

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



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

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/112875 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/043

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/050337

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0451006 19 mai 2004 (19.05.2004) FR
60/583,485 29 juin 2004 (29.06.2004) US

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

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **ILEKTI,
Philippe** [FR/FR]; 9 rue Marceau, F-94700 MAISONS
ALFORT (FR).

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

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,

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

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

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

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

(54) Title: AQUEOUS NAIL VARNISH FILM

(54) Titre : FILM DE VERNIS A ONGLES AQUEUX

(57) Abstract: The invention relates to a flexible article which is used to make up and/or care for nails and/or false nails, comprising at least: one adhesive layer, and at least one polymeric film which is obtained by evaporating the aqueous phase of an aqueous dispersion of particles of at least one film-forming polymer.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un article souple de maquillage et/ou de soin des ongles et/ou faux ongles comprenant au moins : - une couche adhésive, et - au moins un film polymérique obtenu par évaporation de la phase aqueuse d'une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène.



WO 2005/112875 A1

Film de vernis à ongles aqueux

La présente invention concerne un article souple destiné à être appliqué sur les faux ongles ou les ongles pour leur maquillage et/ou leur soin.

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

10 Tout d'abord, son application nécessite un certain temps. D'autre part, ce type de maquillage implique d'être répété à bref délai compte tenu de sa tenue insuffisante. En effet, très rapidement, généralement au terme de trois à cinq jours, le vernis appliqué s'écaille et sa brillance diminue. Il est alors nécessaire de procéder à une étape de démaquillage et une nouvelle opération de maquillage.

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

Plusieurs alternatives ont déjà été proposées pour tenter de surmonter, au moins en partie, les inconvénients précités. Ainsi, des produits de maquillage des ongles ont été proposés sous la forme de kit de deux compositions liquides de vernis à ongles. Toutefois,
20 l'amélioration de la tenue est dans ce cas acquise au détriment des conditions d'application qui multiplient par deux le nombre de couches à appliquer.

Une autre alternative a consisté à développer des compositions de vernis à ongles à base de dispersion de polymères en phase aqueuse, et donc satisfaisantes en terme olfactif. Malheureusement, les vernis correspondants s'avèrent présenter une tenue
25 insuffisante dans le temps.

La présente invention vise précisément à proposer un mode de maquillage et/ou de soin des ongles ou des faux ongles permettant précisément, par opposition aux formulations liquides classiques de type vernis à ongles, d'être d'application aisée et rapide pour l'utilisatrice, doté d'une tenue dans le temps significativement améliorée et une teneur
30 nettement réduite en solvant(s) organique(s).

La présente invention propose ainsi un article de maquillage et/ou de soins des ongles ou des faux ongles qui se présente sous la forme d'un film adhésif réalisé à partir d'une dispersion de particules d'au moins un polymère filmogène en phase aqueuse.

5 La présente invention concerne donc selon un premier aspect, un article souple de maquillage et/ou de soin des ongles et/ou faux ongles comprenant au moins :

- une couche adhésive, et
- au moins un film polymérique obtenu par évaporation de la phase aqueuse d'une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène.

10 Selon une variante de l'invention, l'article comprend en outre entre la couche adhésive et le film polymérique, au moins un film de vernis coloré.

Ce film de vernis est obtenu par réticulation ou évaporation de la phase solvant organique ou aqueuse d'une solution ou dispersion d'au moins un polymère filmogène.

Selon une autre variante de l'invention, le film polymérique est transparent.

15 Tel qu'utilisé ici, le terme « transparent » signifie que le revêtement a un index HAZE_{BYK} de moins de 5 tel que mesuré avec un brillancemètre de type KYKHAZEGLOSS.

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

- 20 a) au moins une couche d'une composition à base d'au moins un matériau adhésif, et
- b) au moins une couche d'une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène, l'évaporation de la phase aqueuse étant réalisée consécutivement au dépôt de celle-ci de manière à obtenir un film polymérique.

25 Selon une première variante de l'invention, le procédé comprend au moins les étapes consistant à :

- a) déposer sur un support amovible au moins une couche d'un matériau adhésif,
- 30 b) déposer sur ladite couche adhésive au moins une couche d'une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène, et
- c) évaporer ladite dispersion de manière à obtenir un film polymérique.

Selon une seconde variante de l'invention, le procédé comprend au moins les étapes consistant à :

- 5 a) déposer sur un support amovible au moins une couche d'une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène,
- b) évaporer ladite dispersion de manière à obtenir un film polymérique,
- c) déposer sur ledit film obtenu en b) au moins une couche d'un matériau adhésif,
- d) si nécessaire sécher au moins partiellement l'article ainsi obtenu,
- e) recouvrir la couche adhésive obtenue en c) par un support amovible, et
- 10 f) récupérer ledit article par pelage du film polymérique du support en a).

