, son application nécessite un certain temps.

Par ailleurs, ce type de maquillage implique d'être répété à bref délai en raison de sa tenue insuffisante. En effet, très rapidement, généralement au terme de trois à cinq jours, le vernis appliqué s'écaille et sa brillance diminue. Il est alors nécessaire de procéder  
15 à une étape de démaquillage et répéter une nouvelle opération de maquillage.

Enfin, les formules de vernis à ongles classiques impliquent généralement la mise en œuvre de solvants volatils qui génèrent, lors de l'application, une odeur inconfortable.

La présente invention vise précisément à proposer un mode de maquillage  
20 et/ou de soin des ongles ou des faux ongles qui soit précisément, par opposition aux formulations liquides classiques de type vernis à ongles, facile et rapide sur le plan de l'application, doté d'une tenue dans le temps significativement améliorée, de teneur significativement réduite en solvant(s) organique(s) et en outre capable de conférer, en terme de maquillage, un effet optique, relief et/ou olfactif.

25 Plus précisément, la présente invention concerne selon un premier de ses aspects, un article souple pour le maquillage et/ou de soin des ongles et/ou des faux ongles comportant :

- au moins une couche adhésive permettant la fixation de l'article sur  
l'ongle,
- 30 - au moins un film organique, et
- au moins un matériau à effet optique, relief et/ou olfactif.

Dans une variante, l'article peut comprendre au moins deux films organiques différents, superposés à la couche adhésive.

En particulier, chacun de ces films peut contenir au moins un matériau à effet optique, relief et/ou olfactif.

5 Plus particulièrement, l'un d'entre eux est dénué d'un tel matériau. Dans ce mode de réalisation, il s'agit généralement du film non contigu à la couche adhésive.

Selon cette variante de l'invention, le film dénué de matériau à effet optique, relief et/ou olfactif est de préférence transparent.

Tel qu'utilisé ici, le terme « transparent » signifie que le revêtement réticulé a un index HAZE<sub>BYK</sub> de moins de 5 tel que mesuré avec un brillance mètre de type  
10 KYKHAZEGLOSS.

Selon un second aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un article souple de maquillage et/ou de soins des ongles comprenant au moins les étapes consistant à superposer sur un support amovible :

15 a) au moins une couche d'une composition à base d'au moins un matériau adhésif, et

b) au moins une couche d'au moins une composition susceptible de former par réticulation et/ou évaporation de sa phase solvant organique ou aqueux, un film organique et contenant au moins un matériau à effet optique, relief et/ou olfactif, la  
20 formation dudit film étant effectuée consécutivement au dépôt de ladite composition.

Selon une variante de l'invention, le procédé comprend en étape b) le dépôt d'une première composition et sa transformation en un film organique et le dépôt sur le film ainsi formé, d'une seconde composition différente de la première composition et sa transformation en un second film organique.

25 Selon une autre variante, ledit procédé comprend à l'issue de l'étape b) une étape de séchage dudit article qui est stoppée avant obtention d'un état totalement sec pour ledit article. L'article ainsi obtenu est dit partiellement sec.

Selon un troisième aspect, la présente invention concerne un produit de maquillage et/ou de soins des ongles et/ou des faux ongles comprenant dans un  
30 conditionnement, sensiblement étanche à l'air, au moins un article conforme à l'invention, le conditionnement étant tel que l'article s'y trouve conservé sous une forme partiellement sèche.

Au sens de la présente invention, le terme partiellement sec entend qualifier le fait que l'article obtenu après formation du film organique, c'est-à-dire par évaporation de la phase solvant, organique ou aqueuse, d'une solution ou dispersion d'au moins un polymère filmogène, ou par réticulation d'une composition réticulable, n'est pas totalement exempt du solvant résiduel. En particulier, il possède une teneur en matière sèche inférieure à 80 %, en particulier inférieure à 75 % et plus particulièrement inférieure à 70 % en poids par rapport à son poids total.

Selon un mode de réalisation particulier, ce conditionnement comporte un réservoir, comme par exemple une poche, souple ou non, apte à contenir de manière étanche un produit. Il est en particulier imperméable à l'air et/ou aux solvants. Ce conditionnement permet de préserver ledit article d'un séchage total et prématuré avant son utilisation.

Selon un quatrième aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'un produit tel que défini ci-dessus comprenant les étapes consistant à superposer sur un support amovible :

- a) au moins une couche d'une composition à base d'au moins un matériau adhésif,
- b) au moins une couche d'au moins une composition susceptible de former par réticulation et/ou évaporation de sa phase solvant organique ou aqueux un film organique et contenant au moins un matériau à effet optique relief et/ou olfactif, la formation dudit film étant réalisée consécutivement au dépôt de ladite composition,
- c) si nécessaire le séchage partiel dudit article ainsi obtenu, et
- d) le conditionnement dudit article à un état partiellement sec au sein d'un conditionnement sensiblement étanche à l'air.

Selon ce mode de réalisation, l'article n'acquiert un aspect totalement sec, et donc sa forme définitive qu'après application sur l'ongle, par simple exposition à l'air ambiant.

Selon un cinquième aspect, la présente invention concerne un procédé de maquillage et/ou de soin des ongles comprenant le fait d'appliquer sur un ongle naturel ou synthétique, la face adhésive d'un article selon l'invention.

Au sens de la présente invention, le terme organique couvre également les matériaux de type composite, c'est-à-dire associant une composante organique à une

composante inorganique. Par exemple, le film organique peut se comporter comme une matrice organique dans laquelle est incorporé au moins un matériau inorganique et qui est susceptible de contribuer en tant que tel à l'élaboration du film.

5 Au sens de la présente invention, le terme « souple » qualifie une flexibilité suffisante de l'article selon l'invention. Plus précisément, cet article se présente sous la forme d'un film apte à se prêter à des déformations mécaniques de type étirement pour l'ajuster à la surface d'un ongle. Cette déformabilité est notamment caractérisée par le paramètre de déformation à la rupture  $\epsilon_r$  discuté ci-après.

10 L'article selon l'invention se différencie d'un article de type faux ongle qui se caractérise par une rigidité incompatible avec une telle déformation mécanique.

Une autre différence entre l'article conforme à l'invention et un faux ongle, réside dans la sensibilité de cet article vis-à-vis des solvants organiques polaires du type acétone, ester et/ou alcool court. En effet, le film organique figurant sur la face externe de l'article selon l'invention, c'est-à-dire non adhérente à l'ongle, possède une aptitude à gonfler, et qui notamment peut se traduire par une augmentation de son poids lorsqu'il est mis en contact avec l'un de ces solvants. Un faux ongle est totalement dénué d'une telle sensibilité. Cette aptitude à gonfler, manifestée par l'article selon l'invention, est précisément avantageuse pour son élimination lorsque celui-ci est appliqué en surface d'un ongle ou d'un faux ongle. En effet, l'article selon l'invention peut être aisément éliminé par simple démaquillage à l'aide d'un dissolvant classique, par opposition à un faux ongle qui doit être retiré. Plus précisément, il peut être démaquillé par des solvants organiques et notamment par les acétates d'alkyle et leurs mélanges.

20 Il présente également une tenue dans le temps significative et notamment à l'échelle d'au moins une semaine. Il s'avère ainsi résistant à l'eau, aux frottements et aux chocs, et ne présente pas d'usure ni d'écaillage significatifs dans ce délai.

30 Enfin, comme indiqué précédemment, l'article selon l'invention est particulièrement intéressant sur le plan du maquillage dans la mesure où il permet d'accéder à une grande variété d'effets originaux allant au-delà des effets colorés conventionnels. Les inventeurs ont en effet constaté que la structure film de l'article était particulièrement avantageuse pour conférer des effets autres que les simples effet colorés statiques conventionnels et notamment pour y conditionner des matériaux à effet optique,

de relief et/ou olfactif, de natures très diverses. Ces matériaux peuvent notamment être de nature organique, inorganique et/ou de type composite.

Bien entendu, certains matériaux sont susceptibles de conférer plusieurs effets simultanés aux articles selon l'invention. Par exemple, des particules à effet optique  
5 peuvent conférer, outre l'effet optique attendu, un effet coloré voire un effet de relief si leur taille particulière est suffisamment importante.

Pour des raisons évidentes, les quantités de ces matériaux susceptibles d'être mis en œuvre peuvent varier significativement d'une part en fonction de l'effet recherché, d'autre part en fonction de la nature de ces matériaux et/ou de leur taille et/ou forme  
10 lorsqu'ils se présentent sous la forme de particules et/ou de fibres.

L'homme de l'art est à même de procéder à cet ajustement en fonction du matériau considéré.

#### **MATERIAU A EFFET OPTIQUE :**

15 L'article souple selon l'invention peut contenir au moins un matériau à effet optique spécifique, notamment présent dans son film organique.

Comme précisé précédemment, cet effet est différent d'un simple effet de teinte conventionnel, c'est-à-dire unifié et stabilisé tel que produit par les matières colorantes classiques comme par exemple les pigments monochromatiques. Au sens de  
20 l'invention, « stabilisé » signifie dénué d'effet de variabilité de la couleur avec l'angle d'observation ou encore en réponse à un changement de température.

Ce matériau est présent en quantité suffisante pour produire un effet optique perceptible à l'œil nu. Avantagusement, il s'agit d'un effet choisi parmi les effets goniochromatique, métallique et notamment miroir, soft-focus, arc en ciel et/ou  
25 thermochrome.

Par exemple, ce matériau peut être choisi parmi les particules à reflet métallique, les agents de coloration goniochromatiques, les pigments diffractants, les agents thermochromes, les agents azurants optiques, ainsi que les fibres, notamment interférentielles. Bien entendu, ces différents matériaux peuvent être associés de manière à  
30 procurer la manifestation simultanée de deux effets, voire d'un nouvel effet conforme à l'invention.

### Particules à reflet métallique

Par « particules à reflet métallique », on désigne des particules dont la nature, la taille, la structure et l'état de surface leur permettent de réfléchir la lumière incidente notamment de façon non iridescente.

5 Les particules présentant une surface extérieure sensiblement plane conviennent également, car elles peuvent plus facilement donner naissance, si leur taille, leur structure et leur état de surface le permettent, à une réflexion spéculaire intense que l'on peut alors qualifier d'effet miroir.

10 Les particules à reflet métallique utilisables dans l'invention, peuvent par exemple réfléchir la lumière dans toutes les composantes du visible sans absorber de manière significative une ou plusieurs longueurs d'ondes. La réflectance spectrale de ces particules peut par exemple être supérieure à 70 % dans l'intervalle 400-700 nm, et mieux d'au moins 80 %, voire 90 % ou encore 95 %.

15 Ces particules ont généralement une épaisseur inférieure ou égale à 1  $\mu\text{m}$ , notamment inférieure ou égale à 0,7  $\mu\text{m}$ , en particulier inférieure ou égale à 0,5  $\mu\text{m}$ .

La proportion totale en particules à reflet métallique est notamment inférieure ou égale à 20 % en poids et en particulier inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids total de l'article.

20 Les particules à reflet métallique utilisables dans l'invention sont en particulier choisies parmi :

- les particules d'au moins un métal et/ou d'au moins un dérivé métallique,
- les particules comportant un substrat, organique ou minéral, monomatériau ou multimatériaux, recouvert au moins partiellement par au moins une couche à reflet métallique comprenant au moins un métal et/ou au moins un dérivé métallique, et
- 25 - les mélanges desdites particules.

Parmi les métaux pouvant être présents dans lesdites particules, on peut citer par exemple Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr, Mo, Ti, Zr, Pt, Va, Rb, W, Zn, Ge, Te, Se et leurs mélanges ou alliages. Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo, Cr, et leurs mélanges ou alliages (par exemple les bronzes et les laitons) sont des métaux préférés.

30 Par « dérivés métalliques », on désigne des composés dérivés de métaux notamment des oxydes, des fluorures, des chlorures et des sulfures

Parmi les dérivés métalliques pouvant être présents dans lesdites particules, on

peut citer notamment les oxydes métalliques tels que par exemple les oxydes de titane, notamment  $\text{TiO}_2$ , de fer notamment  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , d'étain, de chrome, le sulfate de baryum et les composés suivants :  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoS}_2$  et leurs mélanges ou alliages.

5

Selon une première variante, les particules à reflet métallique peuvent être composées d'au moins un métal tel que défini précédemment, d'au moins un dérivé métallique tel que défini précédemment ou bien encore d'un de leurs mélanges.

Ces particules peuvent être au moins partiellement recouvertes par une couche  
10 d'un autre matériau, par un exemple de matériau transparent tel que notamment du colophane, de la silice, des stéarates, des polysiloxanes, des résines polyesters, des résines époxydiques, des résines polyuréthanes et des résines acryliques.

A titre illustratif de ces particules, on peut citer des particules d'aluminium, telles que celles commercialisées sous les dénominations STARBRITE 1200 EAC® par la  
15 société SIBERLINE et METALURE® par la société ECKART.

On peut également citer les poudres métalliques de cuivre ou des mélanges d'alliage telles les références 2844 commercialisées par la société RADIUM BRONZE, les pigments métalliques comme l'aluminium ou le bronze, telles que celles commercialisées sous les dénominations ROTOSAFE 700 de la société ECKART, les particules  
20 d'aluminium enrobé de silice commercialisées sous la dénomination VISIONAIRE BRIGHT SILVER de la société ECKART et les particules d'alliage métallique comme des poudres de bronze (alliage cuivre et zinc) enrobé de silice commercialisées sous la dénomination de Visionaire Bright Natural Gold de la société Eckart.

