

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 968 975**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **10 60914**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/72 (2012.01), A 61 Q 1/00**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.12.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.06.12 Bulletin 12/25.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : DUMOUSSEUX CHRISTOPHE et
GINESTON SYLVIE.

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

⑦4 Mandataire(s) : CABINET NONY.

⑤4 COMPOSITION COSMETIQUE SOLIDE ET ANHYDRE.

⑤7 La présente invention concerne notamment une composition cosmétique solide et anhydre comprenant au moins:

- un polyol en C₂-C₃₂;
- au moins 1 % en poids de particules creuses par rapport au poids total de ladite composition,
- une huile, et
- un tensio-actif choisi parmi les tensio-actifs de HLB inférieur à 12, les élastomères de silicone réticulés émulsionnants, et leurs mélanges.

FR 2 968 975 - A1



La présente invention a pour objet une composition cosmétique solide anhydre, en particulier de soin, d'hygiène et/ou de maquillage d'une matière kératinique, apte à être utilisée en tant que telle sous sa forme d'origine, c'est-à-dire solide, mais se prêtant également à une transformation en un produit cosmétique liquide après sa mise en contact
5 avec une phase solvant physiologiquement acceptable.

En particulier, une composition anhydre selon l'invention peut être tout type de composition cosmétique telle qu'un fond de teint, un fard à joues ou à paupières, un produit anticerne, un blush, un rouge à lèvres, un baume à lèvres, un brillant à lèvres, un crayon à lèvres ou yeux, un eye-liner, un mascara, ou encore un produit de maquillage du
10 corps, de coloration de la peau, ou de soin telle qu'une crème de soin, une crème teintée, ou un produit solaire, de préférence un fond de teint.

Une composition de l'invention est notamment une composition destinée à être appliquée sur une matière kératinique, en particulier la peau, et plus particulièrement la
15 peau du visage.

Les compositions cosmétiques, notamment de fond de teint, sont couramment employées pour apporter une couleur esthétique à la peau, mais également pour camoufler les imperfections de la peau telles que les rougeurs et/ou les taches. A cet égard, de nombreuses formulations ont à ce jour été développées.

Il existe à ce titre une tendance importante en cosmétique à développer des
20 compositions anhydres. En effet, l'absence d'eau a pour avantage significatif de permettre de s'affranchir de la présence des conservateurs usuellement requis pour prévenir une contamination potentielle, notamment microbienne ou bactérienne, de formules cosmétiques aqueuses et donc de diminuer substantiellement le risque de réactions secondaires souvent liées à la présence de ces conservateurs.

Toutefois, il s'avère que de telles compositions cosmétiques anhydres, et en particulier de fonds de teint, présentent des propriétés cosmétiques non totalement satisfaisantes en ce qu'elles sont soit trop poudrées, soit trop grasses.

Par ailleurs, il est constaté que de telles compositions ne satisfont pas totalement les utilisatrices en termes de confort et d'hydratation.

30 Il demeure donc un besoin de disposer de compositions cosmétiques anhydres dénuées de conservateurs qui ne présentent pas les inconvénients précités.

La présente invention vise précisément à répondre à cette attente.

Ainsi, selon un de ses aspects, l'invention a pour objet une composition cosmétique solide et anhydre comprenant au moins :

- un polyol en C₂-C₃₂ ;
- au moins 1 % en poids de particules creuses par rapport au poids total de ladite composition,
- une huile, et
- un tensio-actif choisi parmi les tensio-actifs de HLB inférieur à 12, les élastomères de silicone réticulés émulsionnants, et leurs mélanges.

Par « anhydre », au sens de la présente invention, on entend une composition comprenant une teneur inférieure ou égale à 0,5 % en poids d'eau par rapport au poids total de ladite composition. Le cas échéant, d'aussi faibles quantités d'eau peuvent notamment être amenées par des ingrédients de la composition qui peuvent en contenir des quantités résiduelles.

De préférence, une composition anhydre selon l'invention est totalement dénuée d'eau.

Comme il ressort des exemples qui suivent, des compositions conformes à l'invention s'avèrent avantageuses à plusieurs titres.

Tout d'abord, une composition anhydre réunissant les composés précités s'avère compatible à un usage cosmétique, en tant que telle, c'est-à-dire sous une forme non diluée. Ainsi, et de manière inattendue, une composition selon l'invention s'avère aisément préhensible par l'utilisatrice, se prête facilement à un étalement sur une matière kératinique, en particulier la peau, le dépôt de maquillage formé donnant par ailleurs totalement satisfaction en termes de confort et d'hydratation.

Une telle composition, de par son caractère anhydre, présente encore comme avantage de répondre à une attente des consommatrices en terme de produits cosmétiques dits « nomades » en ce qu'elle est aisément stockable et transportable en toutes conditions.

En outre les inventeurs ont observé qu'une composition anhydre telle que définie ci-dessus est propice à une transformation en un produit cosmétique liquide de type émulsion ou dispersion après mise en contact avec au moins une composition distincte et liquide.

Ainsi, selon un autre de ses aspects, la présente invention a pour objet un produit cosmétique extemporané comprenant au moins :

- une première composition anhydre selon l'invention ; et
- une seconde composition liquide.

Dans le cadre de la présente invention, on emploie indifféremment l'expression « composition solide et anhydre » et « première composition ».

5 De même, on emploie indifféremment l'expression « composition liquide » et « seconde composition ».

L'une quelconque des première et seconde compositions de l'invention peut en outre comprendre un milieu physiologiquement acceptable.

10 Par « milieu physiologiquement acceptable », on entend désigner un milieu convenant particulièrement à l'application d'un produit de l'invention sur les matières kératiniques, notamment la peau, et plus particulièrement la peau du visage.

Le milieu physiologiquement acceptable est généralement adapté à la nature du support sur lequel doit être appliquée le produit, ainsi qu'à l'aspect sous lequel la composition anhydre ou le produit doit être conditionné.

15

Par « matière kératinique », au sens de la présente invention, on entend couvrir la peau, les muqueuses, comme les lèvres, les ongles et les fibres kératiniques, à l'image des cils et des cheveux. Sont tout particulièrement considérées selon l'invention la peau et les lèvres, et en particulier la peau du visage.

20 La présente invention a aussi pour objet un procédé cosmétique comprenant au moins les étapes consistant à :

- a) disposer d'au moins une première composition selon l'invention ;
- b) mélanger au moins une partie de ladite première composition avec au moins une partie d'une seconde composition; et
- 25 c) procéder à l'application d'au moins une partie du mélange obtenu en b) en surface d'une matière kératinique, en particulier la peau.

Selon un mode de réalisation particulier, les étapes b) et c) du procédé décrit ci-dessus peuvent être réalisées simultanément.

30 Selon un mode de réalisation particulier, les première et seconde compositions sont conditionnées séparément dans un même article de conditionnement.

A – COMPOSITION SOLIDE ANHYDRE CONFORME A
L'INVENTION

Comme il ressort de ce qui précède, les compositions considérées selon l'invention possèdent une texture dite solide.

5 Le terme « solide » caractérise l'état de la composition à température ambiante (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg), c'est-à-dire une composition de consistance suffisamment élevée, pour conserver sa forme pendant le stockage.

Avantageusement, une composition selon l'invention peut présenter une texture pâteuse.

10 Cette texture peut notamment être caractérisée par une résistance minimale, encore appelée dureté, manifestée par les compositions selon l'invention lorsqu'elles sont soumises à un test de pénétration par un module cylindrique, test relevant clairement des compétences de routine de l'homme du métier.

On entend par « dureté », au sens de la présente invention, la force de pénétration maximale obtenue pendant l'opération décrite ci-après et exprimée en gramme.

15 Elle est mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TAXT2i par la société RHEO, équipé d'un mobile cylindrique en mesurant l'évolution de la force (force de compression ou de pénétration) (F) en fonction du temps.

Un échantillon de la composition à caractériser est introduit dans une coupelle d'épaisseur au moins égale à 20 mm et d'une surface au moins égale à 15 cm².

20 L'échantillon est thermostaté à 20 °C. Neuf mesures sont effectuées pour une même composition, soit en des endroits différents régulièrement répartis et espacés au sein de l'échantillon, soit sur des échantillons différents pour une même composition. La moyenne de ces neuf mesures indique la dureté de la composition avec un intervalle de confiance à 95 %.

Ainsi, avantageusement une composition selon l'invention peut posséder, à une température de 20 °C, une dureté supérieure ou égale à 100 g ou mieux supérieure ou égale à 150 g, lorsqu'elle subit la pénétration, sur une profondeur de 5 mm, d'un mobile cylindrique de diamètre 12,7 mm (P0,5R).

30

I- Particules creuses

Les inventeurs ont notamment constaté que la présence de particules creuses est particulièrement avantageuse au regard des objectifs considérés par l'invention.

5 Ainsi, la présence de telles particules permet d'obtenir une composition sous la forme d'une pâte souple peu dense. Au regard de leur caractère poreux, ces particules sont dotées d'une forte capacité d'absorption de liquide ce qui permet d'absorber le reste de la composition liquide et donc de contribuer à l'épaississement de la composition les contenant.

10 Leur présence permet également à la composition solide anhydre d'avoir une bonne stabilité dans le temps sans exsudation de liquide, en particulier d'huile.

Par ailleurs, la capacité d'adsorption d'huile de particules creuses conformes à l'invention est avantageusement supérieure à 300 ml/100g, de préférence supérieure à 500 ml/100g, ou mieux supérieure à 1000 ml/100g. Cette capacité peut notamment être caractérisée par la méthode dite WET Point et exposée de manière détaillée dans le chapitre suivant relatif aux particules d'aérogels de silice hydrophobe.

15 Par « particule », au sens de l'invention, on entend un matériau solide non soluble en phase aqueuse ou en phase grasse et ayant une taille moyenne comprise entre 0,5 et 50 microns, de préférence entre 1 et 30 microns.

20 De préférence, une composition selon l'invention peut comprendre de 1 à 15 % en poids, de préférence de 2 à 6 % en poids de particules creuses, par rapport au poids total de ladite composition.

Les particules creuses utilisées selon l'invention peuvent être notamment choisies parmi :

- 25
- des particules creuses d'un copolymère expansé de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile ou de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate de méthyle ;
 - des particules d'aérogels de silice et hydrophobe, et
 - leurs mélanges.

a) Particules creuses d'un copolymère expansé

Les particules utilisables dans la présente invention peuvent être des particules creuses d'un copolymère expansé de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile ou de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate de méthyle.

5 Ces particules peuvent être sèches ou hydratées.

De façon préférentielle, la masse volumique de ces particules est choisie dans la gamme allant de 15 à 200 kg/m³, de préférence de 40 à 120 kg/m³, et mieux de 60 à 80 kg/m³.

Les particules convenant à l'invention sont par exemple les microsphères de
10 terpolymère expansé de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate de méthyle, vendues sous la marque EXPANCEL par la société Nobel Casco et en particulier sous les références 551 DE 12 (granulométrie D(0,5) d'environ 12 µm et masse volumique d'environ 40 kg/m³), 551 DE 20 (granulométrie D(0,5) d'environ 15 à 25 µm et masse volumique d'environ 60 kg/m³), 551 DE 50 (granulométrie D(0,5) d'environ 40 µm), 461
15 DE 50 et 642 WE 50 de 50 µm de granulométrie D(0,5) environ, 551 DE 80 (granulométrie D(0,5) de 50 à 80 µm environ).

On peut aussi utiliser des particules de ce même terpolymère expansé, ayant une granulométrie D(0,5) d'environ 18 µm et une masse volumique d'environ 60 à 80 kg/m³ (Expancel EL23) ou encore de granulométrie D(0,5) d'environ 34 µm et de
20 masse volumique d'environ 20 kg/m³.

On peut encore citer les particules EXPANCEL 551 DE 40 d42 (granulométrie D(0,5) d'environ 30 à 50 µm et masse volumique d'environ 42 kg/m³), 551 DE 80 d42 (granulométrie D(0,5) d'environ 50 à 80 µm et masse volumique d'environ 42 kg/m³), 461 DE 20 d70 (granulométrie D(0,5) d'environ 15 à 25 µm et masse volumique d'environ
25 70 kg/m³), 461 DE 40 d25 (granulométrie D(0,5) d'environ 35 à 55 µm et masse volumique d'environ 25 kg/m³), 461 DE 40 d60 (granulométrie D(0,5) d'environ 20 à 40 µm et masse volumique d'environ 60 kg/m³), 461 DET 40 d25 (granulométrie D(0,5) d'environ 35 à 55 µm et masse volumique d'environ 25 kg/m³), 051 DE 40 d60 (granulométrie D(0,5) d'environ 20 à 40 µm et masse volumique d'environ 60 kg/m³),
30 091 DE 40 d30 (granulométrie D(0,5) d'environ 35 à 55 µm et masse volumique d'environ 30 kg/m³), 091 DE 80 d30 (granulométrie D(0,5) d'environ 60 à 90 µm et masse volumique d'environ 30 kg/m³).