Selon ces deux variantes, l'étape d'évaporation peut être avantageusement modulée pour obtenir un état seulement partiellement sec dudit film polymérique.

15 Selon une autre variante de l'invention, ledit procédé comprend en outre une étape consistant à former entre la couche adhésive et le film polymérique, un film de vernis coloré.

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

Au sens de la présente invention, le terme partiellement sec entend qualifier le fait que l'article obtenu après formation du film réticulé n'est pas totalement exempt du solvant résiduel. En particulier, il possède une teneur en matière sèche inférieure à 80 %, en particulier inférieure à 75 % et plus particulièrement inférieure à 70 % en poids par rapport à son poids total.
25

Selon un mode de réalisation particulier, ce conditionnement comporte un réservoir, comme par exemple une poche, souple ou non, apte à contenir de manière étanche un produit pour préserver ledit article d'un séchage total et prématuré avant son utilisation.
30

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

- 5 - au moins une couche d'une composition à base d'au moins un matériau adhésif,
- au moins une couche d'une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène, l'évaporation de la phase aqueuse étant réalisée consécutivement au dépôt de ladite composition et contrôlée de manière à obtenir un article partiellement sec, et
- 10 - le conditionnement dudit article à un état partiellement sec au sein d'un conditionnement sensiblement étanche à l'air.

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

15 Selon un cinquième aspect, la présente invention concerne un procédé de maquillage des ongles utilisant un article tel que défini précédemment, comprenant le fait d'appliquer la face adhésive de l'article sur un ongle naturel ou synthétique, et éventuellement le fait d'exercer une pression sur l'article afin de le faire adhérer sur l'ongle.

20 Les inventeurs ont ainsi constaté qu'il est possible d'obtenir des articles souples de maquillage et/ou de soin des ongles et conformes aux exigences précédentes, sous réserve que cet article possède un film de vernis obtenu par évaporation d'une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène.

L'article conforme à l'invention présente avantageusement une longue tenue, 25 en particulier d'au moins cinq jours. Il est en outre résistant à l'eau, aux frottements et aux chocs, ne présentant pas d'usure ni d'écaillage. De plus, l'article conforme à l'invention, présente une facilité d'application particulièrement satisfaisante.

Au sens de la présente invention, le terme « souple » qualifie une flexibilité 30 suffisante de l'article selon l'invention. Plus précisément, cet article se présente sous la forme d'un film apte à se prêter à des déformations mécaniques de type étirement pour l'ajuster à la surface d'un ongle. Cette déformabilité est notamment caractérisée par le paramètre de déformation à la rupture ϵ_r discuté ci-après. A ce titre, l'article selon

l'invention se différencie d'un faux ongle qui se caractérise par une rigidité incompatible avec une telle déformation mécanique.

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

15 ARTICLE SELON L'INVENTION

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

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

30 Dans un produit selon l'invention, l'article selon l'invention possède avantageusement une teneur en matière sèche inférieure à 80 %, notamment inférieure à 75 % et plus particulièrement inférieure à 70 % en poids par rapport à son poids total. Ledit

article peut par ailleurs posséder une teneur en matière sèche supérieure à 60 %, notamment supérieure à 65 % en poids par rapport à son poids total. Comme précisé précédemment, l'article partiellement sec, extrait du conditionnement et exposé à l'air ambiant, acquiert un état sec tel que défini précédemment dans un délai de 24 h.

5 De préférence, la quantité de matière sèche, communément appelée « extrait sec » des articles selon l'invention, est mesurée par échauffement de l'échantillon considéré par des rayons infrarouges de 2 μm à 3,5 μm de longueur d'onde. Les substances contenues dans lesdits articles qui possèdent une pression de vapeur élevée, s'évaporent sous l'effet de ce rayonnement. La mesure de la perte de poids de l'échantillon permet de
10 déterminer « l'extrait sec » de l'article. Ces mesures sont réalisées au moyen d'un dessiccateur à infrarouges commercial LP16 de chez Mettler. Cette technique est parfaitement décrite dans la documentation de l'appareil fournie par Mettler.

Le protocole de mesure est le suivant.