25 Selon une seconde variante, ces particules peuvent être des particules comportant un substrat et qui présentent donc une structure multicouche par exemple bicouche. Ce substrat peut être organique ou minéral, naturel ou synthétique, monomatériau ou multimatériaux, plein ou creux. Lorsque le substrat est synthétique, il peut être réalisé avec une forme favorisant la formation d'une surface réfléchissante après revêtement,  
30 notamment après le dépôt d'une couche de matériaux à reflet métallique. Le substrat peut, par exemple, présenter une surface plane et la couche de matériaux à reflet métallique une épaisseur sensiblement uniforme.

Le substrat peut être en particulier choisi parmi les métaux et les dérivés métalliques tels que cités précédemment, et également parmi les verres, les céramiques, les alumines, les silices, les silicates et notamment aluminosilicates et les borosilicates, le mica synthétique tel que le fluorophlogopite, et leurs mélanges, cette liste n'étant pas limitative.

5 La couche à reflet métallique peut enrober en totalité ou en partie le substrat et cette couche peut être au moins partiellement recouverte par une couche d'un autre matériau, par exemple un matériau transparent notamment tel que cité précédemment. Selon un mode de réalisation particulier, cette couche à reflet métallique enrobe en totalité, directement ou indirectement, c'est-à-dire avec interposition d'au moins une couche  
10 intermédiaire métallique ou non, le substrat.

Les métaux ou dérivés métalliques pouvant être utilisés dans la couche réfléchissante sont tels que définis précédemment. Par exemple, elle peut être formée d'au moins un métal choisi parmi l'argent, l'aluminium, le chrome, le nickel, le molybdène, l'or, le cuivre, l'étain, le magnésium et leurs mélanges (alliages). On utilise plus  
15 particulièrement l'argent, le chrome, le nickel, le molybdène, et leurs mélanges.

A titre illustratif de ce second type de particules on peut plus particulièrement citer :

- Des particules de verre recouvertes d'une couche métallique notamment celles décrites dans les documents JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541,  
20 JP-A-07258460 et JP-A-05017710.

A titre illustratif de ces particules comportant un substrat de verre, on peut citer celles revêtues respectivement d'argent, d'or ou de titane, en forme de plaquettes, commercialisées par la société NIPPON SHEET GLASS sous les dénominations MICROGLASS METASHINE. Des particules à substrat de verre revêtu d'argent, en  
25 forme de plaquettes, sont vendues sous la dénomination MICROGLASS METASHINE REFSX 2025 PS par la société TOYAL. Des particules à substrat de verre revêtu d'alliage nickel/chrome/molybdène sont vendues sous la dénomination CRYSTAL STAR GF 550, GF 2525 par cette même société. Celles revêtues soit d'oxyde de fer brun, soit d'oxyde de titane, d'oxyde d'étain ou d'un de leur mélange comme celles commercialisées sous la  
30 dénomination REFLECKS<sup>®</sup> par la société ENGELHARD ou celles commercialisées sous la référence METASHINE MC 2080GP par la société NIPPON SHEET GLASS.

Ces particules de verre recouvertes de métaux peuvent être enrobés de silice comme celles commercialisées sous la dénomination METASHINE série PSS1 ou GPS1 par la société NIPPON SHEET GLASS.

5 - Des particules à substrat de verre sphérique revêtu ou non par un métal, notamment celles vendues sous la dénomination PRIZMALITE MICROSHERE par la société PRIZMALITE INDUSTRIES.

10 - Conviennent également à l'invention, les pigments de la gamme METASHINE 1080R commercialisée par la société NIPPON SHEET GLASS CO. LTD. Ces pigments, plus particulièrement décrits dans la demande de brevet JP 2001-11340, sont des paillettes de verre C-GLASS comprenant 65 à 72 % de SiO<sub>2</sub>, recouvertes d'une couche d'oxyde de titane de type rutil (TiO<sub>2</sub>). Ces paillettes de verre ont une épaisseur moyenne de 1 micron et une taille moyenne de 80 microns soit un rapport en taille moyenne/épaisseur moyenne de 80. Elles présentent des reflets bleus, verts, jaunes ou de teinte argent selon l'épaisseur de la couche de TiO<sub>2</sub>.

15 - Des particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'argent, encore appelées « nacres blanches ».

20 - Des particules à substrat métallique tel que l'aluminium, le cuivre, le bronze, en forme de plaquettes, sont vendues sous la dénomination commerciale STARBRITE par la société SILBERLINE et sous la dénomination VISIONAIRE par la société ECKART.

25 - Des particules comportant un substrat de mica synthétique revêtu de dioxyde de titane, et par exemple les particules de dimension comprise entre 80 et 100 µm, comportant un substrat de mica synthétique (fluorophlogopite) revêtu de dioxyde de titane représentant 12% du poids total de la particule, vendues sous la dénomination PROMINENCE par la société NIHON KOKEN.

- Les particules à reflet métallique peuvent encore être choisies parmi les particules formées d'un empilement d'au moins deux couches à indices de réfraction différents. Ces couches peuvent être de nature polymérique ou métallique et notamment inclure au moins une couche polymérique.

30 Ainsi, les particules à effet métallique peuvent être des particules dérivant d'un film polymérique multicouche.

Le choix des matériaux destinés à constituer les différentes couches de la structure multicouche est bien entendu effectué de manière à conférer l'effet métallique souhaité aux particules ainsi formées.

De telles particules sont notamment décrites dans WO 99/36477, US 6 299 979  
5 et US 6 387 498 et plus particulièrement identifiées ci-après dans le chapitre goniochromatique.

#### Pigments diffractants

Par « pigment diffractant », on désigne au sens de la présente invention un  
10 pigment capable de produire une variation de couleur selon l'angle d'observation lorsqu'éclairé par de la lumière blanche, en raison de la présence d'une structure qui diffracte la lumière.

Un pigment diffractant peut comporter un réseau de diffraction, capable par  
exemple de diffracter dans des directions définies un rayon de lumière monochromatique  
15 incident.

Le réseau de diffraction peut comporter un motif périodique, notamment une ligne, la distance entre deux motifs adjacents étant du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière incidente.

Lorsque la lumière incidente est polychromatique, le réseau de diffraction va  
20 séparer les différentes composantes spectrales de la lumière et produire un effet arc-en-ciel.

On pourra utilement se reporter concernant la structure des pigments diffractants à l'article « Pigments Exhibiting Diffractive Effects » d'Alberto Argoitia and Matt Witzman, 2002, Society of Vacuum coaters, 45<sup>th</sup> Annual Technical Conference Proceedings 2002.

25 Le pigment diffractant peut être réalisé avec des motifs ayant différents profils, notamment triangulaires, symétriques ou non, en créneaux, de largeur constante ou non, sinusoïdaux.

La fréquence spatiale du réseau et la profondeur des motifs seront choisies en fonction du degré de séparation des différents ordres souhaités. La fréquence peut varier  
30 par exemple entre 500 et 3000 lignes par mm.

De préférence, les particules du pigment diffractant présentent chacune une forme aplatie, et notamment sont en forme de plaquette.

Une même particule de pigment peut comporter deux réseaux de diffraction croisés, perpendiculaires ou non.

Une structure possible pour le pigment diffractant peut comporter une couche d'un matériau réfléchissant, recouverte au moins d'un côté d'une couche d'un matériau diélectrique. Ce dernier peut conférer une meilleure rigidité et durabilité au pigment diffractant. Le matériau diélectrique peut alors être choisi par exemple parmi les matériaux suivants :  $MgF_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $AlF_3$ ,  $CeF_3$ ,  $LaF_3$ ,  $NdF_3$ ,  $SmF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $LiF$  et leurs associations. Le matériau réfléchissant peut être choisi par exemple parmi les métaux et leurs alliages et aussi parmi les matériaux réfléchissants non métalliques. Parmi les métaux pouvant être utilisés, on peut citer Al, Ag, Cu, Au, Pt, Sn, Ti, Pd, Ni, Co, Rd, Nb, Cr et leurs composés, associations ou alliages. Un tel matériau réfléchissant peut, seul, constituer le pigment diffractant qui sera alors monocouche.

En variante, le pigment diffractant peut comporter une structure multicouche comportant un noyau d'un matériau diélectrique recouvert d'une couche réfléchissante au moins d'un côté, voire encapsulant complètement le noyau. Une couche d'un matériau diélectrique peut également recouvrir la ou les couches réfléchissantes. Le matériau diélectrique utilisé est alors de préférence inorganique, et peut être choisi par exemple parmi les fluorures métalliques, les oxydes métalliques, les sulfures métalliques, les nitrures métalliques, les carbures métalliques et leurs associations. Le matériau diélectrique peut être à l'état cristallin, semi-cristallin ou amorphe. Le matériau diélectrique, dans cette configuration, peut par exemple être choisi parmi les matériaux suivants :  $MgF_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $AlN$ ,  $BN$ ,  $B_4C$ ,  $WC$ ,  $TiC$ ,  $TiN$ ,  $N_4Si_3$ ,  $ZnS$ , des particules de verre, des carbones de type diamant et leurs associations.

Le pigment diffractant utilisé peut notamment être choisi parmi ceux décrits dans la demande de brevet américain US 2003/0031870 publiée le 13 février 2003.

Un pigment diffractant peut comporter par exemple la structure suivante :  $MgF_2/Al/MgF_2$ , un pigment diffractant ayant cette structure étant commercialisé sous la dénomination SPECTRAFLAIR 1400 Pigment Silver par la société FLEX PRODUCTS, ou SPECTRAFLAIR 1400 Pigment Silver FG. La proportion en poids du  $MgF_2$  peut être comprise entre 80 et 95 % du poids total du pigment.

### Agents de coloration goniochromatiques

Au sens de l'invention, un agent de coloration goniochromatique permet d'observer un changement de couleur, encore appelé « color flop », en fonction de l'angle d'observation, supérieur à celui que l'on peut rencontrer avec des nacres. On peut utiliser  
5 simultanément un ou plusieurs agents de coloration goniochromatique.

L'agent de coloration goniochromatique peut être choisi de manière à présenter un changement de couleur relativement important avec l'angle d'observation.

L'agent de coloration goniochromatique peut ainsi être choisi de telle sorte que l'on puisse observer, pour une variation de l'angle d'observation comprise entre 0° et 80°  
10 sous un éclairage à 45°, une variation de couleur  $\Delta E$  de la composition cosmétique, mesurée dans l'espace colorimétrique CIE 1976, d'au moins 2.

L'agent de coloration goniochromatique peut également être choisi de telle sorte que l'on puisse observer, pour un éclairage à 45° et une variation de l'angle d'observation comprise entre 0° et 80°, une variation Dh de l'angle de teinte de la  
15 composition cosmétique, dans le plan CIE 1976, d'au moins 30° voire au moins 40° ou au moins 60°, voire encore d'au moins 100°.

L'agent de coloration goniochromatique peut être choisi par exemple parmi les structures multicouche interférentielles et les agents de coloration à cristaux liquides.

20 Dans le cas d'une structure multicouche, celle-ci peut comporter par exemple au moins deux couches, chaque couche, indépendamment ou non de la (ou les) autre(s) couche(s), étant réalisée par exemple à partir d'au moins un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux suivants : MgF<sub>2</sub>, CeF<sub>3</sub>, ZnS, ZnSe, Si, SiO<sub>2</sub>, Ge, Te, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt, Va, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ag, Al, Au,  
25 Cu, Rb, Ti, Ta, W, Zn, MoS<sub>2</sub>, cryolithe, alliages, polymères et leurs associations.

La structure multicouche peut présenter ou non, par rapport à une couche centrale, une symétrie au niveau de la nature chimique des couches empilées.

Des exemples de structures multicouche interférentielles symétriques utilisables dans des compositions réalisées conformément à l'invention sont par exemple  
30 les structures suivantes : Al/SiO<sub>2</sub>/Al/SiO<sub>2</sub>/Al, des pigments ayant cette structure étant commercialisés par la société DUPONT DE NEMOURS ; Cr/MgF<sub>2</sub>/Al/MgF<sub>2</sub>/Cr, des pigments ayant cette structure étant commercialisés sous la dénomination

CHROMAFLAIR par la société FLEX ;  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$  ;  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , des pigments ayant ces  
structures étant commercialisés sous la dénomination SICOPEARL par la société BASF ;  
 $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{mica-oxyde}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$  ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{mica-oxyde}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  ;  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$   
5 et  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  ;  $\text{SnO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}$  ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  ;  
 $\text{SnO}/\text{mica}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{mica}/\text{SnO}$ , des pigments ayant ces structures étant  
commercialisés sous la dénomination XIRONA par la société MERCK (Darmstadt). A titre  
d'exemple, ces pigments peuvent être les pigments de structure silice/oxyde de  
titane/oxyde d'étain commercialisés sous le nom XIRONA MAGIC par la société  
10 MERCK, les pigments de structure silice/oxyde de fer brun commercialisés sous le nom  
XIRONA INDIAN SUMMER par la société MERCK et les pigments de structure  
silice/oxyde de titane/mica/oxyde d'étain commercialisés sous le nom XIRONA  
CARRIBEAN BLUE par la société MERCK. On peut encore citer les pigments INFINITE  
15 COLORS de la société SHISEIDO. Selon l'épaisseur et la nature des différentes couches,  
on obtient différents effets. Ainsi, avec la structure  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  on passe du  
doré-vert au gris-rouge pour des couches de  $\text{SiO}_2$  de 320 à 350 nm ; du rouge au doré pour  
des couches de  $\text{SiO}_2$  de 380 à 400 nm ; du violet au vert pour des couches de  $\text{SiO}_2$  de 410 à  
420 nm ; du cuivre au rouge pour des couches de  $\text{SiO}_2$  de 430 à 440 nm.