On peut encore utiliser des particules de polymère de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile ou de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate de méthyle non expansé comme celles vendues sous la marque EXPANCEL avec la référence 551 DU 10 (granulométrie D(0,5) d'environ 10 μm) ou 461 DU 15 (granulométrie D(0,5) d'environ 15 μm).

b) Particules creuses d'aérogels de silice hydrophobe

Les aérogels de silice sont des matériaux poreux obtenus en remplaçant (par séchage) la composante liquide d'un gel de silice par de l'air.

Ils sont généralement synthétisés par procédé sol-gel en milieu liquide puis séchés usuellement par extraction d'un fluide supercritique, le plus communément utilisé étant le CO_2 supercritique. Ce type de séchage permet d'éviter la contraction des pores et du matériau. Le procédé sol-gel et les différents séchages sont décrits en détail dans Brinker C.J., and Scherer G.W., Sol-Gel Science: New York: Academic Press, 1990.

Les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisables dans la présente invention présentent une surface spécifique par unité de masse (S_M) allant de 500 à 1500 m^2/g , de préférence de 600 à 1200 m^2/g , et mieux de 600 à 800 m^2/g , et une taille exprimée en diamètre moyen en volume (D[0,5]) allant de 1 à 1500 μm , mieux de 1 à 1000 μm , de préférence de 1 à 100 μm , en particulier de 1 à 30 μm , de préférence encore de 5 à 25 μm , mieux de 5 à 20 μm , et encore mieux de mieux de 5 à 15 μm .

Selon un mode de réalisation, les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisables dans la présente invention présentent une taille exprimée en diamètre moyen en volume (D[0,5]) allant de 1 à 30 μm , de préférence de 5 à 25 μm , mieux de 5 à 20 μm , et encore mieux de mieux de 5 à 15 μm .

La surface spécifique par unité de masse peut être déterminée par la méthode d'absorption d'azote appelée méthode BET (BRUNAUER – EMMET – TELLER) décrite dans « The journal of the American Chemical Society », vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D). La surface spécifique BET correspond à la surface spécifique totale des particules considérées.

Les tailles des particules d'aérogels de silice hydrophobe peuvent être mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 2000 de chez Malvern. Les données sont traitées sur la base de la théorie

de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., « Light Scattering by Small Particles », Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.

5 Selon un mode de réalisation avantageux, les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisables dans la présente invention présentent une surface spécifique par unité de masse (S_M) allant de 600 à 800 m^2/g et une taille exprimée en diamètre moyen en volume ($D[0,5]$) allant de 5 à 20 μm , et encore mieux de mieux de 5 à 15 μm .

10 Les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention peuvent avantageusement présenter une densité tassée (ρ allant de 0,04g/cm³ à 0,10 g/cm³, de préférence de 0,05g/cm³ à 0,08g/cm³).

Dans le cadre de la présente invention, cette densité peut être appréciée selon le protocole suivant, dit de la densité tassée :

15 On verse 40 g de poudre dans une éprouvette graduée; puis on place l'éprouvette sur l'appareil STAV 2003 de chez STAMPF VOLUMETER ; l'éprouvette est ensuite soumise à une série de 2500 tassements (cette opération est recommencée jusqu'à ce que la différence de volume entre 2 essais consécutifs soit inférieure à 2 %); puis on mesure directement sur l'éprouvette le volume final V_f de poudre tassée. La densité tassée est déterminée par le rapport m/V_f , en l'occurrence 40/ V_f (V_f étant exprimé en cm^3 et m en g).

Selon un mode de réalisation, les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisables dans la présente invention présentent une surface spécifique par unité de volume S_V allant de 5 à 60 m^2/cm^3 , de préférence de 10 à 50 m^2/cm^3 et mieux de 15 à 40 m^2/cm^3 .

25 La surface spécifique par unité de volume est donnée par la relation : $S_V = S_M \cdot \rho$ où ρ est la densité tassée exprimée en g/cm³ et S_M est la surface spécifique par unité de masse exprimée en m^2/g , telles que définie plus haut.

De préférence, les particules d'aérogels de silice hydrophobe selon l'invention ont une capacité d'absorption d'huile mesurée au WET POINT allant de 5 à 18 ml/g, de préférence de 6 à 15 ml/g, et mieux de 8 à 12 ml/g.

30 La capacité d'absorption mesurée au Wet Point, et notée W_p , correspond à la quantité d'huile qu'il faut additionner à 100 g de particules pour obtenir une pâte homogène.

Elle est mesurée selon la méthode dite de Wet Point ou méthode de détermination de prise d'huile de poudre décrite dans la norme NF T 30-022. Elle correspond à la quantité d'huile adsorbée sur la surface disponible de la poudre et/ou absorbée par la poudre par mesure du Wet Point, décrite ci-dessous :

5 On place une quantité $m = 2$ g de poudre sur une plaque de verre puis on ajoute goutte à goutte l'huile (isononyl isononanoate). Après addition de 4 à 5 gouttes d'huile dans la poudre, on mélange à l'aide d'une spatule et on continue d'ajouter de l'huile jusqu'à la formation de conglomerats d'huile et de poudre. A partir de ce moment, on ajoute l'huile à raison d'une goutte à la fois et on triture ensuite le mélange avec la spatule. On cesse
10 l'addition d'huile lorsque l'on obtient une pâte ferme et lisse. Cette pâte doit se laisser étendre sur la plaque de verre sans craquelures ni formation de grumeaux. On note alors le volume V_s (exprimé en ml) d'huile utilisé.

La prise d'huile correspond au rapport V_s / m .

15 Les particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisables selon la présente invention sont de préférence de type silice silylée (nom INCI : silica silylate).

Par « silice hydrophobe », on entend toute silice dont la surface est traitée par des agents de silylation, par exemple par des silanes halogénés tels que des alkylchlorosilanes, des siloxanes, en particulier des dimethylsiloxanes tel que l'hexamethyldisiloxane, ou des silazanes, de manière à fonctionnaliser les groupements
20 OH par des groupements silyles $Si-R_n$, par exemple des groupements triméthylsilyles.

Concernant la préparation de particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiés en surface par silylation, on peut se référer au document US 7,470,725.

On utilisera en particulier des particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiée en surface par groupements triméthylsilyles (silice triméthylsiloxylée).

25 A titre de particules d'aérogels de silice hydrophobe utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-2260 (nom INCI Silica silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne d'environ 1000 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m^2/g .

30 On peut également citer les aérogels commercialisés par la société Cabot sous les références AEROGEL TLD 201, AEROGEL OGD 201 et AEROGEL TLD 203.

On utilisera plus particulièrement l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-2270 (nom INCI : Silica silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne allant de 5-15 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m²/g (prise d'huile égale à 1080 ml/100g).

Avantageusement, les particules creuses conformes à l'invention sont formées au moins en partie de particules d'aérogels de silice hydrophobe, de préférence celles présentant une surface spécifique par unité de masse (S_M) allant de 500 à 1500 m²/g, de préférence de 600 à 1200 m²/g, et une taille exprimée en diamètre moyen en volume ($D[0,5]$) allant de 1 à 1500 μm , mieux de 1 à 1000 μm , de préférence de 1 à 100 μm , en particulier de 1 à 30 μm , de préférence encore de 5 à 25 μm , mieux de 5 à 20 μm , et encore mieux de mieux de 5 à 15 μm .

L'utilisation des particules creuses selon l'invention, en particulier des particules d'aérogels de silice hydrophobe, permet en outre avantageusement d'améliorer la rémanence des propriétés cosmétiques apportées par la composition sur les matières kératiniques, en particulier la peau, notamment en limitant l'impact de la transpiration sur la peau.

Les propriétés de tenue dans le temps de la couleur, de la matité et/ou de l'homogénéité du dépôt sur la peau peuvent ainsi être améliorées.

II - Polyol

Une composition anhydre selon l'invention comprend au moins un polyol en C₂-C₃₂.

Ce composé est particulièrement avantageux pour conférer une solubilité à l'eau à la composition anhydre le contenant.

Par « polyol », il faut comprendre, au sens de la présente invention, toute molécule organique comportant au moins deux groupements hydroxyle libres.

De préférence, un polyol conforme à la présente invention est présent sous forme liquide à température ambiante.

Un polyol convenant à l'invention peut être un composé de type alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, portant sur la chaîne alkyle au moins deux fonctions –OH, en particulier au moins trois fonctions –OH, et plus particulièrement au moins quatre fonctions –OH.

5 Les polyols convenant avantageusement pour la formulation d'une composition selon la présente invention sont ceux présentant notamment de 2 à 32 atomes de carbone, de préférence 3 à 16 atomes de carbone.

Selon un autre mode de réalisation, un polyol convenant à l'invention peut être avantageusement choisi parmi les polyéthylènes glycols.

10 Selon un mode de réalisation, une composition de l'invention peut comprendre un mélange de polyols.

Avantageusement, le polyol peut être par exemple choisi parmi l'éthylèneglycol, le pentaérythritol, le triméthylolpropane, le propylène glycol, le 1,3 propanediol, le butylène glycol, l'isoprène glycol, le pentylène glycol, l'héxylène glycol, le glycérol, les polyglycérols, tels que les oligomères du glycérol comme le diglycérol, les polyéthylènes glycols, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, ledit polyol est choisi parmi l'éthylèneglycol, le pentaérythritol, le triméthylolpropane, le glycérol, le propylène glycol, les polyglycérols, les polyéthylènes glycols, et leurs mélanges.

20 Selon un mode particulier, la composition de l'invention comprend au moins du propylène glycol, du glycérol, ou leur mélange.

Une composition anhydre de l'invention peut comprendre au moins 10 % en poids, de préférence au moins 15 % en poids, et plus particulièrement de 20 % à 40 % en poids de polyol(s), par rapport au poids total de ladite composition.

25

III - Huile

La composition anhydre selon l'invention comprend au moins une phase grasse liquide à température ambiante et pression atmosphérique, et notamment au moins une huile comme mentionnée ci-après.

30 En effet, la présence d'une huile est avantageuse dans la mesure où elle facilite l'application à sec de la composition anhydre et apporte de l'émollience lorsque la composition est mise en émulsion avec de l'eau.

Par « huile », au sens de la présente invention, on entend un composé non aqueux, non miscible à l'eau, liquide à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

5 Une phase huileuse convenant à la préparation d'une composition cosmétique anhydre selon l'invention peut comprendre des huiles hydrocarbonées, siliconées, fluorées ou non, ou leurs mélanges.

Les huiles peuvent être volatiles ou non volatiles.

Elles peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Selon une variante de réalisation, les huiles d'origine végétale sont préférées.

10 Par « huile volatile », on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres, en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. L'huile volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à température ambiante. Plus précisément, une huile volatile présente une vitesse d'évaporation comprise entre 0.01 et 200 mg/cm²/min, bornes incluses.

15 Par « huile non volatile », on entend une huile restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique. Plus précisément, une huile non volatile présente une vitesse d'évaporation strictement inférieure à 0,01 mg/cm²/min.

Pour mesurer cette vitesse d'évaporation on introduit dans un cristalliseur, de diamètre 7 cm, placé sur une balance se trouvant dans une grande enceinte d'environ
20 0.3 m³ réglée en température, à une température de 25 °C, et en hygrométrie, à une humidité relative de 50 %, 15 g d'huile ou de mélange d'huile à tester. On laisse le liquide s'évaporer librement, sans l'agiter, en assurant une ventilation par un ventilateur (PAPST-MOTOREN, référence 8550 N, tournant à 2700 tours par minute) disposé en position
25 verticale au-dessus du cristalliseur contenant ladite huile ou ledit mélange, les pales étant dirigées vers le cristalliseur et à une distance de 20 cm par rapport au fond du cristalliseur. On mesure à intervalles réguliers la masse d'huile restant dans le cristalliseur. Les vitesses d'évaporation sont exprimées en mg d'huile évaporée par unité de surface (cm²) et par unité de temps (minute).

30 Au sens de la présente invention, on entend par « huile siliconée », une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O.

On entend par « huile fluorée », une huile comprenant au moins un atome de fluor.

On entend par « huile hydrocarbonée », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone.

Les huiles peuvent éventuellement comprendre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, par exemple, sous la forme de radicaux hydroxyles ou acide.

5 De manière avantageuse, une composition anhydre de l'invention peut comprendre de 10 % à 60 % en poids, de préférence de 20 % à 40 % en poids d'huile(s), par rapport au poids total de ladite composition.

Huiles volatiles

10 Les huiles volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ (appelées aussi isoparaffines), comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et, par exemple, les huiles vendues sous les noms commerciaux d'ISOPARS[®] ou de PERMETHYLS[®].

15 Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme, par exemple, les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment, celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes (cSt) (8×10^{-6} m²/s), et ayant, notamment, de 2 à 10 atomes de silicium, et en particulier, de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant, éventuellement, des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de
20 carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer, notamment, les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, et leurs mélanges.

25 On peut également utiliser des huiles volatiles fluorées, telles que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane, et leurs mélanges.