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

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

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

Reprise à l'eau

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

Selon la présente demande, on entend par "reprise à l'eau", le pourcentage d'eau absorbé par l'article après 60 minutes d'immersion dans l'eau, à 25 °C (température ambiante). La reprise à l'eau est mesurée pour des morceaux d'environ 1 cm² découpés
30 dans l'article sec. Ils sont pesés (mesure de la masse M1) puis immergés dans l'eau pendant 60 minutes ; après immersion, le morceau de film est essuyé pour éliminer

l'excédent d'eau en surface puis pesé (mesure de la masse M2). La différence M2 – M1 correspond à la quantité d'eau absorbée par le film.

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

5

Module de conservation E'

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

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

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

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

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

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

Déformation et Energie à la rupture

Avantageusement, les articles selon l'invention, possèdent une déformation à la rupture ϵ_r supérieure ou égale à 5 %, notamment allant de 5 à 500 %, de préférence supérieure ou égale à 15 %, notamment allant de 15 à 400 % et/ou une énergie à rupture par unité de volume W_r supérieure ou égale à 0,2 J/cm³, notamment allant de 0,2 à 100 J/cm³, de préférence supérieure à 1 J/cm³, notamment allant de 1 à 50 J/cm³.

La déformation à la rupture et l'énergie à rupture par unité de volume sont déterminées par des essais de traction effectués sur un film d'environ 200 μm d'épaisseur.

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

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

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

On impose donc une vitesse de déplacement et on mesure simultanément l'allongement ΔL de l'éprouvette et la force F nécessaire pour imposer cet allongement. C'est à partir de ces données ΔL et F que l'on détermine les paramètres contraintes σ et
15 déformation ε .

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

20 La déformation à la rupture ε_r est la déformation maximale de l'échantillon avant le point de rupture (en %).

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

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

25 DISPERSION AQUEUSE DE PARTICULES DE POLYMER(S) FILMOGENE(S)

Comme indiqué précédemment, l'article conforme à l'invention comporte un film obtenu par évaporation d'au moins une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène. Ces particules solides peuvent être de nature anionique, cationique
30 ou neutre.

Dans la présente invention, on entend par « aqueux », un milieu liquide à base d'eau et/ou de solvants hydrophiles. Ce milieu liquide aqueux peut être constitué essentiellement d'eau. Il peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) miscible(s) à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieure ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄.

Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu sur un support, à une température allant de 20 °C à 150 °C.

Conformément à la présente invention, le polymère filmogène est présent sous la forme de particules en dispersion aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

Une dispersion convenant à l'invention, peut comprendre un ou plusieurs types de particules, ces particules pouvant varier par leur taille, par leur structure et/ou par leur nature chimique.

La taille des particules de polymères en dispersion aqueuse peut varier de 5 à 500 nm, et est en particulier de 10 à 150 nm. On peut toutefois utiliser des particules de taille allant jusqu'à 1 micron.

La taille des particules peut être mesurée par exemple avec un appareil de type Brookhaven BI-90 par la technique de diffusion de la lumière, ou avec un granulomètre de type Malvern mastersizer 2000, ou bien encore par microscopie électronique.

De manière générale, la dispersion aqueuse utilisée pour réaliser un article conforme à l'invention comprend de 0,5 à 60 % en poids, et en particulier de 1 à 50 % en poids total de matière sèche de polymère filmogène, par rapport au poids total de la dispersion.

Selon un mode de réalisation particulier, l'article de l'invention est un film multicouche réalisé en plusieurs étapes à partir de différentes dispersions aqueuses de polymère filmogène.

Plus précisément, il peut s'agir d'un film multicouche réalisé par superposition d'au moins deux voire plus de couches obtenues respectivement par évaporation de la phase aqueuse de dispersions de particules de polymère(s) filmogène(s) de natures différentes. Dans un tel un mode de réalisation particulier, on peut utiliser une première dispersion aqueuse d'au moins un polymère filmogène ayant au moins une, notamment

5 dispersion aqueuse d'au moins un polymère filmogène ayant au moins une, notamment ayant une, température de transition vitreuse Tg_1 inférieure ou égale à 20 °C, notamment allant de -120 °C à 20 °C, et en particulier inférieure à 10 °C, notamment allant de -120 °C à 0 °C, et plus particulièrement allant de -70 °C à -30 °C. La dispersion est déposée sur un support, puis est séchée à une température de 50 à 150 °C. On utilise ensuite une deuxième

10 dispersion aqueuse qu'on dépose sur cette première couche, deuxième dispersion aqueuse d'au moins un polymère filmogène ayant au moins une température de transition vitreuse Tg_2 supérieure ou égale à 30 °C, notamment allant de 30 °C à 200 °C, et avantageusement supérieure ou égale à 50 °C, notamment allant de 50 °C à 200 °C, et en particulier supérieure ou égale à 80 °C, notamment allant de 80 °C à 180 °C. L'ensemble est ensuite

15 séché généralement partiellement à une température de 50 °C à 150 °C, en particulier à une température supérieure à 100 °C.