On peut encore utiliser des agents de coloration goniochromatiques à structure  
20 multicouche comprenant une alternance de couches polymériques.

A titre illustratif des matériaux pouvant constituer les différentes couches de la  
structure multicouche, on peut citer, cette liste n'étant pas limitative: le naphthalate de  
polyéthylène (PEN) et ses isomères par exemple 2,6-, 1,4-, 1,5-, 2,7- et 2,3-PEN, les  
téréphthalates de polyalkylene, des polyimides, des polyéthérimides, des polystyrènes  
25 atactiques, des polycarbonates, des polyméthacrylates et des polyacrylates d'alkyle, du  
polystyrène syndiotactique (sPS), des poly-alpha-méthylstyrene syndiotactiques, du  
polydichlorostyrène syndiotactique, copolymères et mélange de ses polystyrènes, des  
dérivés de cellulose, des polymères polyalkylènes, des polymères fluorés, des polymères  
chlorés, des polysulfones, des polyéthersulfones, des polyacrylonitriles, des polyamides,  
30 des résines siliconées, des résines époxy, de l'acétate de polyvinyle, des polyéthers-amides,  
des résines ionomériques, des élastomères et polyuréthanes. Conviennent également des  
copolymères, par exemple copolymères de PEN (par exemple, copolymères de 2,6-, 1,4-,

1,5-, 2,7-, et/ou 2,3-acide naphthalène dicarboxylique ou ses esters avec (a) acide téréphtalique ou ses esters ; (b) l'acide isophtalique ou ses esters ; (c) acide phtalique ou ses esters ; (d) des alcanes glycols ; (e) des cycloalkanes glycols (par exemple le cyclohexane diméthanol diol) ; (f) des acides alcanes dicarboxyliques ; et/ou (g) des acides cycloalkanes dicarboxylique, des copolymères de téréphtalates de polyalkylène et des copolymères de styrène. En outre, chaque couche individuelle peut inclure des mélanges de deux ou plusieurs polymères ou copolymères précédents. Le choix des matériaux destinés à constituer les différentes couches de la structure multicouche est bien entendu effectué de manière à conférer l'effet optique souhaité aux particules ainsi formées.

10 On peut citer, à titre d'exemple de pigments à structure multicouche polymérique, ceux commercialisés par la société 3M sous la dénomination COLOR GLITTER.

15 Les agents de coloration à cristaux liquides comprennent par exemple des silicones ou des éthers de cellulose sur lesquels sont greffés des groupes mésomorphes.

Comme particules goniochromatiques à cristaux liquides, on peut utiliser par exemple celles vendues par la société CHENIX ainsi que celle commercialisées sous la dénomination HELICONE<sup>®</sup> HC par la société WACKER.

20 Ces agents peuvent également être sous forme de fibres goniochromatiques dispersées. De telles fibres peuvent par exemple présenter une taille comprise entre 50 µm et 700 µm, par exemple d'environ 300 µm.

25 En particulier, on peut utiliser des fibres interférentielles à structure multicouche. Des fibres à structure multicouche de polymères sont notamment décrites dans les documents EP-A-921217, EP-A-686858 et US-A-5472798. La structure multicouche peut comporter au moins deux couches, chaque couche, indépendamment ou non de la (ou les) autre(s) couche(s), étant réalisée en au moins un polymère de synthèse. Les polymères présents dans les fibres peuvent avoir un indice de réfraction allant de 1,30 à 1,82 et mieux allant de 1,35 à 1,75. Les polymères préférés pour constituer les fibres sont les polyesters tels que le polyéthylène téréphtalate, le polyéthylène naphthalate, le polycarbonate ; les polymères acryliques comme le polyméthacrylate de méthyle ; les polyamides.

30

Des fibres goniochromatiques à structure bicouche polyéthylène téréphtalate/nylon-6 sont commercialisées par la société TEIJIN sous la dénomination MORPHOTEX.

5 Dans une variante, cet agent de coloration goniochromatique peut être associé à au moins un pigment diffractant.

La combinaison de ces deux matériaux résulte en un article qui présente une variabilité de la couleur accrue, donc qui est susceptible de permettre à un observateur de percevoir un changement de couleur, voire un mouvement de couleur, dans de nombreuses conditions d'observation et d'illumination.

10 Le rapport pondéral du pigment diffractant par rapport à l'agent de coloration goniochromatique est de préférence compris entre 85/15 et 15/85, mieux entre 80/20 et 20/80, mieux encore 60/40 et 40/60, par exemple de l'ordre de 50/50. Un tel rapport est favorable à l'obtention d'un effet arc-en-ciel et d'un effet goniochromatique soutenus.

#### 15 Azurants optiques

Les azurants optiques sont des composés bien connus de l'homme du métier. De tels composés sont notamment décrits dans « Fluorescent Whitening Agent, Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer », vol 11, p. 227-241, 4<sup>ème</sup> édition, 1994, Wiley.

20 On peut plus particulièrement les définir comme des composés qui absorbent essentiellement dans l'UVA entre 300 et 390 nm et réémettent essentiellement entre 400 et 525 nm.

25 Parmi les azurants optiques, on peut plus particulièrement citer les dérivés du stilbène, en particulier les polystyrylstilbènes et les triazinstilbènes, les dérivés coumariniques, en particulier les hydroxycoumarines et les aminocoumarines, les dérivés oxazole, benzoxazole, imidazole, triazole, pyrazoline, les dérivés du pyrène et les dérivés de porphyrine et leurs mélanges.

De tels composés sont facilement disponibles commercialement. On peut citer par exemple :

30 - le dérivé stilbénique de naphtho-triazole vendu sous la dénomination commerciale « Tinopal GS », le di-styryl-4,4' biphényle sulfonate di-sodique (nom CTFA : disodium distyrylbiphenyl disulfonate) vendu sous la dénomination commerciale « Tinopal

CBS-X », le dérivé cationique d'aminocoumarine vendu sous la dénomination commerciale « Tinopal SWN CONC. », le 4,4'-bis[(4,6-dianilino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilbène-2,2'-disulfonate de sodium vendu sous la dénomination commerciale « Tinopal SOP », le 4,4'-bis-[(4-anilino-6-bis(2-dihydroxyéthyl)amino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilbène-2,2'-disulfonic acide vendu sous la dénomination commerciale « Tinopal UNPA-GX », le 4,4'-bis-[anilino-6-morpholine-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilbène vendu sous la dénomination commerciale « Tinopal AMS-GX », le 4,4'-bis-[(4-anilino-6-(2-hydroxyéthyl)méthyl amino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilbène-2,2'-disodium sulfonate vendu sous la dénomination commerciale « Tinopal 5BM-GX », tous par la société CIBA  
10 Spécialités Chimiques,

- le 2,5 thiophène di-yl bis(5 ter-butyl-1,3 benzoxazole) vendu sous la dénomination commerciale « Uvitex OB » par la société CIBA,
- le dérivé anionique du di-aminostilbène en dispersion dans l'eau vendu sous la dénomination commerciale « Leucophor BSB liquide » par la société CLARIANT,
- 15 - les laques d'azurant optique vendues sous la dénomination commerciale « COVAZUR » par la société WACKHERR.

Les azurants optiques utilisables dans la présente invention peuvent aussi se présenter sous la forme de copolymères, par exemple d'acrylates et/ou de méthacrylates, greffés par des groupements azurants optiques comme décrits dans la demande  
20 FR 99 10942.

Ils peuvent être utilisés tels quels ou introduits dans le film sous forme de particules et/ou de fibres recouvertes dudit azurant, telles que celles décrites ci-après.

En particulier, on peut utiliser les fibres recouvertes d'azurant optique telles que commercialisées par la société LCW sous la référence commerciale Fiberlon 54 ZO3,  
25 ayant une longueur d'environ 0,4 mm et un titre de 0,5 deniers.

#### **MATERIAU A EFFET RELIEF :**

Comme précisé précédemment, cet effet relief peut ou non être associé à un effet optique. Un matériau de ce type est généralement présent en quantité suffisante pour conférer un effet relief perceptible au toucher voire à l'œil nu. Il peut notamment s'agir  
30 d'un effet rugueux, granité et/ou martelé.

Matériau conférant un aspect rugueux

Ainsi, l'article selon l'invention est particulièrement avantageux pour la fixation de particules ou fibres solides au niveau de son film conférant ainsi un maquillage original en relief. De plus, les particules de forme sensiblement sphérique ou ovoïdale  
5 peuvent conférer un toucher doux au maquillage.

Avantageusement, les particules solides ont une forme sensiblement sphérique, pour permettre leur bonne répartition lors de leur application sur la première couche.

Les particules solides utilisées selon l'invention peuvent avoir une taille moyenne allant de 2,5  $\mu\text{m}$  à 5 mm, et mieux de 50  $\mu\text{m}$  à 2 mm. Plus les particules sont de  
10 petites tailles, plus la tenue des particules est satisfaisante. L'emploi de particules est également compatible avec la réalisation de motifs.

Les particules solides peuvent être en tout matériau satisfaisant les propriétés de densités définies précédemment. Par exemple, les particules solides peuvent être en un matériau choisi parmi le verre, l'oxyde de zirconium, le carbure de tungstène, les plastiques  
15 comme les polyuréthanes, les polyamides, le polytétrafluoroéthylène, le polypropylène, les métaux comme l'acier, le cuivre, le laiton, le chrome, le bois, le marbre, l'onyx, le jade, la nacre naturelle, les pierres précieuses (diamant, émeraude, rubis, saphir), l'améthyste, l'aigue-marine. On utilise de préférence des billes de verres telles que celles vendues sous la dénomination "SILIBEADS<sup>®</sup>" par la société SIGMUND LINDNER ; ces billes ont ne  
20 outre pour avantage de conférer également un effet brillant et un scintillement au maquillage.

Les particules solides, déformables ou non, peuvent être pleines ou creuses, incolores ou colorées, enrobées ou non.

25 En ce qui concerne les fibres utilisables selon l'invention, il peut s'agir de fibres d'origine synthétique ou naturelle, minérale ou organique.

Par « fibre », il faut comprendre un objet de longueur L et de diamètre D tel que L soit très supérieur à D, D étant le diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la section de la fibre. En particulier, le rapport L/D (ou facteur de forme) est choisi dans la gamme  
30 allant de 3,5 à 2500, de préférence de 5 à 500, et mieux de 5 à 150.

Il peut notamment s'agir de fibres utilisées dans la fabrication des textiles et notamment des fibres de soie, de coton, de laine, de lin, des fibres de cellulose, notamment

extraite du bois, des légumes ou des algues, de rayonne, de polyamide (Nylon<sup>®</sup>), de viscose, d'acétate notamment d'acétate de rayonne, de poly-(p-phénylène-téréphtalamide) (ou d'aramide) notamment de Kevlar<sup>®</sup>, de polymère acrylique notamment de polyméthacrylate de méthyle ou de poly 2-hydroxyéthyl méthacrylate, de polyoléfine et  
5 notamment de polyéthylène ou de polypropylène, de verre, de silice, de carbone notamment sous forme graphite, de polytétrafluoroéthylène (comme le Téflon<sup>®</sup>), de collagène insoluble, de polyesters, de polychlorure de vinyle ou de vinylidène, d'alcool polyvinylique, de polyacrylonitrile, de chitosane, de polyuréthane, de polyéthylène phtalate, des fibres formées d'un mélange de polymères tels que ceux mentionnés ci-avant,  
10 comme des fibres de polyamide/polyester.

Plus particulièrement, les fibres sont des fibres de polyamide (Nylon<sup>®</sup>).

En particulier, on peut utiliser les fibres de polyamide commercialisées par les Etablissement P. Bonte sous le nom de « Polyamide 0.9 Dtex 3mm », ayant un diamètre moyen de 6 µm, un titre d'environ 0.9 dtex et une longueur allant de 0,3 mm à 5 mm. On  
15 peut aussi utiliser les fibres de celluloses (ou de rayonne) ayant un diamètre moyen de 50 µm et une longueur allant de 0,5 mm à 6 mm comme celles vendues sous le nom de « Natural rayon flock fiber RC1BE –N003 –M04 » par la société Claremont Flock. On peut également utiliser des fibres de polyéthylène comme celles vendues sous le nom de « Shurt Stuff 13 099 F » par la société Mini Fibers.

20

#### Matériau conférant un aspect crépi

L'article souple conforme à l'invention est également approprié au conditionnement d'un matériau capable de conférer un aspect granité ou de "crépi" en surface de l'article.

25

Ce matériau à effet granité peut être des fragments de film de polymère, coloré ou non, présentant deux faces sensiblement planes, ayant une épaisseur allant de 40 à 200 µm et dont la plus grande dimension va de 0,1 à 4 mm, les fragments étant insolubles dans le milieu de la composition destinée à former le film organique.