De manière avantageuse, une phase grasse liquide de l'invention peut comprendre de 1 % à 50 % en poids, de préférence, de 2 % à 40 % en poids, et mieux de 5 % à 30 % en poids d'huile(s) volatile(s), par rapport au poids total de ladite phase grasse
30 liquide.

Huiles non volatiles

Les huiles non volatiles peuvent, notamment, être choisies parmi les huiles hydrocarbonées, fluorées et/ou les huiles siliconées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- 5
- les huiles hydrocarbonées d'origine animale,
 - les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les esters de phytostéaryle, tels que l'oléate de phytostéaryle, l'isostéarate de phytostéaryle et le glutamate de lauroyl/octyldodécyle/phytostéaryle (AJINOMOTO, ELDEW PS203), les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, en particulier, dont les acides
- 10 gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variant de C₄ à C₃₆, et, notamment, de C₁₈ à C₃₆, ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles peuvent, notamment, être des triglycérides héptanoïques ou octanoïques, l'huile de karité, de luzerne, de pavot, de millet, d'orge, de seigle, de bancoulier, de passiflore, le beurre de karité, l'huile d'aloès, l'huile d'amande douce, l'huile d'amande de pêche, l'huile
- 15 d'arachide, l'huile d'argan, l'huile d'avocat, l'huile de baobab, l'huile de bourrache, l'huile de brocoli, l'huile de calendula, l'huile de caméline, l'huile de canola, l'huile de carotte, l'huile de carthame, l'huile de chanvre, l'huile de colza, l'huile de coton, l'huile de coprah, l'huile de graine de courge, l'huile de germe de blé, l'huile de jojoba, l'huile de lys, l'huile de macadamia, l'huile de maïs, l'huile de meadowfoam, l'huile de millepertuis, l'huile de
- 20 monoï, l'huile de noisette, l'huile de noyaux d'abricot, l'huile de noix, l'huile d'olive, l'huile d'onagre, l'huile de palme, l'huile de pépins de cassis, l'huile de pépins de kiwi, l'huile de pépins de raisin, l'huile de pistache, l'huile de potimarron, l'huile de potiron, l'huile de quinoa, l'huile de rosier muscat, l'huile de sésame, l'huile de soja, l'huile de tournesol, l'huile de ricin, et l'huile de watermelon, et leurs mélanges, ou encore des
- 25 triglycérides d'acides caprylique/caprique, comme ceux vendus par la société STEARINERIES DUBOIS ou ceux vendus sous les dénominations MIGLYOL 810[®], 812[®] et 818[®] par la société DYNAMIT NOBEL,
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, les
- 30 polybutènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parleam, le squalane,
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone, comme le dicapryl ether,

- les esters de synthèse, comme les huiles de formule R_1COOR_2 , dans laquelle R_1 représente un reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée, notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que $R_1 + R_2$ soit ≥ 10 . Les esters
5 peuvent être, notamment, choisis parmi les esters d'alcool et d'acide gras, comme par exemple, l'octanoate de céstéaryle, les esters de l'alcool isopropylique, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, les esters hydroxylés, comme le lactate d'isostéaryle, l'hydroxystéarate d'octyle, les ricinoléates d'alcools ou de
10 polyalcools, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque, comme le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, les esters de l'acide isononanoïque, comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle,
 - les esters de polyols et les esters du pentaérythritol, comme le tétrahydroxystéarate/tétraisostéarate de dipentaérythritol,
- 15 - les esters de dimères diols et de dimères diacides, tels que les Lusplan DD-DA5[®] et Lusplan DD-DA7[®], commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL et décrits dans la demande US 2004-175338,
 - les copolymères de dimère diol et de dimère diacide et leurs esters, tels que les copolymères dimères dilinoleyl diol/dimères dilinoléiques et leurs esters, comme par
20 exemple le Plandool-G,
 - les copolymères de polyols et de dimères diacides, et leurs esters, tels que le Hailuscent ISDA, ou le copolymère d'acide dilinoléique/butanediol,
 - les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone, comme le 2-octyldodécanol, l'alcool
25 isostéarylique, l'alcool oléique,
 - les acides gras supérieurs en C_{12} - C_{22} , tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, et leurs mélanges,
 - les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate commercialisé sous la dénomination CETIOL
30 CC[®], par COGNIS,
 - les huiles de masse molaire élevée ayant, en particulier, une masse molaire allant d'environ 400 à environ 2000 g/mol, en particulier, d'environ 650 à environ 1600 g/mol.

Comme huile de masse molaire élevée utilisable dans la présente invention, on peut notamment citer les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70, comme le tétrapélargonate de pentaérythrityle, les esters hydroxylés, tels que le triisostéarate de polyglycérol-2, les esters aromatiques, tels que le tridécyl trimellitate, les esters d'alcools gras ou d'acides gras ramifiés en C₂₄-C₂₈, tels que ceux décrits dans le brevet US 6,491,927 et les esters du pentaérythritol, et, notamment, le citrate de triisoarachidyle, le triisostéarate de glycéryle, le tri décyl-2 tétradécanoate de glycéryle, le tétraisostéarate de polyglycéryle-2 ou encore le tétra décyl-2 tétradécanoate de pentaérythrityle ; les silicones phénylées comme la BELSIL PDM 1000 de la société WACKER (MM=9000 g/mol), les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les PDMS comportant des groupements alkyle ou alcoxy pendants et/ou en bouts de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées, comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, et les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates, les diméthicones ou phényltriméthicone de viscosité inférieure ou égale à 100 cSt, et leurs mélanges ; ainsi que les mélanges de ces différentes huiles, et

- leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, la phase grasse de la composition anhydre de l'invention comprend au moins une huile non volatile choisie parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles telles que :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale ;
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale ;
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les esters de synthèse, comme les huiles de formule R₁COOR₂, dans laquelle R₁ représente un reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R₂ représente une chaîne hydrocarbonée, notamment, ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que R₁ + R₂ soit ≥ 10 ;
- les esters de polyols et les esters du pentaérythritol ;
- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone ;

- les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes ;
- les huiles de masse molaire élevée ; et
- leurs mélanges.

5

De manière avantageuse, une phase grasse de l'invention comprend au moins 20 % en poids, de préférence au moins 30 % en poids d'huile(s) non volatile(s), par rapport au poids total de ladite phase grasse.

10

IV - Tensio-actif

Comme indiqué ci-dessus, une composition anhydre selon l'invention comprend au moins un tensio-actif choisi parmi les tensio-actifs de HLB inférieur à 12, les élastomères de silicone réticulés émulsionnants, et leurs mélanges.

La présence d'un tensio-actif conforme à l'invention est avantageuse en ce qu'elle permet de faciliter l'application sur la matière kératinique de la composition anhydre selon l'invention lorsque celle-ci est appliquée après avoir été au préalable mélangée avec une seconde composition au sens de la présente invention.

Une composition anhydre selon l'invention peut comprendre de 0,1 à 20 % en poids, et de préférence de 0,2 à 10 % en poids de tensio-actif(s), par rapport au poids total de ladite composition.

Selon une variante de réalisation préférée, le tensio-actif est choisi parmi les tensio-actif(s) de HLB inférieur à 12, et mieux ceux se présentant sous une forme liquide à température ambiante.

25 a) Tensio-actif de HLB inférieur à 12

Ainsi, une composition anhydre selon l'invention peut avantageusement comprendre de 0,1 à 15 % en poids, de préférence de 1 à 7 % en poids de tensio-actif(s) de HLB inférieur à 12, par rapport au poids total de ladite composition.

La valeur HLB selon GRIFFIN est définie dans J. Soc. Cosm. Chem. 1954 (volume 5), pages 249-256.

On peut également se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p. 333-432, 3^{ème} édition, 1979, WILEY, pour

la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p. 347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques, amphotériques et non ioniques.

De préférence, le ou les tensioactifs conformes à l'invention sont choisis parmi
5 les tensioactifs non ioniques.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le tensio-actif peut être un tensioactif non ionique lipophile présentant un HLB inférieur à 8.

A titre illustratif et non limitatif de ces tensio-actifs de HLB inférieur à 12,
10 peuvent notamment être cités

- les esters et éthers d'oses, tels que les stéarates de sorbitane comme le monostéarate de sorbitane, le sesquioléate de sorbitane, le tristéarate de sorbitane;
- les esters d'acides gras (notamment d'acide en C₈-C₂₄, et de préférence en C₁₆-C₂₂) et de polyol, notamment de glycérol ou de sorbitol, tels que les stéarates de glycéryle, tel que le produit vendu sous la dénomination TEGIN M par la société
15 GOLDSCHMIDT, laurate de glycéryle tel que le produit vendu sous la dénomination IMWITOR 312 par la société HULS, stéarate de polyglycéryl-2, ricinoléate de glycéryle ;
- les esters de polyols, en particulier le monostéarate de diéthylène glycol, les polyglycéryl-diisostéarates, l'ester de glycérol et d'acides palmitique et stéarique, le
20 monostéarate polyoxyéthylène 2 OE (comportant 2 motifs oxyéthylène), le mono et dibéhénate de glycéryle, le tétrastéarate de pentaérythritol ;
- les tensioactifs siliconés de type polydiméthylsiloxanes comportant à la fois des groupements oxyéthylénés et des groupements oxypropylénés et diméthicone copolyol, tels que le mélange de cyclométhicone et de diméthicone copolyol, vendu sous la
25 dénomination « DC 5225 C » par la société Dow Corning, la diméthicone copolyol de nom INCI PEG/PPG-17/18 DIMETHICONE, telle que celle vendue sous la dénomination Q2-5220 Resin Modifier[®] par la société DOW CORNING, et le PEG/PPGG-16/16-Diméthicone ;
- les alkyl diméthicone copolyols, tels que le Laurylméthicone copolyol
30 vendu sous la dénomination « Dow Corning 5200 Formulation Aid » par la société Dow Corning, le Cetyl diméthicone copolyol vendu sous la dénomination « Abil EM 90[®] » par la société Goldschmidt ;

- les tensioactifs siliconés de type polyglyceryl diméthicone comme le polyglyceryl-3-polydiméthylsilixyethyl diméthicone, tel que celui vendu sous la dénomination KF6104 par la société Shin Etsu ; et

- leurs mélanges.

5

De préférence, un tensio-actif de HLB inférieur à 12 conforme à l'invention est choisi parmi :

- les esters et éthers d'oses,

10 - les tensioactifs siliconés de type polydiméthylsiloxanes comportant à la fois des groupements oxyéthylénés et des groupements oxypropylénés et diméthicone copolyol ;

- les alkyl diméthicones copolyols ; et

- leurs mélanges.

15 Selon un mode de réalisation particulier, la composition anhydre de l'invention comprend au moins un tensio-actif choisi parmi les esters et éthers d'oses, de préférence le sesquioléate de sorbitane.

20 Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition anhydre de l'invention comprend au moins un tensio-actif choisi parmi les esters de polyols, en particulier les polyglycéryl-diisostéarates.

25 Selon encore un autre mode de réalisation particulier, la composition anhydre de l'invention comprend au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs siliconés de type polydiméthylsiloxanes comportant à la fois des groupements oxyéthylénés et des groupements oxypropylénés et diméthicone copolyol, en particulier les PEG/PPEG diméthicone.

Selon un autre mode, la composition de l'invention comprend au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs siliconés de type polyglyceryl diméthicone.

b) Elastomère de silicone réticulé émulsionnant

30 Un élastomère de silicone réticulé émulsionnant peut avantageusement être choisi parmi les élastomères de silicone polyoxyalkylénés, les élastomères de silicone polyglycérolés, et leurs mélanges.

Elastomères de silicone polyoxyalkylés

L'élastomère de silicone polyoxyalkylé est un organopolysiloxane réticulé pouvant être obtenu par réaction d'addition réticulation de diorganopolysiloxane contenant au moins un hydrogène lié au silicium et d'un polyoxyalkylène ayant au moins deux groupements à insaturation éthylénique.

De préférence, l'organopolysiloxane réticulé polyoxyalkylé est obtenu par réaction d'addition réticulation (A1) de diorganopolysiloxane contenant au moins deux hydrogènes liés chacun à un silicium, et (B1) de polyoxyalkylène ayant au moins deux groupements à insaturation éthylénique, notamment en présence (C1) de catalyseur platine, comme par exemple décrit dans les brevets US5236986 et US5412004.

En particulier, l'organopolysiloxane peut être obtenu par réaction de polyoxyalkylène (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène) à terminaisons diméthylvinylsiloxy et de méthylhydrogénopolysiloxane à terminaisons triméthylsiloxy, en présence de catalyseur platine.

Les groupes organiques liés aux atomes de silicium du composé (A1) peuvent être des groupes alkyles ayant de 1 à 18 atomes de carbone, tels que méthyl, éthyl, propyl, butyl, octyl, décyl, dodécyl (ou lauryl), myristyl, cétyl, stéaryl ; des groupes alkyles substitués tels que 2-phényléthyl, 2-phénylpropyl, 3,3,3-trifluoropropyl ; des groupes aryles tels que phényl, tolyl, xylyl ; des groupes aryles substitués tels que phényléthyl ; et des groupes hydrocarbonés monovalents substitués tels qu'un groupe époxy, un groupe ester carboxylate, ou un groupe mercapto.