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

20 générale ces polymères peuvent être des polymères statistiques, des copolymères blocs de type A-B, multi blocs A- B-A ou encore ABCD..., voire des polymères greffés.

Polymère filmogène radicalaire,

Par « polymère radicalaire », on entend un polymère obtenu par

25 polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

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

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

Comme monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide ou monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise en particulier l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus particulièrement l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C_1 - C_{20} , plus particulièrement en C_1 - C_8 , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C_6 - C_{10} , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C_2 - C_6 .

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

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

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

Les esters de l'acide (méth)acrylique sont en particulier des (méth)acrylates d'alkyle.

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

Comme amides des monomères acide, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyle en C_2 - C_{12} . Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide et le N-t-octyl acrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être

polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

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

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

La liste des monomères donnée n'est pas limitative et il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères
10 acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

Comme polymère vinylique, on peut également utiliser les polymères acryliques siliconés.

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

Polycondensat

Comme polymère filmogène de type polycondensat, on peut citer les
20 polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée/polyuréthanes, les polyuréthanes siliconés, et leurs mélanges.

Le polyuréthane filmogène peut être, par exemple, un copolymère
25 polyuréthane, polyurée/uréthane, ou polyurée, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, comportant seule ou en mélange au moins une séquence choisie parmi :

- une séquence d'origine polyester aliphatique et/ou cycloaliphatique et/ou aromatique, et/ou,
- 30 - une séquence siliconée, ramifiée ou non, par exemple polydiméthylsiloxane ou polyméthylphénylsiloxane, et/ou
- une séquence comportant des groupes fluorés.

Les polyuréthanes filmogènes tels que définis dans l'invention peuvent être également obtenus à partir de polyesters, ramifiés ou non, ou d'alkydes comportant des hydrogènes mobiles que l'on modifie par réaction avec un diisocyanate et un composé organique bifonctionnel (par exemple dihydro, diamino ou hydroxyamino), comportant en plus soit un groupement acide carboxylique ou carboxylate, soit un groupement acide sulfonique ou sulfonate, soit encore un groupement amine tertiaire neutralisable ou un groupement ammonium quaternaire.

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut également citer les polyesters, les polyesters amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides, et les résines époxyesters.

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

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

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

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools.

Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

Polymère d'origine naturelle

5 On peut utiliser dans la présente invention des polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, comme la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques insolubles dans l'eau tels que la nitrocellulose, les esters de cellulose modifiés dont notamment des esters de carboxyalkyl cellulose comme ceux décrits dans la demande de brevet US 2003/185774, et leurs
10 mélanges.

Selon une première variante de l'invention, la dispersion aqueuse de particules de polymère est une dispersion aqueuse de particules de polyester-polyuréthane et/ou de polyéther-polyuréthane en particulier anionique.

Le caractère anionique des polyester-polyuréthanes et des polyéther-polyuréthanes utilisés selon l'invention est du à la présence dans leurs motifs constitutifs de groupements à fonction acide carboxylique ou acide sulfonique.
15

Les particules de polyester-polyuréthane ou de polyéther-polyuréthane utilisées selon l'invention sont généralement commercialisées sous forme de dispersions aqueuses.

20 Avantageusement, les particules présentent une taille allant de 5 à 500 nm, et en particulier allant de 10 à 250 nm.

La teneur en particules desdites dispersions actuellement disponibles sur le marché, va d'environ 20 % à environ 50 % en poids par rapport au poids total de la dispersion.

25 Parmi les dispersions de polyester-polyuréthane anionique utilisables dans les vernis aqueux selon l'invention, on peut citer en particulier celles commercialisées sous les dénominations "Sancure 2060[®]" et "Sancure 815[®]" par la société SANNCOR.

Parmi les dispersions de particules de polyéther-polyuréthane anionique utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier celles commercialisées sous la
30 dénomination de "Sancure 878[®]" par la société SANNCOR, et sous la dénomination de "Néorez R 970[®]" par la société ICI.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on peut utiliser un mélange de dispersions commerciales constitué de particules de polyester-polyuréthane anionique telles que définies ci-dessus et de particules de polyéther-polyuréthane anionique également définies ci-dessus.