30

Lorsque la composition destinée à former le film est appliquée sur la couche adhésive ou sur un support, les fragments de films se répartissent facilement dans la couche déposée et se disposent de manière aléatoire dans son épaisseur. La réticulation et/ou le séchage de cette composition procure alors un film présentant des parties plus

épaisses que l'épaisseur moyenne du film, réparties de façon aléatoire à la surface du film. La surface du film présente alors un relief discontinu, résistant aux frottements. On obtient ainsi un maquillage en relief original, aussi bien au toucher qu'à la vue, présentant une bonne adhérence sur le support maquillé et une bonne tenue.

5 Le fragment de film de polymère coloré peut être obtenu à partir de polymères radicalaires, et notamment de polymères vinyliques tels que les polymères acryliques ou les polymères à base d'acétate de polyvinyle, les copolymères styrène-acrylique, vinyle/versatate, vinyle/éthylène, les terpolymères vinyle/versatate/acrylate ou  
10 tels fragments sont en particulier décrits dans la demande EP 1 036 554.

Avantageusement, l'épaisseur du fragment de film peut aller d'environ 70  $\mu\text{m}$  à environ 130  $\mu\text{m}$ , et mieux d'environ 90  $\mu\text{m}$  à environ 110  $\mu\text{m}$ .

Des fragments de film coloré utilisés selon l'invention sont notamment commercialisés sous la dénomination MONOCOLOR par la société QUADRA  
15 INDUSTRIES.

#### Matériau conférant un aspect martelé

Les inventeurs ont également constaté qu'il était possible de conditionner dans le film de l'article selon l'invention un matériau comprenant un mélange silice pyrogéné,  
20 pigment métallique et composé organopolysiloxane pour lui conférer un aspect martelé.

Un tel mélange est notamment décrit dans la demande de brevet EP 1 040 813.

- L'organopolysiloxane peut être choisi parmi les polydiméthylsiloxanes, les polyméthyléthylsiloxanes, les copolymères de diméthylsiloxane et de méthylvinylsiloxane,  
25 les copolymères de diméthylsiloxane et jusqu'à 50 moles pourcent de phénylméthylsiloxane.

Comme organopolysiloxane, on peut en particulier utiliser ceux vendus en solution dans du xylène sous la dénomination "Dow Corning 61 additive" par la Société Dow Corning, ou bien encore ceux commercialisés sous la dénomination "Rhodorsil SIL  
30 AID 16" par la Société Rhône-Poulenc.

L'organopolysiloxane peut être présent dans le film organique en une teneur efficace pour obtenir l'effet martelé (formation de cratère) et notamment en une teneur

allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total dudit film, de préférence de 0,1 % à 5 % en poids.

5 - Comme pigment métallique, on peut utiliser les poudres d'aluminium vendues sous les dénominations "STAPA Non leafing grade", "STAPA Metallic", "METALURE L55350" par la Société ECKART, "Aluminium Super 800" par la Société WOLSTENHOLME International, "SILVET ET 1630" par la Société SILBERLINE ; les poudres de bronze vendues sous les dénominations "STAPA Golden Bronze" par la Société ECKART, "Pastel Standard" par la Société WOLSTENHOLME International.

10 De préférence, l'organopolysiloxane et le pigment métallique peuvent être présents dans le film organique en un rapport pondéral organopolysiloxane/pigment métallique allant de 0,1/100 à 5/100, et mieux de 0,5/100 à 1,5/100. On obtient dans ce rapport pondéral un film présentant un bon effet martelé.

15 - La silice pyrogénée présente dans le film organique peut se présenter sous forme de silice pyrogénée hydrophile ou de silice pyrogénée hydrophobe. On utilise de préférence la silice pyrogénée hydrophile.

Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par hydrolyse à haute température d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxhydrique, produisant une silice finement divisée. De telles silices hydrophiles sont par exemple commercialisées sous les dénominations "AEROSIL 130<sup>®</sup>", "AEROSIL 200<sup>®</sup>", "AEROSIL 255<sup>®</sup>", "AEROSIL 300<sup>®</sup>", "AEROSIL 380<sup>®</sup>" par la Société Degussa, "CAB-O-SIL HS-5<sup>®</sup>", "CAB-O-SIL EH-5<sup>®</sup>", "CAB-O-SIL LM-130<sup>®</sup>", "CAB-O-SIL MS-55<sup>®</sup>", "CAB-O-SIL M-5<sup>®</sup>" par la Société Cabot.

25

#### **MATERIAU A EFFET OLFACTIF**

Avantageusement, les articles selon l'invention peuvent également être doté de propriétés olfactives par incorporation notamment dans leur film organique, d'au moins un matériau odorant ou encore substance parfumante.

30 La substance parfumante peut être choisie parmi toute substance odoriférante bien connue de l'homme du métier, et notamment parmi les huiles essentielles et/ou les essences.

Ce matériau olfactif peut, si nécessaire, être introduit via un solvant-plastifiant.

On entend par « solvant-plastifiant » un composé qui solubilise au moins partiellement le matériau olfactif et qui est susceptible de s'évaporer lentement.

Le solvant-plastifiant peut être choisi parmi des glycols tels que le dipropylène glycol, l'éthyldiglycol, le n-propylglycol, le n-butylglycol, le méthyldiglycol, le n-butylidiglycol, des alcools tels que le cyclohexanol, l'éthyl-2 butanol, le méthoxy-3 butanol, l'éthyl-2 hexanol, le phénoxyéthanol, des esters, tels que le monoacétate de glycol, l'acétate d'éthylglycol, l'acétate de n-butylglycol, l'acétate d'éthyldiglycol, l'acétate de n-butylidiglycol, l'abiétate de méthyle, le myristate d'isopropyle, le diacétate de propylène glycol, l'acétate d'éther méthylique du propylène glycol, des éthers de glycols  
10 tels que l'éther méthylique du dipropylène glycol, l'éther butylique du dipropylène glycol, seuls ou en mélange.

#### **ARTICLE SELON L'INVENTION**

15 L'article selon l'invention peut se caractériser par un extrait sec élevé. En effet il peut posséder à l'état sec, une quantité de matière sèche supérieure à 80%, et en particulier supérieure à 85 % et en particulier supérieure à 90 % en poids par rapport à son poids total. Autrement dit la quantité de solvant volatil est inférieure à 20 %, en particulier inférieure à 15 % et plus particulièrement inférieure à 10 % en poids par rapport au poids  
20 total de l'article.

Toutefois, selon un autre mode de réalisation privilégié, l'article selon l'invention peut avantageusement se présenter sous une forme partiellement sèche. Dans ce cas particulier, l'article est avantageusement conditionné dans un réservoir comme par exemple une poche, souple ou non, suffisamment étanche pour lui préserver cet aspect  
25 partiellement sec. Ce n'est qu'au moment de son utilisation et par conséquent lors de sa mise en contact avec l'air, que l'article sèche progressivement pour acquérir la teneur en matière sèche précisée précédemment.

Dans un produit selon l'invention, l'article selon l'invention possède avantageusement une teneur en matière sèche inférieure à 80 %, en particulier inférieure à  
30 75 %, notamment inférieure à 70 % par rapport à son poids total. Ledit article peut par ailleurs posséder une teneur en matière sèche supérieure à 60 %, notamment supérieure à 65 % en poids par rapport à son poids total.

Un tel article, lorsqu'il est extrait du conditionnement du produit selon l'invention, acquiert, par exposition à l'air ambiant, un état sec tel que défini ci-dessus dans un délai de 24 heures.

De préférence, la quantité de matière sèche, communément appelée « extrait sec » des films 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 lesdits films qui possèdent une pression de vapeur élevée, s'évaporent sous l'effet de ce rayonnement. La mesure de la perte de poids de l'échantillon permet de déterminer « l'extrait sec » du film. 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.

On dépose environ 10 g de l'échantillon sur une coupelle métallique. Celle-ci, après introduction dans le dessiccateur, est soumise à une consigne de température de 120° C pendant une heure. La masse humide de l'échantillon, correspondant à la masse initiale et la masse sèche de l'échantillon, correspondant à la masse après exposition au rayonnement, sont mesurées au moyen d'une balance de précision.

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

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

20

#### Reprise à l'eau

L'article selon l'invention est caractérisé à l'état sec par une reprise à l'eau portée à 25 °C inférieure ou égale à 20 %, notamment inférieure ou égale à 16 %, et en particulier inférieure à 10 %.

25

Selon la présente demande, on entend par "reprise à l'eau du film", le pourcentage d'eau absorbé par l'article après 60 minutes d'immersion dans l'eau, à 25 °C (température ambiante). La reprise à l'eau est mesurée pour des morceaux d'environ 1 cm<sup>2</sup> découpés dans l'article sec sont pesés (mesure de la masse M1) puis immergés dans l'eau pendant 60 minutes ; après immersion, le morceau d'article est essuyé pour éliminer l'excédent d'eau en surface puis pesé (mesure de la masse M2). La différence M2 – M1 correspond à la quantité d'eau absorbée par l'article.

30

La reprise à l'eau est égale à  $[(M2 - M1) / M1] \times 100$  et est exprimée en pourcentage de poids par rapport au poids de l'article.

#### Module de conservation E'

5 Par ailleurs, l'article selon l'invention est avantageusement un film ayant un module de conservation E' supérieur ou égal à 1 MPa, notamment allant de 1 MPa à 5000 MPa, en particulier supérieur ou égal à 5 MPa, notamment allant de 5 à 1000 MPa, et plus particulièrement supérieur ou égal à 10 MPa par exemple allant de 10 à 500 MPa à une température de 30 °C et une fréquence de 0,1 Hz.

10 La mesure du module de conservation est effectuée par DMTA (Dynamical and Mechanical Temperature Analysis ou Analyse dynamique et mécanique en température).

On effectue des essais de viscoélasticimétrie avec un appareil DMTA de Polymer TA Instruments (modèle DMA2980), sur un échantillon d'article. On découpe  
15 (par exemple à l'emporte-pièce) les éprouvettes. Celles-ci ont typiquement une épaisseur d'environ 150 µm, une largeur de 5 à 10 mm et une longueur utile d'environ 10 à 15 mm.

Les mesures sont effectuées à une température constante de 30°C.

L'échantillon est sollicité en traction et en petites déformations (on lui impose par exemple un déplacement sinusoïdal de  $\pm 8 \mu\text{m}$ ) lors d'un balayage en fréquence, la  
20 fréquence allant de 0,1 à 20 Hz. On travaille ainsi dans le domaine linéaire, sous de faibles niveaux de déformation.

Ces mesures permettent de déterminer le module complexe  $E^* = E' + iE''$  du film de composition testé, E' étant le module de conservation et E'' le module dit de perte.

#### Déformation et/ou Energie à la rupture

25 Avantageusement, les articles selon l'invention, possèdent à l'état sec une déformation à la rupture  $\epsilon_r$  supérieure ou égale à 5 %, notamment allant de 5 à 500 %, de préférence supérieure ou égale à 15 %, notamment allant de 15 à 400 % et/ou une énergie à rupture par unité de volume  $W_r$  supérieure ou égale à 0,2 J/cm<sup>3</sup>, notamment allant de 0,2  
30 100 J/cm<sup>3</sup>, de préférence supérieure à 1 J/cm<sup>3</sup>, notamment allant de 1 à 50 J/cm<sup>3</sup>.

La déformation à la rupture et l'énergie à rupture par unité de volume sont déterminées par des essais de traction effectués sur un article d'environ 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Pour effectuer ces essais, l'article est découpé en éprouvettes haltères de longueur utile  $33 \pm 1$  mm et de largeur utile 6 mm. La section (S) de l'éprouvette est alors définie comme :  $S = \text{largeur} \times \text{épaisseur}$  ( $\text{cm}^2$ ) ; cette section sera utilisée pour le calcul de la contrainte.

Les essais sont réalisés, par exemple, sur un appareil de traction commercialisé sous l'appellation Lloyd<sup>®</sup> LR5K. Les mesures sont réalisées à température ambiante (20 °C).

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de déplacement de 33 mm/min, correspondant à une vitesse de 100 % d'allongement par minute.

On impose donc une vitesse de déplacement et on mesure simultanément l'allongement  $\Delta L$  de l'éprouvette et la force F nécessaire pour imposer cet allongement. C'est à partir de ces données  $\Delta L$  et F que l'on détermine les paramètres contraintes  $\sigma$  et déformation  $\varepsilon$ .

Il est ainsi obtenu une courbe contrainte  $\sigma = (F/S)$  en fonction de la déformation  $\varepsilon = (\Delta L/L_0) \times 100$ , l'essai étant conduit jusqu'à rupture de l'éprouvette,  $L_0$  étant la longueur initiale de l'éprouvette.

La déformation à la rupture  $\varepsilon_r$  est la déformation maximale de l'échantillon avant le point de rupture (en %).

L'énergie à rupture par unité de volume  $W_r$  en  $\text{J}/\text{cm}^3$  est définie comme la surface sous cette courbe contrainte/déformation telle que :

$$W_r = \int_0^{\varepsilon_r} \sigma \cdot \varepsilon \cdot d\varepsilon$$

Le film organique de l'article selon l'invention peut être obtenu par réticulation d'une composition réticulable et/ou par évaporation de la phase solvant organique ou aqueuse d'une solution ou dispersion d'au moins un polymère filmogène.

### **FILM RETICULE**

Au sens de la présente invention, un film qualifié de réticulé peut être totalement ou partiellement réticulé. Dans le cas d'une réticulation partielle, celle-ci est  
5 bien entendu suffisante pour former le film attendu.

Bien entendu, les composés mis en présence sont choisis, notamment selon la nature des fonctions qu'ils possèdent respectivement, pour être capable d'interagir dans les conditions de la réaction de réticulation considérée.