Le composé (A1) peut ainsi être choisi parmi les méthylhydrogénopolysiloxanes à terminaisons triméthylsiloxy, les copolymères diméthylsiloxy-méthylhydrogénopolysiloxane à terminaisons triméthylsiloxy, les copolymères cycliques diméthylsiloxy-méthylhydrogénopolysiloxane, les copolymères diméthylsiloxy-méthylhydrogénopolysiloxane-laurylméthylsiloxy à terminaisons triméthylsiloxy.

Le composé (C1) est le catalyseur de la réaction de réticulation, et est notamment l'acide chloroplatinique, les complexes acide chloroplatinique-oléfine, les complexes acide chloroplatinique-alkenylsiloxy, les complexes acide chloroplatinique-dicétone, le platine noir, et le platine sur support.

Avantageusement, les élastomères de silicone polyoxyalkylénés peuvent être formés à partir de composés divinyliques, en particulier des polyoxyalkylènes ayant au moins deux groupes vinyliques, réagissant avec des liaisons Si-H d'un polysiloxane.

5 L'élastomère de silicone polyoxyalkyléné selon l'invention est de préférence mélangé avec au moins une huile hydrocarbonée et/ou une huile siliconée pour former un gel. Dans ces gels, l'élastomère polyoxyalkyléné est sous forme de particules non-sphériques.

Des élastomères polyoxyalkylénés sont notamment décrits dans les brevets US5236986, US5412004, US5837793, US5811487 dont le contenu est incorporé par
10 référence.

Comme élastomère de silicone polyoxyalkyléné, on peut utiliser ceux commercialisés sous les dénominations « KSG-21 », « KSG-20 », « KSG-30 », « KSG-31 », « KSG-32 », « KSG-33 », « KSG-210 », « KSG-310 », « KSG-320 », « KSG-330 », « KSG-340 », « X-226146 » par la société Shin Etsu, « DC9010 »,
15 « DC9011 » par la société Dow Corning.

Selon un mode préféré, on utilisera l'élastomère de silicone polyoxyalkyléné commercialisé sous la dénomination KSG-210 par la société Shin Etsu.

Elastomères de silicone polyglycérolés

20 L'élastomère de silicone polyglycérolé est un organopolysiloxane réticulé élastomère pouvant être obtenu par réaction d'addition réticulation de diorganopolysiloxane contenant au moins un hydrogène lié au silicium et de composés polyglycérolés ayant des groupements à insaturation éthylénique, notamment en présence de catalyseur platine.

25 De préférence, l'organopolysiloxane réticulé polyglycérolé est obtenu par réaction d'addition réticulation (A) de diorganopolysiloxane contenant au moins deux hydrogènes liés chacun à un silicium, et (B) de composés glycérolés ayant au moins deux groupements à insaturation éthylénique, notamment en présence (C) de catalyseur platine.

30 En particulier, l'organopolysiloxane peut être obtenu par réaction de composé polyglycérolé à terminaisons diméthylvinylsiloxy et de méthylhydrogénopolysiloxane à terminaisons triméthylsiloxy, en présence de catalyseur platine.

Le composé (A) est le réactif de base pour la formation d'organopolysiloxane élastomère et la réticulation s'effectue par réaction d'addition du composé (A) avec le composé (B) en présence du catalyseur (C).

Le composé (A) est en particulier un organopolysiloxane ayant au moins
5 2 atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium distincts dans chaque molécule.

Le composé (A) peut présenter toute structure moléculaire, notamment une structure chaîne linéaire ou chaîne ramifiée ou une structure cyclique.

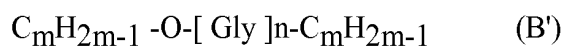
Le composé (A) peut avoir une viscosité à 25 °C allant de 1 à 50 000 centistokes, notamment pour être bien miscible avec le composé (B).

10 Les groupes organiques liés aux atomes de silicium du composé (A) peuvent être des groupes alkyles ayant de 1 à 18 atomes de carbone, tels que méthyl, éthyl, propyl, butyl, octyl, décyl, dodécyl (ou lauryl, myristyl, cétyl, stéaryl) ; des groupes alkyles substitués tels que 2-phényléthyl, 2-phénylpropyl, 3,3,3-trifluoropropyl ; des groupes aryles tels que phényl, tolyl, xylyl ; des groupes aryles substitués tels que phényléthyl ; et
15 des groupes hydrocarbonés monovalents substitués tels qu'un groupe époxy, un groupe ester carboxylate, ou un groupe mercapto. De préférence, ledit groupe organique est choisi parmi les groupes méthyl, phényl, lauryl.

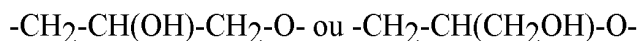
Le composé (A) peut ainsi être choisi parmi les méthylhydrogénopolysiloxanes à terminaisons triméthylsiloxy, les copolymères diméthylsiloxane-
20 méthylhydrogénosiloxane à terminaisons triméthylsiloxy, les copolymères cycliques diméthylsiloxane-méthylhydrogénosiloxane, les copolymères diméthylsiloxane-méthylhydrogénosiloxane-laurylméthylsiloxane à terminaisons triméthylsiloxy.

Le composé (B) peut être un composé polyglycérolé répondant à la formule (B') suivante :

25



dans laquelle m est un entier allant de 2 à 6, n est un entier allant de 2 à 200, de préférence allant de 2 à 100, de préférence allant de 2 à 50, de préférence n allant de 2 à
30 20, de préférence allant de 2 à 10, et préférentiellement allant de 2 à 5, et en particulier égal à 3 ; Gly désigne :



Avantageusement, la somme du nombre de groupements éthyléniques par molécule du composé (B) et du nombre d'atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium par molécule du composé (A) est d'au moins 4.

Il est avantageux que le composé (A) soit ajouté en une quantité telle que le rapport moléculaire entre la quantité totale d'atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium dans le composé (A) et la quantité totale de tous les groupements à insaturation éthylénique dans le composé (B) soit compris dans la gamme de 1/1 à 20/1.

Le composé (C) est le catalyseur de la réaction de réticulation, et est notamment l'acide chloroplatinique, les complexes acide chloroplatinique-oléfine, les complexes acide chloroplatinique-alkenylsiloxane, les complexes acide chloroplatinique-dicétone, le platine noir, et le platine sur support.

Le catalyseur (C) est de préférence ajouté de 0,1 à 1000 parts en poids, mieux de 1 à 100 parts en poids, en tant que métal platine propre pour 1000 parts en poids de la quantité totale des composés (A) et (B).

L'élastomère de silicone polyglycérolé selon l'invention est généralement mélangé avec au moins une huile hydrocarbonée et/ou une huile siliconée pour former un gel. Dans ces gels, l'élastomère polyglycérolé est souvent sous forme de particules non-sphériques.

De tels élastomères sont notamment décrits dans la demande de brevet WO2004/024798.

Comme élastomères de silicone polyglycérolés, on peut utiliser ceux vendus sous les dénominations « KSG-710 », « KSG-810 », « KSG-820 », « KSG-830 », « KSG-840 » par la société Shin Etsu.

Selon une variante de réalisation avantageuse, une composition selon l'invention comprend à titre de tensioactif au moins un composé choisi parmi les diméthicone copolyols, en particulier les PEG/PPGG-Diméthicone comme par exemple le PEG/PPGG-16/16-Diméthicone, les polyglyceryl-diisostearates comme par exemple le polyglyceryl-3 diisostearate, le sesquioléate de sorbitane, les élastomères de silicone réticulés émulsionnants, et leurs mélanges.

V - Phase pulvérulente

Une composition selon l'invention peut comprendre, outre les particules creuses précitées, au moins un matériau particulière choisi parmi les charges ; les pigments ; les nacres ; les particules à reflet métallique ; et leurs mélanges.

5 L'ensemble de ces composés définit la phase pulvérulente d'une composition selon l'invention.

Avantageusement, une composition anhydre selon l'invention comprend de 15 à 70 % en poids, de préférence de 20 à 60 % en poids, et mieux de 25 à 50 % en poids de phase pulvérulente, par rapport au poids total de ladite composition.

10 Cette quantité en phase pulvérulente inclut la quantité en particules creuses parallèlement requises selon l'invention.

Par « charges », au sens de la présente invention, il faut comprendre les particules incolores ou blanches, solides de toutes formes, qui se présentent sous une forme insoluble et dispersée dans le milieu de la composition quelque soit la température à laquelle la composition est fabriquée.

De nature minérale ou organique, naturelle ou synthétique, elles permettent de conférer à la composition les contenant de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage.

20 Une composition selon l'invention peut comprendre de 0,5 à 50 % en poids, de préférence de 1 à 30 % en poids de charges, par rapport au poids total de ladite composition.

Parmi les charges minérales utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer le mica naturel ou synthétique, le talc, le kaolin, la séricite naturelle ou synthétique, la silice, l'hydroxyapatite, le nitrure de bore, le carbonate de calcium, les microsphères de silice creuses (Silice Beads de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les composites de silice et de dioxyde de titane, comme la série TSG commercialisée par Nippon Sheet Glass, et leurs mélanges.

30 Parmi les charges organiques utilisables dans les compositions selon l'invention on peut citer les poudres de polyamide (Nylon[®] Orgasol de chez Atochem), de poly-b-alanine et polyéthylène, les poudres de polytétrafluoroéthylène (Téflon[®]), la lauroyllysine, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène, les poudres sphériques

d'organopolysiloxane réticulés élastomères, notamment décrites dans le document JP-A-02-243612, telles que celles vendues sous la dénomination « TREFIL POWDER E-506C ou DC9506 » ou « DC 9701 » par la société DOW CORNING, les résines de silicone qui sont des produits d'hydrolyse et de polycondensation de mélanges de siloxanes de formules $(R)_3SiOHCH_3$ et $Si(OCH_3)_4$, R représentant un groupement alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone (KSP100 de Shin Etsu par exemple), les microbilles de résine de silicone (Tospearl[®] de Toshiba, par exemple), le Polypore[®] L 200 (Chemdal Corporation), , les poudres de polyuréthane, en particulier, les poudres de polyuréthane réticulé comprenant un copolymère, ledit copolymère comprenant du triméthylol hexyllactone, comme le polymère d'hexaméthylène di-isocyanate/triméthylol hexyllactone, commercialisé sous la dénomination de PLASTIC POWDER D-400[®] ou PLASTIC POWDER D-800[®] par la société TOSHIKI.

Parmi les autres charges organiques utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer les poudres à base d'amidon ou de cellulose. Comme exemples de telles charges, on peut citer les Dry Flo commercialisés par Akzo Nobel et les Cellubeads commercialisées par la société Daito Kasei.

De manière avantageuse, les charges conformes à l'invention sont les charges minérales, et de préférence choisies parmi le mica, la séricite, le kaolin, le talc, la silice, et leurs mélanges.

Comme précisé ci-après, ces charges peuvent être présentes sous une forme traitée en surface.

Une composition selon l'invention peut en outre inclure des matériaux particuliers à vocation colorante.

Ces matériaux particuliers colorants peuvent être présents à raison de 0 à 40 % en poids, de préférence de 1 à 30 % en poids, voire de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition les contenant.

Il peut notamment s'agir de pigments, de nacres et/ou de particules à reflets métalliques, ces matériaux pouvant être ou non traités en surface.

Par « pigments », il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans une solution aqueuse, destinées à colorer et/ou opacifier la composition les contenant.

Une composition selon l'invention peut comprendre de 0,01 % à 40 % en poids, notamment de 0,1 % à 20 % en poids, et en particulier de 1 % à 15 % en poids de pigments, par rapport au poids total de ladite composition.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organique.

5 Comme pigments minéraux utilisables dans l'invention, on peut citer les oxydes ou dioxydes 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, et leurs mélanges.

10 Il peut également s'agir d'un 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.

15 Il peut encore s'agir de pigments 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.

20 De manière avantageuse, les pigments conformes à l'invention sont les oxydes de fer et/ou les dioxydes de titane.

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.

25 Une composition selon l'invention peut comprendre de 1 % à 80 % en poids, de préférence de 5 % à 60 % en poids, et mieux de 10 % à 40 % en poids de nacres, par rapport au poids total de ladite composition.

30 Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés, tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica titane recouvert avec de l'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.

5 Parmi les nacres disponibles sur le marché, on peut citer les nacres TIMICA, FLAMENCO et DUOCHROME (sur base de mica) commercialisées par la société 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.

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

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
15 (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes, notamment, commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze
20 (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 teinte brune, notamment, commercialisées
25 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) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune, notamment, commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de
30 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 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, 5 notamment, commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

De manière avantageuse, les nacres conformes à l'invention sont les micas recouverts de dioxyde de titane ou d'oxyde de fer ainsi que l'oxychlorure de bismuth.