Par exemple, on peut utiliser un mélange constitué de la dispersion commercialisée sous la dénomination de "Sancure 2060[®]" et de celle commercialisée sous la dénomination de "Sancure 861[®]" ou un mélange de celle commercialisée sous la dénomination de "Sancure 815[®]" et de celle commercialisée sous la dénomination de "Sancure 878[®]", ces dispersions étant commercialisées par la société SANNCOR.

On utilise en particulier des mélanges contenant respectivement 60 % et 70 % de particules de polyester-polyuréthane, le reste étant constitué par des particules de polyéther-polyuréthane.

Dans cette première variante particulière de l'invention, la dispersion de particules est mise en œuvre sous la forme d'une dispersion dont la teneur en particules de polyester-polyuréthane et/ou de polyéther-polyuréthane va généralement de 3 à 50 %, et en particulier de 10 à 50 % en poids par rapport au poids total de la dispersion.

Selon une seconde variante de l'invention, la dispersion aqueuse de particules de polymère est une dispersion aqueuse de polymère acrylique.

Ce polymère présente des propriétés de solubilité à 25 °C dans des solvants organiques correspondant aux paramètres moyens de solubilité dD, dP, et dH de HANSEN satisfaisant aux conditions suivantes :

- dD = 17,5
- dP = 7
- dH = 7,6

avec un rayon R allant de 5 à 10, et en particulier de 5 à 6.

La définition des solvants dans l'espace de solubilité tridimensionnel selon HANSEN est décrite dans l'article de C. M. HANSEN : "The three dimensionnal solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

- dD caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires.

- dP caractérise les forces d'interaction de DEBYE entre dipôles permanents ainsi que les forces d'interactions de KEESOM entre dipôles induits et dipôles permanents.

- dH caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaison hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc...).

5 - les paramètres dD, dP, dH sont exprimés en $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

Le rayon R correspond à la distance séparant, dans l'espace des paramètres de solubilité de Hansen, un solvant organique du point dudit espace correspondant à $dD = 17,5$; $dP = 7$; $dH = 7,6$, R vérifiant la relation suivante :

$$5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \leq R \leq 10 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2},$$

10 dans laquelle :

$$R = \sqrt{4(\delta^s_d - 17,5)^2 + (\delta^s_p - 7)^2 + (\delta^s_h - 7,6)^2}$$

et où δ^s_d , δ^s_p , δ^s_h sont les paramètres de solubilité de Hansen d'un solvant organique pour lequel le polymère acrylique utilisé dans la présente invention présente des propriétés de solubilité. La définition du rayon R est connue de l'ouvrage de Allan F. M. Barton, CRC Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters, Second edition, 1991, pages 95 à 109.

Le polymère acrylique peut être un copolymère styrène/acrylate, et notamment un polymère choisi parmi les copolymères issus de la polymérisation d'au moins un monomère styrénique et au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle en C_1 - C_{18} .

Comme monomère styrénique utilisable dans l'invention, on peut citer par exemple le styrène ou l'alpha-méthylstyrène, et en particulier le styrène.

Le monomère de (méth)acrylate d'alkyle en C_1 - C_{18} est en particulier un (méth)acrylate d'alkyle en C_1 - C_{12} et plus particulièrement un (méth)acrylate d'alkyle en C_1 - C_{10} . Le monomère (méth)acrylate d'alkyle en C_1 - C_{18} peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de 2-éthyl hexyle, le (méth)acrylate de lauryle et le (méth)acrylate de stéaryle.

Comme polymère acrylique en dispersion aqueuse, on peut utiliser selon l'invention le copolymère styrène/acrylate commercialisé sous la dénomination "Joncryl SCX-8211[®]" par la société JOHNSON.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la dispersion peut comprendre comme unique polymère en dispersion aqueuse le polymère acrylique défini précédemment.

10 Dans cette seconde variante particulière de l'invention, la teneur en particules de polymère acrylique en matière sèche, est celle qui est efficace pour former un film, notamment celle allant de 3 % à 60 % en poids, et en particulier de 5 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion.

Selon une troisième variante de l'invention, la dispersion aqueuse utilisée comprend un mélange d'au moins deux polymères filmogènes sous forme de particules solides distincts par leurs Tg respectifs.

15 Plus précisément, elle comprend dans un milieu aqueux acceptable :

a) des particules solides dispersées dans le milieu aqueux d'un premier polymère filmogène ayant au moins une température de transition vitreuse Tg1 supérieure ou égale à 30 °C, et

20 b) des particules solides dispersées dans le milieu aqueux d'un deuxième polymère filmogène ayant au moins une température de transition vitreuse Tg2 inférieure ou égale à 0 °C,

le premier polymère filmogène étant présent en une teneur allant de 50 % à 90 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes.