Cette réticulation peut ainsi être réalisée par voie thermique, photochimique  
10 et/ou chimique, en présence ou non d'un catalyseur. La réalisation de cette réticulation relève des compétences de l'homme de l'art.

- Selon une première variante, la réaction de réticulation s'apparente à une réaction de polyaddition ou polycondensation réalisée en présence ou en absence de  
15 catalyseur.

Selon cette première variante, le film organique peut notamment dériver de la réticulation d'un système réactif formé par :

- au moins un premier composé (A) comprenant au moins deux fonctions (X), et
- 20 - au moins un deuxième composé (B) comprenant au moins deux fonctions (Y), réactives vis-à-vis des fonctions X.

Avantageusement, le système réactif possède une fonctionnalité moyenne (nombre total des fonctions X et Y/nombre total des molécules de composés (A) et (B)) supérieure à 2 de manière à procurer un réseau tridimensionnel.

25 Plus particulièrement, pour l'obtention d'un effet de réticulation satisfaisant, la fonctionnalité moyenne du système réactif peut être au moins égale à 2,2 et plus particulièrement varier de 2,5 à 100.

Les composés (A) et (B) peuvent être d'origine organique et notamment de type monomère, oligomère, polymère et/ou copolymère ou de nature inorganique à l'image  
30 par exemple d'une particule minérale, en quel cas ils possèdent en surface les deux fonctions (X) ou (Y) requises.

Les fonctions X et Y réactives les unes vis-à-vis des autres sont choisies parmi des fonctions dites réactives et des fonctions comportant au moins un hydrogène labile.

Plus précisément, les fonctions réactives sont choisies parmi les fonctions isocyanates, époxydes et les doubles liaisons éthyléniques et les fonctions à hydrogène(s) labile(s) sont du type carboxylique, alcool notamment phénolique, amine primaire ou secondaire, amide, aminoalcool et/ou thiol.

Selon cette variante, les composés (A) et (B) mis en présence, possèdent respectivement au moins deux fonctions dites réactives de type époxyde et/ ou isocyanate et au moins deux fonctions à hydrogène(s) labile(s) notamment de type amine ou aminoalcool et peuvent notamment être choisis parmi les composés cités précédemment.

Par exemple, X peut être une fonction époxyde et/ou isocyanate et Y peut être choisi parmi une fonction acide carboxylique et/ou une fonction anhydride et/ou une fonction amine et/ou une fonction thiol et/ou une fonction hydroxyle, en particulier phénolique.

Dans cette variante de l'invention, la réticulation peut être réalisée en mettant en présence des composés (A) et/ou (B) possédant des fonctions (X) et/ou (Y) sous une forme bloquée et susceptible d'être débloquée préalablement ou dans les conditions réactionnelles retenues pour la réticulation. Cette alternative est bien connue de l'homme de l'art et ne sera pas décrite en détail.

#### Les composés à fonctions isocyanates :

Les composés comportant au moins deux fonctions isocyanate libres sont connus dans la technique. Il peut s'agir de polyisocyanates, y compris des diisocyanates ou triisocyanates, pouvant avoir une masse moléculaire inférieure à 500 000, voire inférieure à 10 000. Ces polyisocyanates sont généralement obtenus par polyaddition, polycondensation et/ou greffage, portant au moins deux fonctions isocyanates, soit aux extrémités de chaîne soit sur des groupes latéraux.

Les polyisocyanates peuvent être linéaires, ramifiés, aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques.

Comme polyisocyanate, on peut en particulier utiliser le DESMODUR<sup>®</sup> N de la société BAYER, le TOLONATE<sup>®</sup> HDB-LV de la société RHODIA.

Les composés à fonctions époxydes :

Les composés comportant au moins deux fonctions époxydes sont également connus de l'état de la technique. Ils peuvent être de toute nature chimique. Il peut s'agir de diépoxydes ou de polyépoxydes de faibles masses (inférieures ou égales à 5000), ou bien  
5 d'oligomères ou de polymères de toute nature chimique, obtenus par polyaddition, polycondensation et/ou greffage, portant au moins deux fonctions époxydes libres, soit aux extrémités de chaînes, soit en groupes latéraux.

Des polymères à fonctions époxy sont commercialisés sous les dénominations CYRACURE<sup>®</sup> UVR-6110, CYRACURE<sup>®</sup> UVR-6105, CYRACURE<sup>®</sup>  
10 ERL-4221E, CYRACURE<sup>®</sup> ERL-4206, CYRACURE<sup>®</sup> UVR 6128, CYRACURE<sup>®</sup> UVR 6216 par la société UNION CARBIDE, DER<sup>®</sup> 439 par la société DOW CHEMICAL, les EPIKATES<sup>®</sup> 828,1001,1004,1007 de la société SHELL, l'ARALDITE<sup>®</sup> ECN1299 de la société CIBA-GEIGY, les EPOXYNOVOLACS<sup>®</sup> de la société DOW CHEMICAL.

15

Les composés à doubles liaisons éthyléniques :

Les composés portant des doubles liaisons éthyléniques peuvent être de toute nature chimique. Ils peuvent notamment être choisis parmi :

20 a) les polyesters à groupes (méth)acrylate latéraux et/ou terminaux :

De tels polyesters sont commercialisés par exemple par la société UCB sous les dénominations EBECRYL<sup>®</sup> (EBECRYL<sup>®</sup> 450 : masse molaire 1600, en moyenne 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 652 : masse molaire 1500, en moyenne 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 800 : masse molaire 780, en moyenne 4  
25 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 810 : masse molaire 1000, en moyenne 4 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 50 000 : masse molaire 1500, en moyenne 6 fonctions acrylate par molécule).

30 b) les polyuréthanes et/ou polyurées à groupes (méth)acrylate notamment obtenus par polycondensation :

De tels polyuréthanes/polyurées à groupes acrylates sont commercialisés par exemple sous la dénomination SR 368 (tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate-triacrylate) ou

CRAYNOR<sup>®</sup> 435 par la société CRAY VALLEY, ou sous la dénomination EBECRYL<sup>®</sup> par la société UCB (EBECRYL<sup>®</sup> 210 : masse molaire 1500, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 230 : masse molaire 5000, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 270 : masse molaire 1500, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 8402 : masse molaire 1000, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 8804 : masse molaire 1300, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 220 : masse molaire 1000, 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 2220 : masse molaire 1200, 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 1290 : masse molaire 1000, 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL<sup>®</sup> 800 : masse molaire 800, 6 fonctions acrylate par molécule).

10 On peut également citer les polyuréthanes aliphatiques diacrylate hydrosolubles commercialisés sous les dénominations EBECRYL<sup>®</sup> 2000, EBECRYL<sup>®</sup> 2001 et EBECRYL<sup>®</sup> 2002, et les polyuréthanes diacrylate en dispersion aqueuse commercialisés sous les dénominations commerciales IRR<sup>®</sup> 390, IRR<sup>®</sup> 400, IRR<sup>®</sup> 422 IRR<sup>®</sup> 424 par la société UCB.

15

c) les polyéthers à groupes (méth)acrylate obtenus par estérification, par l'acide (méth)acrylique, des groupes hydroxyle terminaux d'homopolymères ou de copolymères d'alkylèneglycols en C<sub>1-4</sub>, tels que le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol, les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ayant de  
20 préférence une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 10 000, le triméthylolpropane polyéthoxylé ou polypropoxylé.

Des polyoxyéthylènes-di(méth)acrylate de masse molaire appropriée sont commercialisés par exemple sous les dénominations SR 259, SR 344, SR 610, SR 210, SR 603 et SR 252 par la société CRAY VALLEY ou sous la dénomination EBECRYL<sup>®</sup> 11 par  
25 UCB. Des triacrylates de triméthylolpropane polyéthoxylé sont commercialisés par exemple sous les dénominations SR 454, SR 498, SR 502, SR 9035, SR 415 par la société CRAY VALLEY ou sous la dénomination EBECRYL<sup>®</sup> 160 par la société UCB. Des triacrylates de triméthylolpropane polypropoxylé sont commercialisés par exemple sous les dénominations SR 492 et SR 501 par la société CRAY VALLEY.

30

d) les époxyacrylates obtenus par réaction entre :

De tels polymères sont commercialisés par exemple sous les dénominations SR 349, SR 601, CD 541, SR 602, SR 9036, SR 348, CD 540, SR 480, CD 9038 par le société CRAY VALLEY, sous les dénominations EBECRYL<sup>®</sup> 600 et EBECRYL<sup>®</sup> 609,  
5 EBECRYL<sup>®</sup> 150, EBECRYL<sup>®</sup> 860, EBECRYL<sup>®</sup> 3702 par la société UCB et sous les dénominations PHOTOMER<sup>®</sup> 3005 et PHOTOMER<sup>®</sup> 3082 par la société HENKEL.

e) les poly(méth)acrylates d'(alkyle en C<sub>1-50</sub>) comportant au moins deux fonctions à double liaison éthylénique portées par les chaînes hydrocarbonées latérales  
10 et/ou terminales.

De tels copolymères sont commercialisés par exemple sous les dénominations IRR<sup>®</sup> 375, OTA<sup>®</sup> 480 et EBECRYL<sup>®</sup> 2047 par la société UCB.

f) les polyorganosiloxanes à groupes (méth)acrylate ou  
15 (méth)acrylamide.

Des polydiméthylsiloxanes  $\alpha,\omega$ -diacrylate sont disponibles à la société SHIN-ETSU sous les références X-22-164 B et X-22-164C.

g) les dendrimères et polymères hyperramifiés portant des groupes  
20 terminaux (méth)acrylate ou (méth)acrylamide notamment obtenus respectivement par estérification ou amidification de dendrimères et de polymères hyperramifiés à fonctions terminales hydroxyle ou amino, par de l'acide (méth)acrylique.

Les dendrimères (du grec *dendron* = arbre) sont des molécules polymères "arborescentes", c'est-à-dire très ramifiées inventées par D. A. Tomalia et son équipe au  
25 début des années 90 (Donald A. Tomalia *et al.*, *Angewandte Chemie, Int. Engl. Ed.*, vol. 29, n° 2, pages 138 - 175). Il s'agit de structures construites autour d'un motif central généralement polyvalent. Autour de ce motif central, sont enchaînés, selon une structure parfaitement déterminée, des motifs ramifiés d'allongement de chaîne donnant ainsi naissance à des macromolécules symétriques, monodispersées ayant une structure chimique  
30 et stéréochimique bien définie. Des dendrimères de type polyamidoamine sont commercialisés par exemple sous la dénomination STARBUST<sup>®</sup> par la société DENDRITECH.

Les polymères hyperramifiés sont des polycondensats, généralement de type polyester, polyamide ou polyéthylèneamine, obtenus à partir de monomères multifonctionnels, qui ont une structure arborescente similaire à celle des dendrimères mais beaucoup moins régulière que celle-ci (voir par exemple WO-A-93/17060 et  
5 WO 96/12754).

La société PERSTORP commercialise sous la dénomination BOLTORN<sup>®</sup> des polyesters hyperramifiés. On trouvera sous la dénomination COMBURST<sup>®</sup> de la société DENDRITECH des polyéthylèneamines hyperramifiées. Des poly(esteramide) hyperramifiés à extrémités hydroxyle sont commercialisés par la société DSM sous la  
10 dénomination HYBRANE<sup>®</sup>.

Ces dendrimères et polymères hyperramifiés estérifiés ou amidifiés par l'acide acrylique et/ou méthacrylique se distinguent des polymères décrits sous les points a) à h) ci-dessus par le très grand nombre de doubles liaisons éthyléniques présentes.

Cette fonctionnalité élevée, le plus souvent supérieure à 5, les rend  
15 particulièrement utiles en leur permettant de jouer un rôle de "nœud de réticulation", c'est-à-dire de site de réticulation multiple.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, on utilisera par conséquent ces polymères dendritiques et hyperramifiés en association avec un ou plusieurs des polymères et/ou oligomères a) à h) ci-dessus.

20

#### Composés portant au moins deux fonctions à hydrogène(s) labile(s)

Les composés portant au moins deux fonctions à hydrogène labile utilisables dans la présente invention sont également connus. Il peut s'agir de composés organiques de faible masse moléculaire ou bien d'oligomères ou de polymères synthétiques, obtenus par  
25 polyaddition, polycondensation et/ou greffage, ou de polymères naturels modifiés chimiquement.

Selon la présente invention, les fonctions à hydrogène labile sont choisies de préférence parmi les fonctions amine primaire (-NH<sub>2</sub>), amine secondaire (>NH), hydroxyle (-OH), acide carboxylique (-COOH) ou thiol (-SH).

30 - Lorsque la fonction à hydrogène labile est une fonction hydroxyle, on peut citer comme familles de composés, les diols aliphatiques et polyols.

- Lorsque la fonction à hydrogène labile est une fonction amine ( $\text{NH}_2$ ), il peut s'agir d'une diamine, une polyamine, un aminoalcool, un oligomère, ou un polymère à groupes amines.