10 Par « particules à reflet métallique », au sens de la présente invention, on entend tout composé dont la nature, la taille, la structure et l'état de surface lui permet de réfléchir la lumière incidente notamment de façon non iridescente.

Une composition selon l'invention peut comprendre de 1 % à 50 % en poids, de préférence de 1 % à 20 % en poids de particules à reflet métallique, par rapport au poids 15 total de ladite composition.

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.

20 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 %.

25 Ces particules ont généralement une épaisseur inférieure ou égale à 1 μm , notamment inférieure ou égale à 0,7 μm , en particulier inférieure ou égale à 0,5 μm .

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 ;
- 30 - 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

- 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
5 (par exemple les bronzes et les laitons) sont des métaux préférés.

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,
10 notamment TiO_2 , de fer notamment Fe_2O_3 , d'étain, de chrome, le sulfate de baryum et les composés suivants : MgF_2 , CrF_3 , ZnS , $ZnSe$, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , SeO_3 , SiO , HfO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MoS_2 et leurs mélanges ou alliages.

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'alliages, telles les références 2844 commercialisées par la société RADIUM BRONZE, les pigments métalliques, comme l'aluminium ou le bronze, tels que ceux commercialisés 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.

A titre illustratif de ce second type de particules on peut plus particulièrement
25 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, JP-A-07258460 et JP-A-05017710.

A titre illustratif de ces particules comportant un substrat de verre, on peut citer
30 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

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
5 dénomination REFLECKS 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 enrobées de silice comme celles commercialisées sous la dénomination METASHINE série PSS1 ou GPS1
10 par la société NIPPON SHEET GLASS.

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

Conviennent également à l'invention, les pigments de la gamme METASHINE
15 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 SiO₂, recouvertes d'une couche d'oxyde de titane de type rutile (TiO₂). 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
20 de 80. Elles présentent des reflets bleus, verts, jaunes ou de teinte argent selon l'épaisseur de la couche de TiO₂.

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

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

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
30 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.

5 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.

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

De manière avantageuse, les particules à reflet métallique conformes à l'invention sont les particules à substrat de verre sphérique ou non sphérique ainsi que les
15 particules à substrat métallique.

Certains de ces matériaux peuvent également être mise en œuvre sous une forme composite. On peut notamment citer à ce titre des pigments composites tels que ceux décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés
20 notamment de particules comportant un noyau inorganique recouvert au moins partiellement d'un pigment organique et au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le noyau.

Comme indiqué ci-après, une seconde composition au sens de la présente
25 invention peut comprendre au moins une phase aqueuse.

Ainsi, une composition anhydre selon l'invention peut en outre comprendre au moins un agent polymérique épaississant de phase aqueuse.

VI - Agent polymérique épaississant de phase aqueuse

30 Selon une variante de réalisation avantageuse, une composition anhydre de l'invention peut en outre comprendre au moins un agent polymérique épaississant de phase aqueuse.

Les inventeurs ont en effet constaté que la présence d'un tel agent polymérique dans une composition anhydre selon l'invention contribue à l'obtention des propriétés recherchées. En particulier, la présence d'un tel composé est avantageuse en ce qu'il contribue à l'épaississement instantané de la composition anhydre selon l'invention et à l'émulsionnement de la phase grasse liquide de cette dernière lors de sa mise en contact avec une composition annexe comprenant au moins une phase aqueuse, notamment de l'eau.

Par « agent polymérique épaississant de phase aqueuse », on entend un polymère qui, introduit en solution aqueuse à 0,05 % (en poids), permet de réduire la tension superficielle de l'eau à 25 °C à une valeur inférieure à 50 mN/m, et de préférence inférieure à 40 mN/m.

Par « agent polymérique épaississant de phase aqueuse », on entend également un polymère qui, introduit dans de l'eau à une concentration égale à 1 %, conduit à une solution épaissie macroscopiquement homogène dont la transmittance de la lumière, à une longueur d'onde égale à 500 nm, à travers un échantillon de 1 cm d'épaisseur, est d'au moins 10 %, ce qui correspond à une absorbance [$\text{abs} = -\log(\text{transmittance})$] inférieure à 1,5.

De manière avantageuse, une composition anhydre selon l'invention peut comprendre de 0,1 à 10 % en poids, de préférence de 0,2 à 5 % en poids, et mieux de 0,5 à 3 % en poids d'agent(s) polymérique(s) épaississant de phase aqueuse, par rapport au poids total de ladite composition.

Un agent polymérique épaississant de phase aqueuse conforme à l'invention peut être choisi parmi les polymères dérivés d'acide acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), les polymères dérivés d'acrylamide, les polymères dérivés d'acide acrylique, les dérivés de polyéthers, et leurs mélanges.

Les polymères conformes à l'invention, notamment les polymères dérivés d'AMPS et les polymères dérivés d'acide acrylique, ont en général une masse molaire moyenne en poids allant de 50 000 à 10 000 000, plus préférentiellement de 100 000 à 8 000 000 et encore plus préférentiellement de 200 000 à 3 000 000.

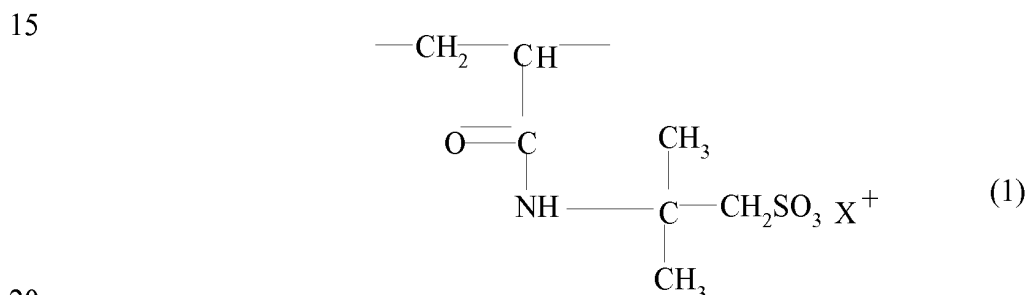
Les polymères conformes à l'invention, notamment les polymères dérivés d'AMPS et les polymères dérivés d'acide acrylique, de façon préférentielle sont neutralisés partiellement ou totalement par une base minérale (par exemple soude, potasse, ammoniacque) ou une base organique telle que la mono-, di- et tri-éthanolamine, une aminométhylpropanediol, la N- méthyl-glucamine, les acides aminés basiques comme l'arginine et la lysine, et leurs mélanges.

Les polymères selon l'invention, notamment les polymères dérivés d'AMPS et les polymères dérivés d'acide acrylique, peuvent être réticulés ou non-réticulés.

10 a) les polymères dérivés d'AMPS (AcrylamidoMéthylPropane Sulfonique)

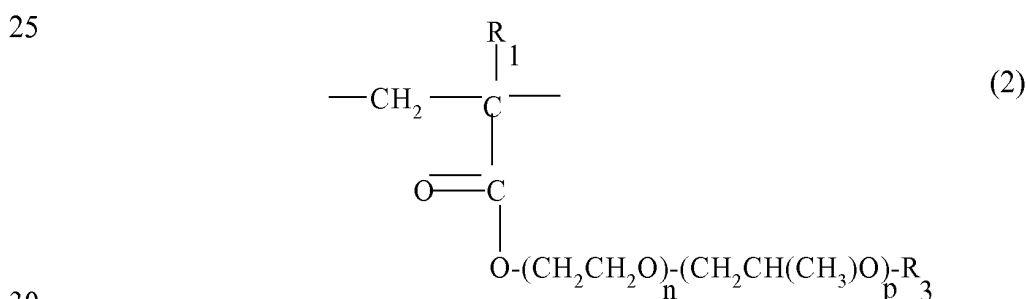
Le polymère hydrosoluble ou hydrodispersible amphiphile selon l'invention est notamment un polymère dérivé d'AMPS. Les polymères dérivés d'AMPS comprennent :

- de 80 à 99 % en moles de motif acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique (AMPS) de formule (1) suivante :



dans laquelle X^+ est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium ; et

- de 1 à 20 % en moles, et de préférence de 1 à 15 % en moles de motif de formule (2) suivante :



dans laquelle n et p, indépendamment l'un de l'autre désignent un nombre de moles et varie de 0 à 30, de préférence de 1 à 20 sous réserve que n + p soit inférieur ou égal à 30,

de préférence inférieur à 25 et encore mieux inférieur à 20 ; R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆ (de préférence méthyle) et R₃ désigne un alkyle linéaire ou ramifié comportant m atomes de carbone, avec m allant de 6 à 30, de préférence de 10 à 25.

5 Ces polymères selon l'invention peuvent être obtenus selon les procédés classiques de polymérisation radicalaire en présence d'un ou plusieurs initiateurs tels que par exemple l'azobisisobutyronitrile (AIBN), l'azobisdiméthylvaléronitrile, le chlorhydrate d e 2 , 2-azobis-[2-amidinopropane](ABAH = 2,2-azoBis-[2-Amidinopropane]hydrochloride), les peroxydes organiques tels que le peroxyde de dilauryle, le peroxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de tert-butyle, etc..., des composés 10 peroxydés minéraux tels que le persulfate de potassium ou d'ammonium, ou H₂O₂ éventuellement en présence de réducteurs.

Ces polymères sont notamment obtenus par polymérisation radicalaire en milieu tert-butanol dans lequel ils précipitent. En utilisant la polymérisation dans le tert- 15 butanol, il est possible d'obtenir une distribution de la taille des particules de polymère particulièrement favorable pour ses utilisations.

La réaction de polymérisation peut être conduite à une température comprise entre 0 °C et 150 °C, de préférence entre 20 °C et 100 °C, soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite. Elle peut aussi être réalisée sous atmosphère inerte, et de 20 préférence sous azote.

Selon ce procédé, on peut obtenir le polymère préparé à partir de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique (AMPS) ou l'un de ses sels de sodium ou d'ammonium, avec un ester de l'acide (méth)acrylique et :

- 25 - d'un alcool en C₁₀-C₁₈ oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (Genapol C-080[®] de la société Clariant),
- d'un alcool oxo en C₁₁ oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (Genapol UD-080[®] de la société Clariant),
- d'un alcool oxo en C₁₁ oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (Genapol UD-070[®] de la société Clariant),
- 30 - d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 7 moles d'oxyde d'éthylène (Genapol LA-070[®] de la société Clariant),

- d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 9 moles d'oxyde d'éthylène (Genapol LA-090[®] de la société Clariant),
- d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (Genapol LA-110[®] de la société Clariant),
- 5 - d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 8 moles d'oxyde d'éthylène (Genapol T-080[®] de la société Clariant),
- d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 11 moles d'oxyde d'éthylène (Genapol T-110[®] de la société Clariant),
- d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 15 moles d'oxyde d'éthylène (Genapol T-150[®] de la société Clariant),
- 10 - d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 20 moles d'oxyde d'éthylène (Genapol T-200[®] de la société Clariant),
- d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène (Genapol T-250[®] de la société Clariant),
- 15 - d'un alcool en C₁₈-C₂₂ oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène,
- d'un alcool en iso-C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Selon un mode préféré de réalisation, le polymère est un copolymère d'AMPS et de méthacrylate d'alcool en C₁₆-C₁₈ comportant de 6 à 25 groupes oxyéthylénés, obtenus à partir d'acide méthacrylique ou d'un sel d'acide méthacrylique et d'un alcool en C₁₆-C₁₈ oxyéthyléné par 6 à 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Le polymère peut également être un copolymère d'AMPS et de méthacrylate d'alcool en C₁₂-C₁₄ comportant de 6 à 25 groupes oxyéthylénés, obtenus à partir d'acide méthacrylique ou d'un sel d'acide méthacrylique et d'un alcool en C₁₂-C₁₄ oxyéthyléné par 6 à 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Comme polymères de type AMPS préférés selon la présente invention, on peut citer :

- le copolymère non réticulé obtenu à partir de 92,65 % en moles d'AMPS et de 7,35 % en moles de méthacrylate d'alcool en C₁₆-C₁₈ comportant 8 groupes oxyéthylénés (Genapol T-080[®]),
- 30 - le copolymère non réticulé obtenu à partir de 91,5 % en moles d'AMPS et de 8,5 % en moles de méthacrylate d'alcool en C₁₂-C₁₄ comportant 7 groupes oxyéthylénés (Genapol LA-070[®]).

- le copolymère réticulé obtenu à partir de 96,45 % en moles d'AMPS et de 3,55 % en moles de méthacrylate d'alcool en C₁₆-C₁₈ comportant 25 groupes oxyéthylénés (Genapol T-250[®]), l'agent de réticulation est le triméthylol propane triacrylate,

5 - le copolymère réticulé obtenu à partir d'AMPS et de méthacrylate d'alcool en C₂₂ comportant 25 groupes oxyéthylénés ; ce polymère est vendu sous la dénomination Aristoflex HMB[®] par la société Clariant.