25 Cette dispersion résulte généralement d'un mélange de deux dispersions aqueuses de polymère filmogène.

Le premier polymère filmogène a au moins une, notamment a une, température de transition vitreuse Tg1 supérieure ou égale à 30 °C, notamment allant de 30 °C à 200 °C, et avantageusement supérieure ou égale à 50 °C, notamment allant de 50 °C à 200 °C, et en particulier supérieure ou égale à 80 °C, notamment allant de 80 °C à 180 °C.

30 Le deuxième polymère filmogène a au moins une, notamment a une, température de transition vitreuse Tg2 inférieure ou égale à 0 °C, notamment allant de -

120 °C à 0 °C, et en particulier inférieure à -10 °C, notamment allant de -120 °C à -10 °C, et plus particulièrement allant de -30 °C à -70 °C.

La mesure de la température de transition vitreuse (Tg) d'un polymère est effectuée par DMTA (Dynamical and Mechanical Temperature Analysis ou Analyse
5 dynamique et mécanique de température) comme décrit ci-dessous.

Pour mesurer la température de transition vitreuse (Tg) d'un polymère, on effectue des essais de viscoélasticimétrie avec un appareil DMTA de "Polymer laboratories", sur un échantillon de film. Ce film est préparé par coulage de la dispersion aqueuse de polymère filmogène dans une matrice téflonnée puis séché à 120 °C pendant 24
10 heures. On obtient alors un film dans lequel on découpe (par exemple à l'emporte-pièce) les éprouvettes. Celles-ci ont typiquement une épaisseur d'environ 150 µm, une largeur de 5 à 10 mm et une longueur utile d'environ 10 à 15 mm. On impose à cet échantillon une sollicitation de traction. L'échantillon subit une force statique de 0,01 N à laquelle se superpose un déplacement sinusoïdal de ± 8 µm à la fréquence de 1 Hz. On travaille ainsi
15 dans le domaine linéaire, sous de faibles niveaux de déformation. Cette sollicitation de traction est effectuée sur l'échantillon à des températures variant de -150 °C à +200 °C, avec une variation de température de 3 °C par minute.

On mesure alors le module complexe $E^* = E' + iE''$ du polymère testé en fonction de la température.

20 De ces mesures, on déduit les modules dynamiques E' , E'' et le pouvoir amortissant : $\text{tg}\delta = E''/E'$.

Puis on trace la courbe des valeurs de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température ; cette courbe présente au moins un pic. La température de transition vitreuse Tg du polymère correspond à la température à laquelle se situe le sommet de ce pic.

25 Lorsque la courbe présente au moins 2 pics (dans ce cas, le polymère présente au moins 2 Tg), on prend comme valeur de Tg du polymère testé la température pour laquelle la courbe présente un pic de plus forte amplitude (c'est-à-dire correspondant à la plus grande valeur de $\text{tg}\delta$; on ne considère dans ce cas que la Tg "majoritaire" comme valeur de Tg du polymère testé).

30 Dans la présente invention, la température de transition Tg1 correspond à la Tg "majoritaire" (au sens défini précédemment) du premier polymère filmogène lorsque ce dernier présente au moins 2 Tg ; la température de transition vitreuse Tg2 correspond à la

Tg "majoritaire" du deuxième polymère filmogène lorsque ce dernier présente au moins 2 Tg.

Le premier polymère filmogène et le deuxième polymère filmogène peuvent être choisis, indépendamment l'un de l'autre, parmi les polymères radicalaires, les polycondensats et les polymères d'origine naturelle tels que définis précédemment ayant les caractéristiques de température de transition vitreuse définies précédemment.

Comme premier polymère filmogène en dispersion aqueuse, on peut utiliser les dispersions aqueuses de polymère vendues sous les dénominations "NeoRez R-989[®]" par la société AVECIA RESINS, "Avalure[®] UR-405" par la société NOVEON ou "Bayderm Finish DLH[®]" par la société BAYER.

Comme deuxième polymère filmogène en dispersion aqueuse, on peut utiliser par exemple les dispersions aqueuses de polymère vendues sous les dénominations "Avalure[®] UR-460" par la société NOVEON ou "Acrylic IC89RT[®]" par la société ICAP.

Le polymère filmogène de la dispersion aqueuse "Avalure[®] UR-460" est un polyuréthane obtenu par la polycondensation de polyoxyde de tétraméthylène, de diisocyanate de tétraméthylxylène, de diisocyanate d'isophorone et d'acide diméthylol propionique.

Selon un mode de réalisation particulier de cette troisième variante de l'invention, la dispersion aqueuse de particules est une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polyuréthane et d'au moins un polymère radicalaire à groupement carboxylique.