Des exemples particuliers de composés porteur de fonctions à hydrogènes labiles sont : les alkylèneglycols en  $\text{C}_{1-4}$ , le glycérol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, les poly(alkylène en  $\text{C}_{1-4}$ )glycols tels que le polyéthylèneglycol ou polypropylèneglycol ou des copolymères de ceux-ci, le produit de condensation de propylèneglycol et de triméthylolpropane, l'huile de ricin, le phytantriol, les sucres et carbohydrates tels que le saccharose ou la cellulose, l'éthylènediamine, le 1,3-diaminopropane, la lysine, l'amino-2-méthyl-2-propanol-1, les poly(alkylèneoxy)diamines telles que les produits JEFFAMINE<sup>®</sup> commercialisés par la société TEXACO, la nitrocellulose, les esters de cellulose, notamment ceux ayant un degré de substitution inférieur à 3, tels que l'acétobutyrate de cellulose et l'acétopropionate de cellulose, les éthers de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose ou l'éthylcellulose, les résines polyesters, silicones, perfluoropolyéthers, alkydes et polycétones à extrémités hydroxylées, le poly(alcool vinylique) et les copolymères à base d'alcool vinylique, les copolymères d'alcool allylique, les copolymères à base de (méth)acrylate d'hydroxyalkyle en  $\text{C}_{2-10}$ , comme le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ou de 2-hydroxypropyle, vendus notamment sous la dénomination JONCRYL<sup>®</sup> SCX 910 par la société JOHNSON POLYMER ou sous la dénomination CRODOPLAST<sup>®</sup> AC 5725 par la société CRODA, les copolymères à base de vinylamine ou d'allylamine, les silicones et les perfluoroéthers à extrémités amine primaire ou secondaire, les dendrimères ou polymères hyperramifiés à extrémités hydroxyle ou amine primaire tels que les polyesters hyperramifiés à extrémités hydroxyle commercialisés par la société PERSTORP sous les dénominations BOLTORN<sup>®</sup> H40 TMP CORE et HBP POLYOL<sup>®</sup> 3G (décrits dans les demandes internationales WO 93/17060 et WO 96/12754), ou encore les dendrimères de type polyamido-amines à extrémités amine primaire décrits dans l'article de Tomalia, *Angewandte Chemie, Int. Engl. Ed.*, vol. 29, n° 2, pages 138 – 175.

30

- Selon une seconde variante de l'invention la réticulation est réalisée par voie photochimique et met en œuvre au moins deux types de composés notamment (A) et

(B) possédant respectivement au moins une double liaison insaturée en présence d'un photoamorceur.

Selon cette variante, A et B sont choisis de manière à former un système réactif dont la valence moyenne est supérieure à 2. On appelle valence d'un composé le nombre de liaisons covalentes qu'il peut établir avec les composés qui lui sont associés. On définit la valence moyenne comme étant égale au rapport de la somme des valences de tous les composés A et B divisé par le nombre total de composé A et B

$$V_m = \frac{\sum n_i v_i}{\sum n_i}$$

Selon cette variante de l'invention, les composés A ou B peuvent être un composé comportant une fonction de type doubles liaisons insaturées et notamment tels que définis précédemment, et/ou un monomère à insaturation éthylénique.

Un groupe particulier de photoamorceurs avantageux selon l'invention est celui des photoamorceurs copolymérisables. Il s'agit de molécules comportant à la fois un groupe photoamorceur capable d'une scission radicalaire photoinduite et au moins une double liaison éthylénique.

Pour obtenir des propriétés de tenue satisfaisantes, on utilisera généralement une quantité totale de photoamorceur(s) au moins égale à 0,1 % en poids et au plus égale à 10 % en poids, et de préférence comprise entre 0,2 % et 5 % en poids, rapportée au poids total de *composés* comportant des doubles liaisons éthyléniques.

Dans cette variante, la réticulation peut être effectuée en présence d'un co-filmogène comme par exemple de la nitrocellulose ou des esters de cellulose.

### **PARTICULES DE POLYMERES FILMOGENES**

Selon une seconde variante de l'invention, l'article comprend au moins un film polymérique obtenu par évaporation de la phase solvant, organique ou aqueuse, d'une solution ou dispersion d'au moins un polymère filmogène.

Par « polymère filmogène », on désigne un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film isolable, notamment continu sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Pour préparer un film polymérique selon l'invention, on peut utiliser un seul polymère filmogène ou un mélange de polymères filmogènes. Ce polymère filmogène peut

être choisi dans le groupe constitué par les polymères radicalaires, les polycondensats et les polymères d'origine naturelle.

Polymères filmogènes solubles ou dispersibles dans un solvant organique

5 Selon une première variante de l'invention, ledit film polymérique dérive de l'évaporation de la phase solvant organique d'une solution ou dispersion d'au moins un polymère filmogène. Dans ce mode de réalisation, le polymère filmogène organique est au moins un polymère choisi parmi le groupe comprenant : les polymères filmogènes solubles ou dispersibles dans au moins une classe de solvant organique tel que par exemple les  
10 cétones, les alcools, les glycols et éthers de propylène glycols, les esters à chaînes courtes, les alcanes et leurs mélanges aqueux ou non.

Les polymères correspondants peuvent être de toute nature chimique. En particulier, ils peuvent résulter soit de l'homo- ou co-polymérisation de monomères insaturés, soit de polycondensation, soit de la modification de polymères naturels, en  
15 particulier des polysaccharides. Les masses moléculaires moyennes en poids (Mp) de ces polymères peuvent varier de 3 000 à 1 000 000, notamment de 5 000 à 800 000, et en particulier de 10 000 à 500 000.

Parmi les polymères solubles ou dispersibles dans les solvants organiques, les polymères suivants conviennent tout particulièrement :

20 a) les homo- et co-polymères esters et/ou amides d'acides (méth)acryliques, en particulier les polymères résultant de la polymérisation ou copolymérisation des acrylates et/ou méthacrylates de méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, tertibutyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, éthyl 2-hexyle, heptyle, octyle, isobornyle, norbornyle, adamantyle, ou les (méth)acrylamides correspondants. Ces  
25 polymères comporteront de préférence de 0 à 20 % d'un comonomère polaire tel que acide (méth)acrylique, (méth)acrylamide, (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, et le (méth)acrylonitrile. Ils peuvent également résulter de la copolymérisation avec le styrène ou un styrène substitué.

b) Les homo- et co-polymères esters ou amides vinyliques, en particulier  
30 les homo- et co-polymères résultant de la polymérisation de l'acétate de vinyle, propionate de vinyle, versatate de vinyle, avec ou sans présence d'un comonomère polaire tel que les acides crotonique, acide allyloxyacétique, anhydride (ou acide) maléique, anhydride (ou

acide) itaconique, vinyl acétamide et vinyl formamide. De même, ils peuvent résulter de la copolymérisation d'au moins un des monomères cités avec du styrène ou un styrène substitué.

5 c) Les celluloses et dérivés cellulosiques comme les nitrocelluloses et/ou les esters de cellulose tels que les acétates de cellulose, les propionates de cellulose, les butyrates de cellulose, les acétopropionates de cellulose et les acétobutyrates de cellulose.

d) Les polycondensats solubles ou dispersibles dans ces solvants. Ils sont généralement utilisés comme filmogène principal ou bien comme cofilmogène d'une des classes de polymères cités précédemment (a à c), en particulier s'ils sont de faible poids  
10 moléculaire ( $M_p < 20\,000$ ). Ils peuvent être choisis parmi les polymères ou copolymères suivants : les polyuréthanes, les polyuréthanes acryliques, les polyurées, les polyuréthanes de polyurée, les polyuréthanes de polyester, les polyuréthanes de polyéther, les polyesters, les polyester-amides, les polyesters à chaîne grasse, les époxys, et les condensats arylsulfonamide et en particulier tosylamide/formaldéhydes,

15 Parmi ces polycondensats, en particulier si on les utilise comme filmogène ou cofilmogène d'une ou plusieurs nitrocelluloses et/ou d'un ester de cellulose (classe c), on peut plus particulièrement citer :

- les polyesters, en particulier les polyesters à chaîne grasse et plus particulièrement les copolymères de nom CTFA : « copolymère d'anhydride  
20 phtalique/glycérol/décanoate de glycidyle » et « copolymère d'acide adipique/néopentylglycol/anhydride trimellitique »

- les alkydes,
- les condensats tosyl amide/formaldéhyde,
- les polyuréthanes et polyurée-uréthanes
- 25 - les résines acryliques.
- les résines de silicone (non volatiles ou partiellement volatiles)

#### Dispersion aqueuses de particules de polymères ou encore latex filmogènes

Selon une seconde variante de l'invention, ledit film polymérique dérive de  
30 l'évaporation de la phase aqueuse d'une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) filmogène(s). Dans ce cas, le polymère filmogène peut être choisi parmi les dispersions

aqueuses de particules de polymères ou encore latex filmogènes, et dans ce cas la composition selon l'invention comprend au moins une phase aqueuse.

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

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

On peut notamment utiliser, mais sous forme de latex, les polymères (homo- et co-polymères) qui sont cités précédemment comme polymères solubles ou dispersibles en milieu solvant organique, et plus particulièrement les polymères des classes a, b et c.

On peut ainsi citer, parmi les polycondensats, les polyuréthanes anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée polyuréthanes, et leurs mélanges.

On peut également citer les polyesters, les polyesters amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides et les résines époxyesters.

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation de diacides aliphatiques ou aromatiques avec des diols aliphatiques ou aromatiques ou des polyols. Comme diacides aliphatiques, on peut utiliser l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique ou l'acide sébacique. Comme diacides aromatiques, on peut utiliser l'acide téréphtalique ou l'acide isophtalique, ou bien encore un dérivé tel que l'anhydride phtalique. Comme diols aliphatiques, on peut utiliser l'éthylène glycol, le propylène glycol, le diéthylène glycol, le néopentyl glycol, le cyclohexane diméthanol, le 4,4'-(1-méthylpropylidène)bisphénol. Comme polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

Les polymères de type radicalaires peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, acryliques et/ou vinyliques. On utilise de préférence des polymères radicalaires anioniques. Comme monomère porteur de groupement anionique pouvant être utilisé lors de la polymérisation radicalaire, on peut citer l'acide acrylique, l'acide

méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide acrylamido-2 méthyl-2 propane sulfonique.

Les polymères acryliques peuvent résulter de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters et/ou les amides de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique. Comme exemple de monomères de type ester, 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. Comme exemple de monomères de type amide, on peut citer le N-t-butyl acrylamide et le N-t-octyl acrylamide.

Les polymères vinyliques peuvent résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques, le styrène ou le butadiène. Comme 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.

On peut également utiliser des copolymères acryliques/silicones ou encore des copolymères nitrocellulose/acryliques.

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

La dispersion peut également comprendre un polymère associatif de type polyuréthane ou une gomme naturelle, telle que la gomme xanthane.

Comme polymère en dispersion aqueuse, on peut citer les dispersions de polymères acryliques vendues sous les dénominations NEOCRYL XK-90<sup>®</sup>, NEOCRYL A-1070<sup>®</sup>, NEOCRYL A-1090<sup>®</sup>, NEOCRYL BT-62<sup>®</sup>, NEOCRYL A-1079<sup>®</sup>, NEOCRYL A-523<sup>®</sup> par la société ZENECA, DOW LATEX 432<sup>®</sup>, par la société DOW CHEMICAL. On peut également employer des dispersions aqueuses de polyuréthane, et notamment les polyester-polyuréthanes vendues sous les dénominations « AVALURE UR-405<sup>®</sup> », « AVALURE UR-410<sup>®</sup> », « AVALURE UR-425<sup>®</sup> », « SANCURE 2060<sup>®</sup> » par la société GOODRICH et les polyéther-polyuréthanes vendus sous les dénominations « SANCURE 878<sup>®</sup> » par la société GOODRICH, « NEOREZ R-970<sup>®</sup> » par la société AVECIA.

L'ensemble des polymères filmogènes précités peut être associé à au moins un agent auxiliaire de filmification et/ou coalescence.

L'agent auxiliaire de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et être notamment choisi parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence du polymère filmogène.

En particulier, on peut citer, seuls ou en mélange, les plastifiants ou agents de coalescence usuels, tels que:

- les glycols et leurs dérivés tels que le diéthylène glycol éthyléther, le diéthylène glycol méthyléther, le diéthylène glycol butyléther ou encore le diéthylène glycol hexyléther, l'éthylène glycol éthyléther, l'éthylène glycol butyléther, l'éthylène glycol hexyléther;
- les esters de glycol,
- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényléther, le propylène glycol diacétate, le dipropylène glycol butyléther, le tripropylène glycol butyléther, le propylène glycol méthyléther, le dipropylène glycol éthyléther, le tripropylène glycol méthyléther et le diéthylène glycol méthyléther, le propylène glycol butyléther,
- les esters d'acides notamment carboxyliques tels que les citrates, notamment le citrate de triéthyle, le citrate de tributyle, l'acétylcitrate de triéthyle, l'acétylcitrate de tributyle, l'acétylcitrate de triéthyl-2 hexyle ; les phtalates, notamment le phtalate de diéthyle, le phtalate de dibutyle, le phtalate de dioctyle, le phtalate de dipentyle, le phtalate de diméthoxyéthyle ; les phosphates, notamment le phosphate de tricrésyle, le phosphate de tributyle, le phosphate de triphényle, le phosphate de tributoxyéthyle ; les tartrates, notamment le tartrate de dibutyle ; les adipates ; les carbonates ; les sébaçates ; le benzoate de benzyle, l'acétylricinoléate de butyle, l'acétylricinoléate de glycéryle, le glycolate de butyle, le camphre, le triacétate de glycérol, le N-éthyl-o,p-toluènesulfonamide,
- les dérivés oxyéthylénés tels que les huiles oxyéthylénées, notamment les huiles végétales telles que l'huile de ricin; les huiles de silicone,
- leurs mélanges.