- le copolymère acrylamide / acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl)amino] 1-propane sulfonate (AMPS) de sodium tel que le Simulgel 600[®] sous forme d'émulsion contenant du polysorbate 80 à titre de tensioactif et contenant de l'isohexadécane à titre de phase huile, vendu par la société SEPPIC, ou encore le Simulgel EG[®], le Simulgel A[®] et le Simulgel 501[®] vendus par la même société.

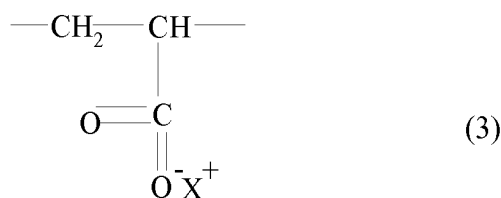
10 Le Simulgel 600[®] est notamment décrit dans le document FR 2 785 801. Il s'agit plus précisément d'un latex inverse. Le polyélectrolyte AMPS est de l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl)amino] 1-propanesulfonique partiellement ou totalement salifié notamment sous forme de sel de sodium ou de sel d'ammonium compris à hauteur de 30 à 50 % en proportions molaires dans le mélange comprenant de l'AMPS ainsi qu'un acrylamide, contenu quant à lui à hauteur de 50 à 70 %.

b) Les polymères dérivés d'acide acrylique

20 Les agents polymériques selon l'invention peuvent être également choisis parmi les dérivés d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique. Ces polymères peuvent comprendre :

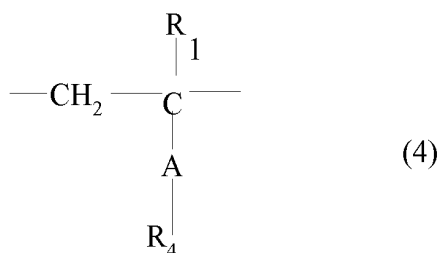
- de 50 à 99 % en moles de motif acide acrylique (AA) de formule (3) suivante :

25



30 dans laquelle X⁺ est un proton, un cation de métal alcalin, un cation alcalino-terreux ou l'ion ammonium ; et

- de 1 à 20 % en moles, et de préférence de 1 à 15 % en moles de motif de formule (4) suivante :



5

dans laquelle, R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆ (de préférence méthyle), A désigne un groupe ester ou amide ou un atome d'oxygène et R₄ désigne un alkyle linéaire ou ramifié comportant m atomes de carbone avec m allant de 6 à 30, de préférence de 10 à 25.

10

Comme polymères dérivés d'acide acrylique préférés selon la présente invention, on peut citer :

- le copolymère non réticulé obtenu à partir d'acide (méth)acrylique et de méthacrylate de stéareth-20, vendu sous la dénomination d'Aculyn 22[®] par la société Rohm and Haas,

15

- le copolymère non réticulé obtenu à partir d'acide (méth)acrylique et de méthacrylate de laureth-25, vendu sous la dénomination d'Aculyn 25[®] par la société Rohm and Haas,

20

- le copolymère non réticulé obtenu à partir d'acide (méth)acrylique et de méthacrylate de béheneth-25, vendu sous la dénomination d'Aculyn 28[®] par la société Rohm and Haas,

- le copolymère réticulé obtenu à partir d'acide (méth)acrylique et de vinyl néodécanoate, vendu sous la dénomination d'Aculyn 38[®] par la société Rohm and Haas,

25

- le copolymère réticulé obtenu à partir d'acide (méth)acrylique et de méthacrylate de stéareth-20, vendu sous la dénomination d'Aculyn 88[®] par la société Rohm and Haas,

- les copolymères réticulés d'alkyl-C₁₀-C₃₀ acrylate et d'acide (meth)acrylique, comme les Pemulen TR1[®] et TR2[®] vendus par la société Novéon,

30

- le copolymère réticulé d'acide acrylique et d'iso-décanoate de vinyle, vendu sous la dénomination Stabylen 30[®] par la société 3V,

- les copolymères réticulés obtenus à partir d'acide (méth)acrylique et de C₁₀-C₃₀ alkyl acrylate, vendus sous la dénomination de Carbopol ETD 2020[®] et de Carbopol 1382[®] par la société Novéon,
- le copolymère non réticulé obtenu à partir d'acide (méth)acrylique et d'itaconate de stéareth-20, vendu sous la dénomination de Structure 2001[®] par la société National Starch,
- le copolymère non réticulé obtenu à partir d'acide (méth)acrylique et d'itaconate de céteth-20, vendu sous la dénomination de Structure 3001[®] par la société National Starch,
- le copolymère non réticulé obtenu à partir d'acide (méth)acrylique, d' aminoacrylate et de C₁₀-C₃₀ alkyl PEG 20 itaconate, vendu sous la dénomination de Structure Plus[®] par la société National Starch,
- le copolymère non réticulé obtenu à partir d'acide (méth)acrylique, de méthylacrylate et de diméthyl méta-isopropenyl benzyl isocyanate d'alcool éthoxylé, vendu sous la dénomination de Viscophobe DB 1000[®] par la société Amerchol.
- Les copolymères obtenus à partir d'acide (méth)acrylique et de monomère acrylique portant un greffon siliconé décrit dans le brevet EP1946799.

Les polymères dérivés d'acide acrylique est en particulier un copolymère non réticulé obtenu à partir d'acide (méth)acrylique, de méthylacrylate et de diméthyl méta-isopropenyl benzyl isocyanate d'alcool éthoxylé.

c) Les dérivés de polyéther

Les agents polymériques épaississants selon l'invention peuvent être également choisis parmi les dérivés de polyéther.

Les dérivés de polyéther préférés sont des polyuréthanes hydrosolubles et notamment des composés polyéthylèneglycol (par exemple ayant de 45 à 160 motifs d'oxyde d'éthylène) portant aux extrémités une chaîne alkyle en C₈- C₂₀ via une liaison uréthane.

Parmi ceux-ci, on peut citer :

- le copolymère PEG-150 portant des extrémités stéaryle via des liaisons uréthanes, vendu sous la dénomination Aculyn 46[®] par la société Rohm and Haas,

- le copolymère PEG-150 portant des extrémités décyle via des liaisons uréthanes, vendu sous la dénomination Aculyn 44[®] par la société Rohm and Haas,

- le copolymère PEG-136 portant des extrémités stéaryle via des liaisons uréthanes, vendu sous la dénomination Nuvis FX 1100[®] par la société Elementis,

5 - le copolymère PEG-50 portant des extrémités stéaryle via des liaisons uréthanes, vendu sous la dénomination de Borchigel LW 44[®] par la société Borchers France.

Les polymères dérivés de polyéther peuvent également porter des chaînes grasses sans liaisons uréthane, comme par exemple le produit Pure Thix HH[®] vendu par la
10 société Sud Chemie.

Les polymères dérivés de polyéther peuvent également être choisis parmi les copolymères à blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, de formule suivante :



Dans laquelle x,y et z sont des nombres entiers tels que x+z va de 2 à 100 et y
15 va de 14 à 60, et plus particulièrement parmi les copolymères à blocs de formule précédente ayant un HLB allant de 7 à 16.

Ces copolymères à blocs peuvent notamment être choisis parmi les polycondensats tribloc polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène glycol et notamment parmi ceux vendus sous les dénominations:

20 - le Pluronic L42[®] de formule précédente avec x = z = 3 et y = 18 (HLB = 8)

- le Pluronic P84[®] (nom INCI : POLOXAMER 184) de formule précédente avec x = z = 12 et y = 27 (HLB = 14)

- le Pluronic P103[®] (nom INCI : POLOXAMER 333) de formule précédente avec x = z = 12 et y = 40 (HLB = 9)

25 - le Pluronic P123[®] (nom INCI : POLOXAMER 184) de formule précédente avec x = z = 14 et y = 48 (HLB = 8)

- le Pluronic L44[®] (nom INCI : POLOXAMER 124) de formule précédente avec x = z = 5 et y = 21 (HLB = 16).

30 Un agent polymérique épaississant de phase aqueuse conforme à l'invention peut également être choisi par les polymères d'origine naturelle, à savoir :

- la gomme xanthane, notamment celle commercialisée sous les dénominations Keltrol T[®] et Keltrol SF[®] par Kelco; ou Rhodigel SM[®] et Rhodigel 200[®] de Rhodia ;
- les alginates (Kelcosol[®] de Monsanto) et leurs dérivés tels que l'alginate de propylène glycol (Kelcoloid LVF[®] de Kelco) ;
- 5 - les carraghénanes de type iota, kappa et lambda ;
- les pectines de différents degrés de modification (HM et LM) ;
- les dérivés de cellulose et notamment la carboxyméthylcellulose (Aquasorb A500[®], Hercules), l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose
- 10 quaternisée ;
- les galactomannanes et leurs dérivés, tels que la gomme Konjac, Gellane, Caroube, Fennugrec, Karaya, Tragacanth, arabe, acacia, la gomme de guar, l'hydroxypropylguar, l'hydroxypropylguar modifié par des groupements méthylcarboxylate de sodium (Jaguar XC97-1[®], Rhodia), le chlorure de guar
- 15 hydroxypropyl tri-méthyl ammonium.
- les dérivés d'amidon ; et
- leurs mélanges.

Avantageusement, un agent polymérique épaississant de phase aqueuse

20 conforme à l'invention est choisi parmi les polymères dérivés d'acide acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), les polymères dérivés d'acrylamide, les polymères dérivés d'acide acrylique, les dérivés de polyéthers, les dérivés de cellulose, les dérivés d'amidon, les polysaccharides, et leurs mélanges.

De manière encore plus avantageuse, un agent polymérique épaississant de

25 phase aqueuse conforme à l'invention est choisi parmi :

- les copolymères acide polyacryliques/acrylates d'alkyle de type PEMULEN ;
- les copolymères AMPS/acrylamide de type notamment SEPIGEL[®] ou SIMULGEL[®] commercialisés par la société SEPPIC ;
- les copolymères AMPS/méthacrylates d'alkyle polyoxyéthylénés,
- 30 éventuellement réticulés, du type notamment Aristoflex HMS, LNC ou SNC de CLARIANT ;

- les copolymères dérivés de polyéthers de type notamment Nuvis FX1100 de Elementis ; et

- leurs mélanges.

De manière plus préférentielle, il s'agit des copolymères AMPS/acrylamide de type notamment SEPIGEL[®] ou SIMULGEL[®] commercialisés par la société SEPPIC.

Selon un mode de réalisation particulier, une composition anhydre selon l'invention comprend au moins un agent polymérique épaississant de phase aqueuse et un tensioactif de HLB inférieure à 12. En effet, cette association est particulièrement avantageuse dans le cas où la seconde composition est majoritairement aqueuse.

En effet ces deux ingrédients favorisent l'application sur les matières kératiniques et l'homogénéité du dépôt de la formule ainsi formée.

Selon une variante de réalisation avantageuse, une composition anhydre selon l'invention peut comprendre de 20 à 40 % en poids d'huile(s), de 10 à 40 % en poids, en particulier de 20 à 40 % en poids de polyol(s), de 1 à 10 % en poids, en particulier de 2 à 6 % en poids de particules creuses, de 2 à 5 % en poids de tensioactif de HLB inférieur à 12 et, le cas échéant, de 0,2 à 5 % en poids, en particulier de 0,5 à 3 % en poids d'agent(s) polymérique(s) épaississant(s) de phase aqueuse, et plus particulièrement de type AMPS et/ou copolymères acrylates, par rapport au poids total de ladite composition.

Plus particulièrement, une composition anhydre selon l'invention comprend au moins 20 % en poids, et plus particulièrement au moins 25 % en poids de phase pulvérulente, par rapport au poids total de ladite composition.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la première composition de l'invention se présente sous la forme d'une pâte molle, d'une pâte solide ou d'une composition pulvérulente.

B – SECONDE COMPOSITION

Comme précisé précédemment, une composition conforme à l'invention peut être mise en oeuvre sous une forme associée à une « seconde composition ».

Au sens de l'invention, une « seconde composition » est une composition liquide.

La présence de cette seconde composition est avantageuse en ce qu'elle permet la fluidification, notamment juste avant usage, de la première composition et ainsi la formation d'un produit cosmétique liquide présentant des propriétés de confort, d'application et éventuellement d'hydratation satisfaisantes et demeurant doté d'une innocuité satisfaisante bien que dénué de conservateur.

La mise en contact et le mélange de la première composition avec cette seconde composition provoque en effet la dispersion ou l'émulsification instantanée de ladite première composition.

Avantageusement, cette seconde composition peut comprendre au moins une phase aqueuse, de préférence caractérisée par de l'eau et/ou, éventuellement, un solvant hydrosoluble.

Par « solvant hydrosoluble », on désigne dans la présente invention un composé liquide à température ambiante et miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C et pression atmosphérique).

Les solvants hydrosolubles utilisables dans la seconde composition de l'invention peuvent en outre être volatils.

Parmi les solvants hydrosolubles pouvant être utilisés dans la seconde composition conforme à l'invention, on peut citer notamment les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol et l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol et le dipropylène glycol, les cétones en C₃ et C₄ et les aldéhydes en C₂-C₄.