Une dispersion aqueuse comprenant des particules de polyuréthane et de polymère radicalaire à groupement carboxylique conforme à l'invention peut être préparée par exemple par simple mélange d'une dispersion aqueuse de polyuréthane et d'une dispersion aqueuse de polymère radicalaire, ou par formation directe d'une dispersion d'un mélange de particules de polyuréthane et de polymère radicalaire.

La dispersion aqueuse de polyuréthane peut être, par exemple, une dispersion aqueuse de polyuréthane anionique, de polyester-polyuréthane et/ou de polyéther-polyuréthane, seul ou en mélange, pouvant présenter un taux de matière sèche de 10-50 %.

Par exemple, on utilisera dans la présente invention selon cette variante un mélange d'une dispersion de polyuréthane et d'une dispersion de polymères radicalaires obtenu par mélange puis agitation pendant environ 30 minutes à température ambiante selon les conditions suivantes :

5 (i) polymères employés :

- radicalaire, Tg = 35 °C
- (appelé polymère 1A) : dispersion d'acrylique styrène "Joncryn 77[®]" de Johnson, à 46 % de matière sèche,
- radicalaire, Tg = 65 °C
- (appelé polymère 1B) : dispersion d'acrylique styrène "Neocryl XK 63[®]" de ICI, à 44 % de matière sèche,
- radicalaire, Tg = 110 °C
- (appelé polymère 1C) : dispersion d'acrylique styrène "Joncryn 90[®]" de Johnson, à 44 % de matière sèche.
- polyuréthane, Tg = -10 °C
(appelé polymère 2) : dispersion de polyuréthane anionique aliphatique "IW/019.1[®]" de UCB, à 35 % de matière sèche,

(ii) proportion et nature des ingrédients du mélange :

Polymère 2 %	Polymère 1		Extrait sec %
		%	
50	A	50	35
50	B	50	35
50	C	50	35

10

- extrait sec : taux de matière sèche de la dispersion avant évaporation,

- % : % de dispersion de polyuréthane ou de dispersion de polymères radicalaires dans le mélange c'est-à-dire avant évaporation.

5 Les particules du premier et du deuxième polymères filmogènes peuvent avoir une taille moyenne, indépendamment les unes des autres, allant de 10 nm à 500 nm, et notamment allant de 20 nm à 300 nm.

Dans la dispersion utilisée selon la troisième variante de l'invention, le premier polymère filmogène est généralement présent en une teneur allant de 50 % à 90 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères. Par analogie, le
10 deuxième polymère filmogène est donc présent dans la dispersion en une teneur allant de 10 % à 50 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes.

Selon un mode de réalisation particulier, le premier polymère filmogène peut être présent dans le mélange de polymères en une teneur allant de 70 % à 90 % en poids,
15 par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes, et plus particulièrement allant de 70 % à 85 % en poids. Dans ce cas, le deuxième polymère est présent dans le mélange de polymères filmogènes en une teneur allant respectivement de 10 % à 30 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes, et plus particulièrement de 15 % à 30 % en poids.

20 Dans cette troisième variante, la teneur totale en particules du premier polymère filmogène et du deuxième polymère filmogène est généralement de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion, en particulier de 1 % à 50 %, et plus particulièrement de 5 % à 40 % en poids

25 Selon une quatrième variante de l'invention, la dispersion aqueuse utilisée comprend au moins une dispersion aqueuse multiphasée particulière.

Plus précisément, elle comprend dans un milieu aqueux acceptable une dispersion de particules, les particules comprenant au moins une phase souple au moins en partie externe comportant au moins un polymère souple ayant au moins une température de
30 transition vitreuse inférieure ou égale à 60 °C et au moins une phase rigide au moins en partie interne, la phase rigide étant un matériau amorphe ayant au moins une température

de transition vitreuse supérieure à 60 °C, le polymère souple étant fixé au moins partiellement par greffage chimique sur la phase rigide.

Les particules selon l'invention, appelées aussi particules multiphasées (ou composites), sont des particules comprenant au moins une phase souple et au moins une
5 phase rigide.

Le polymère souple des particules en dispersion a au moins une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 60 °C, notamment allant de - 120 °C à 60 °C, en particulier inférieure ou égale à 45 °C, notamment allant de - 120 °C à 45 °C, et plus particulièrement inférieure ou égale à 30 °C, notamment allant de - 120 °C à 30 °C.

10 Le polymère souple peut être choisi parmi les polymères séquencés et/ou statistiques. Par « polymères séquencés et/ou statistiques », on entend des polymères dont la répartition des monomères sur la chaîne principale ou les chaînons pendants est séquencée (blocs) et/ou statistique.