Le type et la quantité d'agent plastifiant et/ou de coalescence peuvent être choisis par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales.

Par exemple, la teneur en agent plastifiant et/ou de coalescence peut aller de 0,01 % à 10 % et en particulier de 1 % à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

## 5 MATERIAU ADHESIF

L'article selon l'invention possède une face externe adhésive. Une telle face adhésive est obtenue de façon générale grâce à la présence d'au moins une couche d'au moins un matériau adhésif.

Par « matériau », on entend au sens de la présente invention un polymère ou un système polymérique pouvant comprendre un ou plusieurs polymères de natures  
10 différentes. Ce matériau adhésif peut se présenter sous forme d'une solution de polymère ou d'une dispersion de particules de polymères dans un solvant. Ce matériau adhésif peut en outre contenir un plastifiant comme défini ci-dessus. Ce matériau adhésif doit présenter un certain pouvoir collant défini par ses propriétés viscoélastiques.

15 Les propriétés viscoélastiques d'un matériau sont classiquement définies par deux valeurs caractéristiques qui sont les suivantes :

- le module élastique qui représente le comportement élastique du matériau pour une fréquence donnée et qui est classiquement noté  $G'$ ,
- le module visqueux qui représente le comportement visqueux du matériau  
20 pour une fréquence donnée et qui est classiquement noté  $G''$ .

Ces grandeurs sont notamment définies dans le "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" 3<sup>rd</sup> edition, D. Satas, chap. 9, p. 155 à 157.

Les matériaux adhésifs utilisables selon la présente invention présentent des propriétés viscoélastiques qui sont mesurées à une température de référence de 35 °C et  
25 dans un certain intervalle de fréquences.

Dans le cas de matériaux adhésifs sous forme de solution ou de dispersion de polymère dans un solvant volatil (tel que l'eau, un ester court, un alcool court, de l'acétone ...), on mesure les propriétés viscoélastiques de ce matériau dans des conditions dans lesquelles il présente une teneur en solvant volatil inférieure à 30 %, et en particulier une  
30 teneur en solvant volatil inférieure à 20 %.

On mesure en particulier le module élastique du matériau à trois fréquences différentes :

- à faible fréquence, soit à  $2 \cdot 10^{-2}$  Hz,
- à une fréquence intermédiaire, soit à 0,2 Hz,
- à haute fréquence, soit à 2 Hz,

et le module visqueux à la fréquence de 0,2 Hz.

5 Ces mesures permettent d'évaluer l'évolution du pouvoir collant du matériau adhésif au cours du temps.

Ces propriétés viscoélastiques sont mesurées lors d'essais dynamiques sous sollicitations sinusoïdales de faible amplitude (petites déformations) réalisés à 35 °C sur une plage de fréquence allant de  $2 \cdot 10^{-2}$  à 20 Hz sur un rhéomètre de type "Haake RS50®"  
 10 sous une sollicitation de torsion/cisaillement, par exemple en géométrie cône-plan (par exemple avec un angle du cône de 1°).

Avantageusement, ledit matériau adhésif répond aux conditions suivantes :

- $G'(2 \text{ Hz}, 35 \text{ °C}) \geq 10^3 \text{ Pa}$ , et
- $G'(35 \text{ °C}) \leq 10^8 \text{ Pa}$ , en particulier  $G'(35 \text{ °C}) \leq 10^7 \text{ Pa}$ ,
- 15 -  $G'(2 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}, 35 \text{ °C}) \leq 3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,

dans lesquelles :

- $G'(2 \text{ Hz}, 35 \text{ °C})$  est le module élastique de cisaillement dudit matériau adhésif, mesuré à la fréquence de 2 Hz et à la température de 35 °C,
- $G'(35 \text{ °C})$  est le module élastique de cisaillement dudit matériau  
 20 adhésif, mesuré à la température de 35 °C, pour toute fréquence comprise entre  $2 \cdot 10^{-2}$  et 2 Hz,
- $G'(2 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}, 35 \text{ °C})$  est le module élastique de cisaillement dudit matériau adhésif, mesuré à la fréquence de  $2 \cdot 10^{-2}$  Hz et à la température de 35 °C.

Dans une forme particulière de l'invention, le matériau adhésif répond  
 25 également à la condition suivante :

- $G''/G'(0,2 \text{ Hz}, 35 \text{ °C}) \geq 0,35$ .

dans laquelle :

- $G''(0,2 \text{ Hz}, 35 \text{ °C})$  est le module visqueux de cisaillement dudit matériau adhésif, mesuré à la fréquence de 0,2 Hz et à la température de 35 °C,
- 30 -  $G'(0,2 \text{ Hz}, 35 \text{ °C})$  est le module élastique de cisaillement dudit matériau adhésif, mesuré à la fréquence de 0,2 Hz et à la température de 35 °C.

Dans une forme particulière de l'invention, on a :

-  $G'(2 \text{ Hz}, 35 \text{ °C}) \geq 5 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ , et en particulier,  $G'(2 \text{ Hz}, 35 \text{ °C}) \geq 10^4 \text{ Pa}$ .

Dans une autre forme particulière de l'invention, on a :

-  $G'(2 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}, 35 \text{ °C}) \leq 5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ .

En particulier, les matériaux adhésifs selon l'invention répondent aux quatre

5 conditions suivantes :

-  $G'(2 \text{ Hz}, 35 \text{ °C}) \geq 10^4 \text{ Pa}$ , et

-  $G'(35 \text{ °C}) \leq 10^8 \text{ Pa}$ , en particulier  $G'(35 \text{ °C}) \leq 10^7 \text{ Pa}$ ,

-  $G'(2 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}, 35 \text{ °C}) \leq 5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ , et

-  $G''/G'(0,2 \text{ Hz}, 35 \text{ °C}) \geq 0,35$ .

10 D'une manière générale, l'adhésif est tel que ledit article ne peut être ôté par pelage lorsqu'il est appliqué à la surface d'un ongle synthétique ou naturel après au moins 24 heures de pose.

Plus particulièrement, les matériaux adhésifs selon l'invention peuvent être choisis parmi les adhésifs de type "Pressure Sensitive Adhesives" (adhésifs sensibles à la  
15 pression) par exemple, comme ceux cités dans le "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" 3<sup>rd</sup> édition, D. Satas.

Les matériaux adhésifs selon l'invention sont notamment des polymères choisis parmi les copolymères blocs ou statistiques comprenant au moins un monomère ou une association de monomères dont le polymère résultant à une température de transition  
20 vitreuse inférieure à la température ambiante (25 °C), ces monomères ou associations de monomères pouvant être choisis parmi le butadiène, l'éthylène, le propylène, l'isoprène, l'isobutylène, une silicone, et leurs mélanges. Des exemples de tels matériaux sont les polymères blocs de type styrène-butadiène-styrène, styrène-(éthylène-butylène)-styrène, styrène-isoprène-styrène comme ceux vendus sous les dénominations commerciales  
25 "Kraton<sup>®</sup>" de SHELL CHEMICAL Co. ou de "Vector<sup>®</sup>" d'EXXON.

Les matériaux adhésifs selon l'invention sont en particulier des polymères adhésifs choisis parmi :

- les polyuréthanes,

- les polymères acryliques,

30 - les silicones,

- les gommes butyliques, notamment parmi les polyisobutylènes,

- les polymères éthylène-acétate de vinyle,

- les polyamides éventuellement modifiés par des chaînes grasses,
- les gommes naturelles,
- et leur mélanges.

Il peut en particulier s'agir de copolymères adhésifs dérivant de la copolymérisation de monomères vinyliques avec des entités polymériques comme par exemple ceux décrits dans le brevet US 6 136 296. Sont également susceptibles de convenir à l'invention, les copolymères adhésifs décrits dans le brevet US 5 929 173 possédant un squelette polymérique, de Tg variant de 0°C à 45°C, greffés par des chaînes dérivant de monomères acryliques et/ou méthacryliques et possédant en revanche une Tg variant de 50 °C à 200 °C.

Les matériaux adhésifs sont par exemple choisis parmi les polyisobutylènes présentant une masse molaire relative Mv supérieure ou égale à 10 000 et inférieure ou égale à 150 000. En particulier, cette masse molaire relative est supérieure ou égale à 18 000 et inférieure ou égale à 150 000.

Comme produits commerciaux convenant particulièrement bien à la présente invention, on peut citer les polyisobutylènes de masses molaires relatives Mv respectives 40 000, 55 000 et 85 000 vendus sous les dénominations commerciales respectives "Oppanol B 10<sup>®</sup>", "Oppanol B 12<sup>®</sup>" et "Oppanol B 15<sup>®</sup>" par la société BASF, et leurs mélanges.

Avantageusement, le matériau adhésif et le film présentent une compatibilité grâce à leur nature chimique et leur composition. En effet, dans un mode de réalisation particulier, le solvant de l'adhésif est susceptible de conduire à une augmentation de masse du film mis à son contact, notamment d'au moins 10 % en poids par rapport au poids initial du film. En d'autres termes, cette augmentation se traduit par une reprise en masse du film.

Le matériau adhésif dans l'article conforme à l'invention est généralement sous la forme d'une couche ayant une épaisseur de 1 micron à 100 microns et en particulier de 1 micron à 50 microns, de préférence de 1 micron à 25 microns.

#### **AUTRES ADDITIFS**

L'article peut en outre comprendre notamment au niveau de son film organique, au moins une matière colorante, organique ou inorganique, notamment de type pigments ou nacres classiquement utilisée dans les compositions cosmétiques.

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans une solution aqueuse, destinées à colorer et/ou opacifier le film résultant.

Les pigments peuvent être présents à raison de 0,01 à 15 % en poids, notamment de 0,01 à 10 % en poids, et en particulier de 0,02 à 5 % en poids, par rapport au poids total de l'article. Comme pigments minéraux utilisables dans l'invention, on peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, le violet de manganèse, le bleu outremer et l'hydrate de chrome.

Il peut également s'agir de pigment ayant une structure qui peut être par exemple de type séricite/oxyde de fer brun/dioxyde de titane/silice. Un tel pigment est commercialisé par exemple sous la référence COVERLEAF NS ou JS par la société CHEMICALS AND CATALYSTS et présente un rapport de contraste voisin de 30.

La matière colorante peut encore comporter un pigment ayant une structure qui peut être par exemple de type microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer. Un exemple de pigment présentant cette structure est celui commercialisé par la société MIYOSHI sous la référence PC BALL PC-LL-100 P, ce pigment étant constitué de microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer jaune.

Parmi les pigments organiques utilisables dans l'invention, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium ou encore les dicéto pyrrolopyrrole (DPP) décrits dans les documents EP-A-542669, EP-A-787730, EP-A-787731 et WO-A- 96/08537.

Par « nacres », il faut comprendre des particules colorées de toute forme, irisées ou non, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées et qui présentent un effet de couleur par interférence optique.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert d'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.

On peut également citer, à titre d'exemple de nacres, le mica naturel recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth.

Parmi les nacres disponibles sur le marché, on peut citer les nacres TIMICA, FLAMENCO et DUOCHROME (sur base de mica) commercialisées par la société  
5 ENGELHARD, les nacres TIMIRON commercialisées par la société MERCK, les nacres sur base de mica PRESTIGE commercialisées par la société ECKART et les nacres sur base de mica synthétique SUNSHINE commercialisées par la société SUN CHEMICAL.

Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.

10 A titre illustratif des nacres pouvant être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous le nom de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK  
15 sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de  
20 teinte brune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Copper 340A (Timica) ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386)  
25 (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres roses notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Tan opale G005 (Gemtone) ; les nacres  
30 noires à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433)

(Microna), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

5 L'article selon l'invention peut comprendre également des colorants hydrosolubles ou liposolubles en une teneur allant de 0,01 à 10 % en poids, notamment allant de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids total de l'article. Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5,  
10 le jaune quinoléine Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

Il peut également contenir un ou plusieurs additifs de formulation couramment utilisés en cosmétique et plus spécialement dans le domaine cosmétique et/ou soin des  
15 ongles. Ils peuvent notamment être choisis parmi les vitamines, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les agents alcalinisants ou acidifiants, les agents mouillants, les agents épaississants, les agents dispersants, les anti-mousses, les agents d'étalement, les co-résines, les polymères filmogènes, les plastifiants, les agents de coalescence, les conservateurs, les filtres UV, les actifs, les agents hydratants, les neutralisants, les  
20 stabilisants, les antioxydants et leurs mélanges.

Ainsi, il peut notamment incorporer, à titre d'actifs, des agents durcissants pour matières kératiniques et/ou des actifs pour traiter des affections diverses localisées au niveau de l'ongle, comme par exemple l'onichomycose.

Les quantités de ces différents ingrédients sont celles classiquement utilisées  
25 dans ce domaine et par exemple de 0,01 à 20 % en poids, et notamment de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total de l'article.

L'article conforme à l'invention présente généralement une épaisseur de 1  
micron à 500 microns, notamment de 1 micron à 300 microns et en particulier de 1  
30 micron à 200 microns.

Comme mentionné précédemment, l'article conforme à l'invention est revêtu au moins sur sa face externe adhésive par un support amovible.

Un tel support peut être de toute nature compatible avec le fait que bien qu'il soit en contact avec un matériau adhésif, il peut néanmoins en être séparé.

Le support amovible défini précédemment peut notamment se présenter sous la forme d'une couche protectrice consistant par exemple en un film, en particulier en un film  
5 plastique ou un papier ou une structure textile de type feuille.