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant miscible à l'eau) peut être présente dans la seconde composition en une teneur allant de 10 % à 100 % en poids, de préférence de 20 % à 95 % en poids, et mieux de 30 % à 80 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

Selon un premier mode de réalisation, la seconde composition peut être une composition comprenant plus de 80 % en poids, de préférence plus de 85 % en poids, et mieux plus de 90 % en poids d'eau, par rapport au poids total de ladite composition. Une

telle composition peut notamment prendre la forme d'une solution aqueuse, d'un gel aqueux ou d'une émulsion.

Selon une variante de ce mode de réalisation, la seconde composition de l'invention est de l'eau, notamment de l'eau à température ambiante.

5 Selon un autre mode de réalisation, la seconde composition de l'invention est anhydre et comprend plus de 60 % en poids, de préférence plus de 80 % en poids d'huile liquide, par rapport au poids total de ladite composition.

Selon encore un autre mode de réalisation, la seconde composition de l'invention est une composition cosmétique comprenant au moins une phase aqueuse compatible avec la première composition de l'invention, en particulier une composition de
10 soin, d'hygiène et/ou de maquillage d'une matière kératinique.

Toujours selon ce mode de réalisation, la seconde composition peut être sous forme d'une émulsion.

La seconde composition selon l'invention peut en particulier se présenter sous
15 forme d'une émulsion obtenue par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E), de consistance liquide ou semi-liquide du type lait, ou de consistance molle, semi-solide ou solide du type crème ou gel, ou encore d'émulsion multiple (E/H/E). Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

Selon une variante particulière de ce mode de réalisation, la seconde
20 composition est une crème de soin H/E.

Une seconde composition selon l'invention est également apte à comprendre tout composé tel que ceux considérés dans la première composition, à l'image par exemple de la phase grasse liquide.

La seconde composition peut également comprendre, un ou plusieurs
25 gélifiants, notamment hydrophiles, c'est-à-dire solubles ou dispersibles dans l'eau.

Comme gélifiants hydrophiles, on peut citer en particulier les polymères épaississants hydrosolubles ou hydrodispersibles. Ceux-ci peuvent notamment être choisis parmi : les polymères carboxyvinylés modifiés ou non, tels que les produits commercialisés sous les dénominations Carbopol (nom CTFA : carbomer) par la société
30 Goodrich ; les polyacrylates et polyméthacrylates tels que les produits vendus sous les dénominations de Lubrajel et Norgel par la société GUARDIAN ou sous la dénomination Hispagel par la société HISPANO CHIMICA ; les polyacrylamides ; les polymères et

copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, éventuellement réticulés et/ou neutralisés, comme le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) commercialisé par la société CLARIANT sous la dénomination « Hostacerin AMPS » (nom CTFA : ammonium polyacryldiméthyltauramide) ; les copolymères anioniques réticulés d'acrylamide et d'AMPS, se présentant sous la forme d'une émulsion E/H, tels ceux commercialisés sous le nom de SEPIGEL 305 (nom C.T.F.A. : Polyacrylamide/C13-14 Isoparaffin/Laureth-7) et sous le nom de SIMULGEL 600 (nom C.T.F.A. : Acrylamide/Sodium acryloyldiméthyltaurate copolymer/Isohexadecane/Polysorbate 80) par la société SEPPIC ; les biopolymères polysaccharidiques comme la gomme de xanthane, la gomme de guar, la gomme de caroube, la gomme d'acacia, les scléroglycanes, les dérivés de chitine et de chitosane, les carraghénanes, les gellanes, les alginates, les celluloses telles que la cellulose microcristalline, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose et l'hydroxypropylcellulose ; et leurs mélanges.

Comme gélifiants lipophiles, on peut citer par exemple les argiles modifiées telles que le silicate de magnésium modifié (bentone gel VS38 de RHEOX), l'hectorite modifiée par le chlorure de distéaryl diméthyl ammonium (nom CTFA : Distéardimonium hectorite) commercialisé sous la dénomination « bentone 38 CE » par la société RHEOX.

Pour une application en particulier de soin, une seconde composition selon l'invention peut comprendre au moins un agent hydratant (également appelé agent humectant).

Le ou les agents hydratants pourront être présents dans la seconde composition en une teneur allant de 0,1 à 15 % en poids, notamment de 0,5 à 10 % en poids, voire de 1 à 6 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Comme agents humectants ou hydratants, on peut citer notamment le sorbitol, les alcools polyhydriques, de préférence en C₂-C₈, et de façon encore préférée en C₃-C₆, tels que de préférence la glycérine, le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, la diglycérine, et leur mélange, le glycérol et ses dérivés, les éthers de glycol (ayant notamment de 3 à 16 atomes de carbone) tels que les alkyl(C₁-C₄)éther de mono, di- ou tripropylène glycol, les alkyl(C₁-C₄)éthers de mono, di- ou triéthylène glycol, l'urée et ses dérivés notamment l'Hydrovance (2-hydroxyéthyl urée) commercialisée par National Starch, les acides lactiques, l'acide hyaluronique, les AHA, les BHA, le pidolate de sodium, le xylitol, la

sérine, le lactate de sodium, l'ectoïne et ses dérivés, le chitosane et ses dérivés, le collagène, le plancton, un extrait d'imperata cylindra commercialisé sous la dénomination Moist 24 par la société Sederma, des homopolymères d'acide acrylique comme le Lipidure-HM[®] de NOF corporation, le beta-glucan et en particulier le sodium carboxymethyl beta-glucane de Mibelle-AG-Biochemistry ; un mélange d'huiles de passiflore, d'abricot, maïs, et son de riz commercialisé par Nestlé sous la dénomination NutraLipids[®] ; un dérivé C-glycoside tel que ceux décrits dans la demande WO 02/051828 et en particulier le C-β-D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane sous forme d'une solution à 30 % en poids en matière active dans un mélange eau/propylène glycol (60/40 % en poids) tel que le produit fabriqué par CHIMEX sous la dénomination commerciale « MEXORYL SBB[®] » ; une huile de rosier muscat commercialisée par Nestlé ; des sphères de collagène et de chondroïtine sulfate d'origine marine (Ateocollagen) commercialisées par la société Engelhard Lyon sous la dénomination sphères de comblement marines ; des sphères d'acide hyaluronique telles que celles commercialisées par la société Engelhard Lyon ; l'arginine, l'huile d'argan, et leurs mélanges.

De préférence, on utilisera un agent hydratant choisi parmi la glycérine, l'urée et ses dérivés notamment l'Hydrovance[®] commercialisée par National Starch, un dérivé C-glycoside tel que ceux décrits dans la demande WO 02/051828 et en particulier le C-β-D-xylopyranoside-2-hydroxy-propane sous forme d'une solution à 30 % en poids en matière active dans un mélange eau/propylène glycol (60/40 % en poids) tel que le produit fabriqué par CHIMEX sous la dénomination commerciale « MEXORYL SBB[®] » ; une huile d'argan, et leurs mélanges.

De préférence encore, on utilisera la glycérine.

Pour une application en particulier au soin ou au maquillage des peaux grasses, la seconde composition selon l'invention peut comprendre au moins un actif choisi parmi : les agents desquamants, les agents anti-séborrhéiques ; les agents anti-microbiens ; les agents apaisants ; et leurs mélanges.

Pour une application en particulier au soin ou au maquillage des peaux âgées, la seconde composition selon l'invention peut comprendre au moins un actif choisi parmi : les agents desquamants ou hydratants ; les agents dépigmentants ou anti-pigmentants ; les agents anti-glycation ; les agents anti-NO ; les agents stimulant la synthèse de

macromolécules dermiques ou épidermiques et/ou empêchant leur dégradation ; les agents stimulant la prolifération des fibroblastes ou des kératinocytes et/ou la différenciation des kératinocytes ; les agents myorelaxants ou dermo-décontractants ; les agents anti-radicalaires ou anti-pollution ; les agents tenseurs ; et les agents agissant sur la micro-circulation ; et leurs mélanges.

Les compositions de ce type peuvent avoir la forme d'un produit de soin ou de maquillage du visage et/ou du corps, et être conditionnées par exemple sous forme de crème en pot ou de fluide en tube ou en flacon pompe.

Selon un mode de réalisation particulier, un produit issu de la mise en contact d'une première et seconde compositions conformes à l'invention peut comprendre de 5 % à 70 % en poids, de préférence de 10 % à 60 % en poids de première composition, et de 30 % à 95 % en poids, de préférence de 40 % à 90 % en poids de seconde composition.

Selon un mode de réalisation particulier, un tel produit peut comprendre les première et seconde compositions dans un rapport pondéral variant de 0,05 à 2, et de préférence de 0,1 à 1.

Le contact entre les première et seconde compositions peut être réalisé de différentes manières, notamment comme proposé ci-après :

- la première composition et la seconde composition peuvent être mélangées avec les doigts ou avec un applicateur puis appliquées sur la peau ;

- la première composition peut être appliquée consécutivement à l'application de la seconde composition sur une matière kératinique, en particulier la peau, ou inversement, la mise en contact entre les première et seconde compositions ayant alors lieu directement sur la surface à traiter ; ou

- un applicateur peut être préalablement enduit avec la deuxième composition, ledit applicateur étant alors dédié à être mis en contact avec la première composition, ou inversement, puis à être mis en contact avec une matière kératinique, en particulier la peau.

L'applicateur peut notamment se présenter sous la forme d'une éponge, d'une mousse, d'un tissu, d'un rouleau, d'un pinceau, d'une brosse ou d'un rouleau.

**AUTRES COMPOSANTS POUVANT ETRE CONTENUS DANS LES
COMPOSITIONS SELON L'INVENTION**

L'une quelconque des première et seconde compositions de l'invention peut également comprendre en outre tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, par exemple choisi parmi des agents tensioactifs et co-tensioactifs, des cires, des composés pâteux, des gommes, des plastifiants, des gélifiants, des épaississants, des agents antioxydants, des colorants, des émoullients, des hydratants, des oligo-éléments, des adoucissants, des séquestrants, des vitamines, des conservateurs, des parfums, des neutralisants, des agents antiseptiques, des actifs anti-âges, et leurs mélanges.

Il relève des opérations de routine de l'homme de l'art d'ajuster la nature et la quantité des additifs présents dans les compositions conformes à l'invention, de telle sorte que les propriétés cosmétiques désirées de celles-ci n'en soient pas affectées.

Selon un mode de réalisation, un produit de l'invention résultant du mélange des première et seconde compositions peut avantageusement se présenter sous la forme d'un fond de teint liquide, en particulier d'une émulsion ou d'une dispersion.

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

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples décrits ci-après. Sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique.

Exemples**Exemple 1 : Fond de teint**

Phase	Matières premières	% en poids
Phase I	PEG-8	13,00
	PROPYLENE GLYCOL	13,00
	GLYCERINE	10,00
	COPOLYMERE D'ACRYLAMIDE/SODIUM ACRYLOYL DIMETHYLTAURATE (et) ISOHEXADECANE (et) POLYSORBATE 80 (1)	3,00
	SESQUIOLEATE DE SORBITAN	3,00
	DIMETHICONE (100 est)	12,00
	ISONONANOATE D'ISONONYLE	12,00
Phase II	SERICITE	6,50
	KAOLIN	10,00
	SILICA SILYLATE (2)	2,50
	OXYDE DE FER	4,50
	OXYDE DE TITANE	10,50

(1) Simulgel 600 de Seppic

(2) VM-2270 Aerogel Fine Particles de DOW CORNING

5

Les différents ingrédients des phases I et II sont mélangés dans un pétrin pendant quelques minutes. Le produit obtenu est une pâte molle légèrement pulvérulente.

Le produit peut s'appliquer tel quel sur le visage.

10 Une noisette de produit peut également être mélangée dans le creux de la main avec de l'eau puis appliqué sur le visage.

Quelque soit le mode d'utilisation considéré, l'utilisatrice obtient un dépôt homogène sur la peau, confortable et hydratant, et qui dure tout au long de la journée.

15 Parallèlement, une première composition solide anhydre témoin est préparée selon le même protocole que décrit ci-dessus. Cette composition témoin diffère de celle décrite ci-dessus par le fait qu'elle inclut, à titre de tensio-actif, un tensio-actif non

conforme à l'invention, à savoir le Cremophor RH60 de BASF qui est un tensio-actif de HLB comprise entre 15 et 17.

Une seconde composition solide anhydre témoin est préparée selon le même protocole que décrit ci-dessus. Cette seconde composition témoin diffère de celle décrite ci-dessus par le fait que l'on remplace le tensio-actif par de l'huile isononanoate d'isononyle.

Quelque soit le mode d'utilisation considéré, l'utilisatrice obtient avec ces deux compositions témoin un dépôt sur la peau qui est très inhomogène.

10 Exemple 2 : Fond de teint

Phase	Matières premières	% en poids
Phase I	PEG-8	9,00
	PROPYLENE GLYCOL	10,00
	GLYCERINE	10,00
	POLYMERE RETICULE DIMETHICONE/PEG-10/15 (3)	4,50
	POLYMERE RETICULE DIMETHICONE/POLYGLYCERIN-3 (4)	5,50
	DIMETHICONE	9,00
	ETHYLHEXYL PALMITATE	9,00
	ISODODECANE	9,00
Phase II	SERICITE	6,50
	KAOLIN	7,50
	SILICA SILYLATE (2)	3,00
	COPOLYMERE D'ACRYLATES (5)	2,00
	OXYDE DE FER	4,50
	OXYDE DE TITANE	10,50

(3) KSG-210 de Shin-Etsu

(4) KSG-710 de Shin-Etsu

(2) VM-2270 Aerogel Fine Particles de DOW CORNING

(5) EXPANCEL 551 DE40 D42 de AKZO NOBEL

Les différents ingrédients des phases I et II sont mélangés dans un pétrin pendant quelques minutes. Le produit obtenu est une pâte molle.

Le produit peut s'appliquer tel quel sur le visage.

5 Une noisette de produit peut également être mélangée dans le creux de la main avec de l'eau, et ce dans un rapport ½ d'eau et ½ de pâte, puis appliqué sur le visage.

Quelque soit le mode d'utilisation considéré, l'utilisatrice obtient un dépôt homogène sur la peau confortable et hydratant qui dure tout au long de la journée.

10 Parallèlement, une composition solide anhydre témoin est préparée selon le même protocole que décrit ci-dessus. Cette composition témoin diffère de celle décrite ci-dessus par le fait qu'elle inclut, à la place des élastomères siliconés émulsionnant, un tensio-actif non conforme à l'invention, à savoir le Cremophor RH60 de BASF.

15 Quelque soit le mode d'utilisation considéré, l'utilisatrice obtient avec cette composition témoin un dépôt sur la peau qui présente des propriétés cosmétiques moindres.

Exemple 3 : Fond de teint

Phase	Matières premières	% en poids
Phase I	PEG-8	9,00
	PROPYLENE GLYCOL	10,00
	GLYCERINE	10,00
	SORBITAN SESQUIOLEATE	3,00
	POLYMERE RETICULE DIMETHICONE/PEG-10/15 (1)	4,50
	POLYMERE RETICULE DIMETHICONE/POLYGLYCERIN-3 (4)	5,50
	DIMETHICONE	9,00
	ETHYLHEXYL PALMITATE	6,00
	ISODODECANE	9,00
	SERICITE	6,50

Phase II	KAOLIN	7,50
	SILICA SILYLATE (2)	3,00
	COPOLYMER D'CRYLATES (5)	2,00
	OXYDE DE FER	4,50
	OXYDE DE TITANE	10,50

(3) KSG-210 de Shin-Etsu

(4) KSG-710 de Shin-Etsu

(2) VM-2270 Aerogel Fine Particles de DOW CORNING

(5) EXPANCEL 551 DE40 D42 de AKZO NOBEL

5

Les différents ingrédients des phases I et II sont mélangés dans un pétrin pendant quelques minutes. Le produit obtenu est une pâte molle.

Le produit peut s'appliquer tel quel sur le visage.

10 Une noisette de produit peut également être mélangée dans le creux de la main avec de l'huile benzoate d'alcool C12/C15 (Tegosoft TN de Evonik Goldschmidt), et ce dans un rapport 1/4 d'huile et 3/4 de pâte, puis appliqué sur le visage.

Quelque soit le mode d'utilisation considéré, l'utilisatrice obtient un dépôt sur la peau confortable et hydratant qui dure tout au long de la journée.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique solide et anhydre comprenant au moins :
 - un polyol en C₂-C₃₂ ;
 - au moins 1 % en poids de particules creuses par rapport au poids total de ladite composition,
 - une huile, et
 - un tensio-actif choisi parmi les tensio-actifs de HLB inférieur à 12, les élastomères de silicone réticulés émulsionnants, et leurs mélanges.
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ladite composition comprend de 10 % à 60 % en poids, de préférence de 20 % à 40 % en poids d'huile(s), par rapport au poids total de ladite composition.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend de 1 à 15 % en poids, de préférence de 2 à 6 % en poids de particules creuses, par rapport au poids total de ladite composition.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules creuses sont choisies parmi des particules creuses d'un copolymère expansé de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile ou de chlorure de vinylidène, d'acrylonitrile et de méthacrylate de méthyle, des particules d'aérogels de silice hydrophobe, et leurs mélanges, de préférence des particules d'aérogels de silice hydrophobe, et mieux des particules d'aérogels de silice hydrophobe présentant une surface spécifique par unité de masse (S_M) allant de 500 à 1500 m²/g, de préférence de 600 à 1200 m²/g, et une taille exprimée en diamètre moyen en volume ($D[0,5]$) allant de 1 à 1500 µm,, mieux de 1 à 1000 µm, de préférence de 1 à 100 µm, en particulier de 1 à 30 µm, de préférence encore de 5 à 25 µm.
5. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les particules d'aérogels de silice hydrophobe présentent une surface spécifique par unité de masse (S_M) allant de 600 à 800 m²/g, et une taille exprimée en diamètre moyen en volume ($D[0,5]$) allant de 5 à 20 µm, mieux de 5 à 15 µm.
6. Composition selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que les particules d'aérogels de silice hydrophobe présentent une densité tassée (ρ) allant de 0,04g/cm³ à 0,10 g/cm³, de préférence de 0,05g/cm³ à 0,08g/cm³.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée en ce que les particules d'aérogels de silice hydrophobe ont une capacité d'absorption d'huile mesurée au WET POINT allant de 5 à 18 ml/g, de préférence de 6 à 15 ml/g et mieux de 8 à 12 ml/g de particules.

5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisée en ce que les particules d'aérogels de silice hydrophobe sont des particules de silice triméthylsiloxylée.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend au moins 10 % en poids, de préférence au moins 15 % en poids, et mieux de 20 % à 40 % en poids de polyol(s), par rapport au poids total de ladite composition.

10 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif est choisi parmi les tensioactifs de HLB inférieur à 12, de préférence parmi :

- 15 - les esters et éthers d'oses,
- les esters d'acides gras (notamment d'acide en C₈-C₂₄, et de préférence en C₁₆-C₂₂) et de polyol,
- les esters de polyols,
- les tensioactifs siliconés de type polydiméthylsiloxanes comportant à la fois
20 des groupements oxyéthylénés et des groupements oxypropylénés et diméthicone copolyol ;
- les alkyl diméthicones copolyols,
- les tensioactifs siliconés de type polyglyceryl diméthicone, et
- leurs mélanges.

25 11. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ledit tensioactif possède un HLB de 3 à 10, et est de préférence choisi les esters et éthers d'oses, les tensioactifs siliconés de type polydiméthylsiloxanes comportant à la fois des groupements oxyéthylénés et des groupements oxypropylénés et diméthicone copolyol, les alkyl diméthicone copolyols, et leurs mélanges.

30 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le tensioactif est choisi parmi les élastomères de silicone réticulés

émulsionnants, de préférence parmi les élastomères de silicone polyoxyalkylénés, les élastomères de silicone polyglycérolés, et leurs mélanges.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend de 0,1 à 20 % en poids, de préférence de 0,2 à 10 % en poids de tensioactif(s), par rapport au poids total de ladite composition.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend en outre au moins un agent polymérique épaississant de phase aqueuse, de préférence choisi parmi les polymères dérivés d'acide acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, les polymères dérivés d'acrylamide, les polymères dérivés d'acide acrylique, les dérivés de polyéthers, les dérivés de cellulose, les dérivés d'amidon, les polysaccharides et leurs mélanges.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition comprend de 0,1 à 10 % en poids, de préférence 0,2 à 5 % en poids, et mieux de 0,5 à 3 % en poids d'agent(s) polymérique(s) épaississant(s) de phase aqueuse, par rapport au poids total de ladite composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend, à titre de phase pulvérulente, outre lesdites particules creuses, au moins un matériau particulière choisi parmi :

- les charges ;
- les pigments ;
- les nacres ;
- les particules à reflet métallique ; et
- leurs mélanges.

17. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que ladite composition comprend de 15 à 70 % en poids, de préférence de 20 à 60 % en poids, et mieux de 25 à 50 % en poids de phase pulvérulente, par rapport au poids total de ladite composition.

18. Produit cosmétique extemporané comprenant au moins :
- une première composition anhydre telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 ; et
- une seconde composition liquide.

19. Procédé cosmétique comprenant au moins les étapes consistant à :

- a) disposer d'au moins une première composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 ;
- b) mélanger au moins une partie de ladite première composition avec au moins une partie d'une seconde composition ; et
- 5 c) procéder à l'application d'au moins une partie du mélange obtenu en b) en surface d'une matière kératinique.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 745946
FR 1060914

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 779 649 A1 (OREAL [FR]) 17 décembre 1999 (1999-12-17) * exemple 3 * * page 1, ligne 42 - page 2, ligne 8 *	1-19	A61K8/72 A61Q1/00
A	EP 0 692 242 A1 (CIRD GALDERMA [FR]) 17 janvier 1996 (1996-01-17) * page 2, ligne 24 - ligne 32 * * page 3, ligne 23 - ligne 25 *	1-19	
X	EP 0 843 997 A2 (SHISEIDO CO LTD [JP]) 27 mai 1998 (1998-05-27)	1,3,4, 10,11, 13,16,17	
Y	* page 2, ligne 26 - ligne 43; exemples *	1-19	
A	FR 2 700 952 A1 (OREAL [FR]) 5 août 1994 (1994-08-05) * page 1, ligne 29 - ligne 35 * * page 3, ligne 13 - ligne 23 * * page 3, ligne 28 - page 4, ligne 10 * * exemples *	1-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	MINTEL: "Superfit Makeup", GNPD, novembre 2008 (2008-11), XP002650586, * le document en entier *	1-19	A61K A61Q
A	EP 0 905 206 A2 (SHISEIDO CO LTD [JP]) 31 mars 1999 (1999-03-31) * page 11; exemples 1,2, 6,7 *	1-19	
A	EP 0 755 670 A1 (OREAL [FR]) 29 janvier 1997 (1997-01-29) * exemples *	1-19	
X	US 2006/140890 A1 (ATUSHI MILDA ET AL) 29 juin 2006 (2006-06-29)	1-7,10, 11,13-15	
Y	* alinéas [0001], [0008], [0015]; exemple 10 *	1-19	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24 août 2011		Krattinger, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1060914 FA 745946**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 24-08-2011

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2779649	A1	17-12-1999	CA 2274644 A1	15-12-1999
			DE 69900052 D1	08-03-2001
			DE 69900052 T2	31-05-2001
			EP 0966956 A1	29-12-1999
			ES 2156036 T3	01-06-2001
			JP 3449949 B2	22-09-2003
			JP 2000026276 A	25-01-2000
			KR 20000006085 A	25-01-2000
			US 6303108 B1	16-10-2001

EP 0692242	A1	17-01-1996	AT 151271 T	15-04-1997
			AU 671940 B2	12-09-1996
			AU 2489595 A	25-01-1996
			CA 2153542 A1	12-01-1996
			DE 69500225 D1	15-05-1997
			DE 69500225 T2	17-07-1997
			ES 2103625 T3	16-09-1997
			FR 2722102 A1	12-01-1996
			JP 3241238 B2	25-12-2001
			JP 8040870 A	13-02-1996
			US 5660839 A	26-08-1997

EP 0843997	A2	27-05-1998	DE 69729842 D1	19-08-2004
			DE 69729842 T2	14-07-2005
			JP 3573890 B2	06-10-2004
			JP 10158115 A	16-06-1998
			TW 414714 B	11-12-2000
			US 5961995 A	05-10-1999

FR 2700952	A1	05-08-1994	AT 143794 T	15-10-1996
			CA 2114495 A1	30-07-1994
			DE 69400657 D1	14-11-1996
			EP 0614656 A1	14-09-1994
			ES 2094626 T3	16-01-1997
			JP 6234616 A	23-08-1994
			US 5593680 A	14-01-1997

EP 0905206	A2	31-03-1999	CN 1220140 A	23-06-1999
			JP 11092688 A	06-04-1999

EP 0755670	A1	29-01-1997	AR 002789 A1	29-04-1998
			AT 153238 T	15-06-1997
			AU 694961 B2	06-08-1998
			AU 6129696 A	10-02-1997
			BR 9609602 A	23-02-1999
			CA 2224481 A1	30-01-1997

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1060914 FA 745946**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 24-08-2011

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0755670	A1		CN 1195979 A	14-10-1998
			DE 69600020 D1	26-06-1997
			DE 69600020 T2	28-08-1997
			ES 2105914 T3	16-10-1997
			FR 2736543 A1	17-01-1997
			WO 9702806 A1	30-01-1997
			JP 3242667 B2	25-12-2001
			JP 11507392 T	29-06-1999
US 2006140890	A1	29-06-2006	AU 2003271152 A1	04-05-2004
			CN 1703195 A	30-11-2005
			WO 2004032893 A1	22-04-2004