Avantageusement, ce support est constitué d'un matériau transparent afin de prévenir toute erreur dans le choix de la couleur. Il peut être constitué d'une ou plusieurs couches pouvant être de nature différente. Par exemple, il peut s'agir d'une feuille de papier revêtue avec l'un des plastiques mentionnés ci-après.

10 Comme film plastique approprié pouvant être par exemple utilisé dans l'article conforme à l'invention, on peut citer des films faits de polyesters, par exemple des téréphtalates de polyéthylène, des téréphtalates de polybutylène ou sébaçates de polyéthylène ou faits de polyéthylène, polypropylène ou polyamides tels que de l'adipate  
15 de polyhexaméthylène, du polycaprolactame ou poly(acide oméga- $\omega$ -undécanoïque amide). En raison de leurs caractéristiques de surface, ces plastiques ne sont bien entendu pas amovibles en tant que tels. Afin de leur conférer cette caractéristique, il est nécessaire de procéder à un traitement de surface à l'aide de substances appropriées telles qu'un traitement par silicones ou, de façon particulièrement avantageuse, par un traitement avec  
20 des sels d'acides gras à longues chaînes tels que par exemple en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>, ces acides étant saturés ou pouvant contenir jusqu'à trois liaisons oléfines, et au moins des métaux divalents, en particulier des sels de métaux lourds de transition de ce type et en particulier des sels de chrome.

La structure textile de type de feuille peut être un tissé ou non tissé.

Selon un mode de réalisation particulier, l'article conforme à l'invention est  
25 revêtu sur ses deux faces avec un support amovible, identique ou différent.

L'article conforme à la présente invention peut se présenter sous diverses formes telles qu'une étoile, un carré, un rond, etc....

30 Comme précisé précédemment, la présente invention couvre également un produit approprié au conditionnement d'un article conforme à la présente invention sous une forme partiellement sèche.

Ce n'est qu'une fois appliqué, que l'article conforme à la présente invention est séché et adopte alors sa structure définitive par mise en contact avec l'air ambiant.

Un article conforme à l'invention peut notamment être obtenu avec un dispositif tel que décrit dans le brevet US 4 903 840.

5 La présente invention concerne également comme indiqué précédemment un procédé de préparation d'un article souple de maquillage et/ou de soin des ongles.

Le matériau adhésif est généralement déposé sous la forme d'une couche de matériau présentant une épaisseur pouvant aller de 0,5 microns à 200 microns, et en particulier de 1 micron à 100 microns.

10 Un article, conforme à l'invention et dont le film organique est obtenu par évaporation de la phase solvant, organique ou aqueuse, d'une solution ou dispersion de polymère(s) filmogène(s) peut par exemple être obtenu par transposition du procédé décrit dans le brevet US 5 415 903. Le matériau à effet optique, relief et/ou olfactif, est dans ce cas introduit dans la phase solvant considérée.

15 L'article obtenu, et en particulier l'excès de film, est ensuite généralement découpé, avant ou après son application, selon la taille et la forme désirée avec de petits ciseaux, un coupe ongles ou en grattant le film.

La présente invention concerne également un procédé de maquillage des ongles dans lequel on applique l'article tel que défini précédemment.

**REVENDICATIONS**

1. Article souple à effet optique, relief et/ou olfactif pour le maquillage et/ou le soin des ongles et/ou des ongles comportant :
- au moins une couche adhésive permettant la fixation de l'article sur  
5 l'ongle
  - au moins un film organique, et
  - au moins un matériau à effet optique, relief et/ou olfactif.
2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit matériau est présent au sein dudit film.
- 10 3. Article selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux films de compositions distinctes, superposés à la couche adhésive.
4. Article selon la revendication 3, caractérisé en ce que chacun des films contient au moins un matériau à effet optique, relief et/ou olfactif.
5. Article selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'au moins l'un des  
15 films organiques est dénué de matériau à effet optique, relief et/ou olfactif.
6. Article selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit film est transparent.
7. Article selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce qu'il s'agit du film non contigu à la couche adhésive.
- 20 8. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il possède une teneur en extrait sec supérieure à 80% et notamment supérieure ou égale à 85 % en poids.
9. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une reprise à l'eau portée à 25 °C, inférieure ou égale à 20 %,  
25 notamment inférieure ou égale à 16 %, et en particulier inférieure ou égale à 10 %.
10. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un module de conservation E' supérieur ou égal à 1 MPa, notamment allant de 1 MPa à 5000 MPa, en particulier supérieur ou égal à 5 MPa, notamment allant de 5 à 1000 MPa, et plus particulièrement supérieur ou égal à 10 MPa par exemple allant  
30 de 10 à 500 MPa à une température de 30 °C et une fréquence de 0,1 Hz.

11. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il possède une déformation à la rupture  $\varepsilon_r$  supérieur ou égale à 5 %, notamment allant de 5 à 500 % et/ou une énergie à rupture par unité de volume  $W_r$  supérieure ou égale à 0,2 J/cm<sup>3</sup>, notamment allant de 0,2 à 100 J/cm<sup>3</sup>.

5 12. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit film organique dérive de la réticulation d'une composition réticulable et/ou de l'évaporation de la phase solvant, organique ou aqueuse, d'une solution ou dispersion d'au moins un polymère filmogène.

10 13. Article selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un film polymérique dérivant de la réticulation par voie thermique, photochimique et/ou chimique d'une composition réticulable.

14. Article selon la revendication 13, caractérisé en ce que ladite composition comprend au moins un système réactif formé par:

15 - au moins un premier composé (A) comprenant au moins deux fonctions (X),

- au moins un deuxième composé (B) comprenant au moins deux fonctions (Y), réactives vis-à-vis des fonctions X, ledit système réactif possédant une fonctionnalité moyenne (nombre total des fonctions X et Y/nombre total des molécules de composés (A) et (B)) supérieure à 2.

20 15. Article selon la revendication 12, 13 ou 14, caractérisé en ce que ladite réticulation est de type polyaddition et/ou polycondensation de composé(s) comprenant au moins deux fonctions isocyanates et/ou époxydes avec des composés possédant au moins deux fonctions à hydrogène(s) labile(s).

25 16. Article selon la revendication 15, caractérisé en ce que les composés porteurs de fonctions réactives de type isocyanate sont choisis parmi les diisocyanates, triisocyanates et polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques de masse moléculaire inférieure à 10 000.

30 17. Article selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que ladite réticulation est réalisée par voie photochimique et met en œuvre au moins deux types de composés portant respectivement au moins une double liaison insaturée, en présence d'un photoamorceur.

18. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un film polymérique obtenu par évaporation de la phase solvant, organique ou aqueuse, d'une solution ou dispersion d'au moins un polymère filmogène.

19. Article selon la revendication 18, caractérisé en ce que ledit film polymérique dérive de l'évaporation de la phase solvant organique d'une solution ou dispersion d'au moins un polymère filmogène.

20. Article selon la revendication 19, caractérisé en ce que ledit polymère est choisi parmi les homo- et co-polymères esters et/ou amides d'acides (méth)acryliques, les homo- et co-polymères esters ou amides vinyliques, les celluloses et dérivés cellulosiques, les polyuréthanes, les polyuréthanes acryliques, les polyurées, les polyuréthanes de polyurée, les polyuréthanes de polyester, les polyuréthanes de polyéther, les polyesters, les polyester-amides, les polyesters à chaîne grasse, les époxys, et les condensats arylsulfonamide.

21. Article selon la revendication 18, caractérisé en ce que ledit film polymérique dérive de l'évaporation de la phase aqueuse d'une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) filmogène(s).

22. Article selon la revendication 21, caractérisé en ce que la dispersion aqueuse de particules de polymère(s) filmogène(s) est un latex, pseudolatex ou un de leurs mélanges.

23. Article selon la revendication 21 ou 22, caractérisé en ce que ledit polymère est choisi parmi les polycondensats, les polyuréthanes anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée polyuréthanes, les polyesters, les polyesters amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides et les résines époxyesters, les polymères ou copolymères acryliques et/ou vinyliques, les copolymères acryliques/silicones ou nitrocellulose/acryliques, les polymères résultant de la polymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomères radicalaires à l'intérieur et/ou partiellement en surface, de particules préexistantes d'au moins un polymère choisi dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyurées, les polyesters et les polyesteramides et/ou les alkydes.

24. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un matériau à effet optique en une quantité suffisante pour produire un effet optique spécifique perceptible à l'œil nu.

5 25. Article selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'effet optique spécifique est un effet métallique et notamment miroir.

26. Article selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'effet optique spécifique est un effet goniochromatique.

27. Article selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'effet optique spécifique est un effet arc en ciel.

10 28. Article selon la revendication 24, caractérisé en ce que l'effet optique spécifique est un effet thermochrome.

29. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un matériau à effet relief présent en une quantité suffisante pour produire, en surface dudit article, un effet de relief spécifique perceptible au toucher.

15 30. Article selon la revendication 29, caractérisé en ce que l'effet relief spécifique est un effet rugueux.

31. Article selon la revendication 29, caractérisé en ce que l'effet relief spécifique est un effet granité.

20 32. Article selon la revendication 29, caractérisé en ce que l'effet relief spécifique est un effet martelé.

33. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un matériau à effet olfactif en quantité suffisante pour procurer un effet odorant spécifique perceptible par l'utilisateur.

25 34. Article selon la revendication 33, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une substance parfumante.

35. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un additif de formulation notamment choisi parmi les co-résines, les polymères filmogènes, les plastifiants, les agents de coalescence et les agents d'étalement.

30 36. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une quantité efficace d'au moins une matière colorante.

37. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche adhésive comporte au moins un matériau adhésif.

38. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit matériau adhésif est tel que ledit article ne peut être ôté par pelage lorsqu'il est appliqué à la surface d'un ongle synthétique ou naturel après une pose d'au moins 24 heures.

39. Article selon la revendication 37 ou 38, caractérisé en ce que ledit matériau adhésif est choisi parmi les copolymères dérivant de la copolymérisation de monomères vinyliques avec des entités polymériques, des copolymères possédant un squelette polymérique, de Tg variant de 0 °C à 45 °C, greffés par des chaînes dérivant de monomères acryliques et/ou méthacryliques et possédant en revanche une Tg variant de 50 °C à 200 °C et les polyisobutylènes présentant une masse molaire relative Mv supérieure ou égale à 10 000 et inférieure ou égale à 150 000.

40. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite couche adhésive est revêtue en surface d'un support amovible.

41. Article selon la revendication précédente, caractérisé en ce que ledit support amovible est constitué d'un film plastique modifié par un traitement de surface par silicone ou par des sels d'acides gras en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>.

42. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est démaquillable par des solvants organiques et notamment par les acétates d'alkyle et leurs mélanges.

43. Produit de maquillage et/ou de soins des ongles et/ou des faux ongles comprenant dans un conditionnement, sensiblement étanche à l'air, au moins un article selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et 12 à 42, le conditionnement étant tel que ledit article s'y trouve conservé sous une forme partiellement sèche.

44. Produit selon la revendication 43, caractérisé en ce que ledit article possède une teneur en matière sèche inférieure à 80 %, en particulier inférieure à 75 % et plus particulièrement inférieure à 70 % en poids par rapport au poids total dudit article.

45. Produit selon la revendication 43 ou 44, caractérisé en ce que le conditionnement comporte un réservoir apte à contenir de manière étanche ledit article.

46. Procédé de préparation d'un article souple de maquillage et/ou de soin des ongles comprenant au moins les étapes consistant à superposer sur un support amovible :

a) au moins une couche d'une composition à base d'au moins un matériau adhésif, et

au moins une couche d'au moins une composition susceptible de former par réticulation et/ou évaporation de sa phase solvant organique ou aqueux, un film organique et contenant  
5 au moins un matériau à effet optique, relief et/ou olfactif, la formation dudit film organique étant effectuée consécutivement au dépôt de ladite composition.

47. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend en étape b) le dépôt d'une première composition et sa transformation en un film organique et le dépôt sur le film ainsi formé, d'une seconde composition différente de la première  
10 composition et sa transformation en un second film organique.

48. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que chacun des films contient un matériau à effet optique, relief et/ou olfactif.

49. Procédé selon la revendication 46 ou 47, caractérisé en ce que le second film est dénué de matériau à effet optique, relief et/ou olfactif.

15 50. Procédé selon l'une quelconque des revendications 46 à 49, caractérisé en ce que l'article est tel que défini en revendications 1 à 42.

51. Procédé de préparation d'un produit selon l'une quelconque des revendications 43 à 45, comprenant les étapes consistant à superposer sur un support amovible :

20 a) au moins une couche d'une composition à base d'au moins un matériau adhésif,

b) au moins une couche d'au moins une composition susceptible de former par réticulation et/ou évaporation de sa phase solvant organique ou aqueux un film organique et contenant au moins un matériau à effet optique relief et/ou olfactif, la formation dudit  
25 film étant effectuée consécutivement au dépôt de ladite composition,

c) si nécessaire le séchage partiel de l'article ainsi obtenu, et

d) le conditionnement dudit article ainsi obtenu à un état partiellement sec au sein d'un conditionnement sensiblement étanche à l'air.

52. Procédé de maquillage des ongles utilisant un article comprenant le fait  
30 d'appliquer sur un ongle naturel ou synthétique, la face adhésive d'un article tel que défini en revendications 1 à 42.