Le polymère souple peut être choisi parmi les polymères radicalaires, les
15 polycondensats, les polymères siliconés. Le polymère souple peut être choisi parmi les polyacryliques, les polyméthacryliques, les polyamides, les polyuréthanes, les polyoléfines notamment les polyisoprènes, polybutadiènes, polyisobutylènes (PIB), les polyesters, les polyvinyléthers, les polyvinylthioéthers, les polyoxydes, les polysiloxanes et notamment les polydiméthyl siloxanes (PDMS), et leurs associations. Par associations, on
20 entend les copolymères pouvant être formés à partir des monomères conduisant à la formation desdits polymères.

En particulier, le polymère souple peut être choisi parmi les poly(méth)acryliques, les polyuréthanes, les polyoléfines, les polysiloxanes.

Le matériau amorphe de la phase rigide a une température de transition vitreuse
25 supérieure à 60 °C, notamment supérieure à 60 °C et inférieure ou égale à 200 °C, en particulier supérieure ou égale à 70 °C, notamment allant de 70 °C à 200 °C, plus particulièrement allant de 70 °C à 150 °C, voire supérieure ou égale à 90 °C, notamment allant de 90 °C à 150 °C.

Le matériau amorphe de la phase rigide peut être un polymère, notamment un
30 polymère séquencé et/ou statistique. Il peut être un polymère choisi parmi les polyacryliques, les polyméthacryliques comme par exemple les polyacide (méth)acrylique, les poly(méth)acrylamides, les polyvinyliques, les polyvinylesters, les

polyoléfines, les polystyrènes, les polyvinylhalogénures comme le polychlorure de vinyle (PVC), les polyvinylnitriles, les polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polycarbonates, les polysulfones, les polysulfonamides, les polycycliques ayant un cycle carboné dans la chaîne principale comme des polyphénylènes, les polyoxyphénylènes, et
5 leurs associations.

Avantageusement, le matériau amorphe de la phase rigide peut être un polymère choisi parmi les polyacryliques, les polyméthacryliques comme par exemple les poly acide (méth)acrylique, les poly(méth)acrylamides, les polyvinyliques, les polyvinylesters, les polyoléfines, les polystyrènes, les polyvinylhalogénures comme le
10 polychlorure de vinyle (PVC), les polyvinylnitriles, les polyuréthanes, les polyamides, les polyesters.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les phases souple et rigide des particules multiphasées peuvent comprendre au moins un polymère radicalaire obtenu par, voire essentiellement par, polymérisation de monomères choisis dans le groupe
15 formé par :

- les esters de l'acide (méth)acrylique, comme les (méth)acrylates d'alkyle, notamment ayant un groupe alkyle en C_1-C_8 ,
- les esters vinyliques des acides carboxyliques linéaires ou branchés, tels que l'acétate de vinyle ou le stéarate de vinyle,
- 20 - le styrène et ses dérivés, tels que le chloro méthyl styrène, l'alpha méthyl styrène,
- les diènes conjugués, tels que le butadiène ou l'isoprène,
- l'acrylamide, le méthacrylamide et l'acrylonitrile,
- le chlorure de vinyle, et
- 25 - l'acide (méth)acrylique.

La sélection de monomères (nature et teneur), qui peut être un seul monomère ou un mélange d'au moins deux monomères, du polymère souple et du matériau amorphe de la phase rigide est déterminée par la température de transition vitreuse que l'on souhaite conférer à chaque polymère.

30

Les polymères des phases rigide et/ou souple peuvent être réticulés à l'aide de monomères possédant au moins deux doubles liaisons copolymérisables, par exemple choisis parmi :

- les diènes conjugués, tel que le butadiène ou l'isoprène,
- 5 - les esters allyliques d'acides carboxyliques alpha bêta insaturés tels que l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle,
- les esters allyliques d'acides dicarboxyliques alpha bêta insaturés tel que le maléate de diallyle,
- les polyacryliques ou polyméthacryliques comprenant généralement au
- 10 moins deux insaturations éthyléniques tels que le diméthacrylate d'éthylène glycol, le diméthacrylate de 1,3-butylène glycol, le diacrylate de 1,4-butanediol, ou le tétraacrylate de pentaneérythritol ;
- les polyvinyliques tels que le divinylbenzène ou le trivinyl benzène, et
- les polyallyliques tel que le cyanurate de triallyle.

15 Le greffage chimique permet, par la formation de liaisons covalentes, de lier la phase rigide et la phase souple des particules multiphasées de manière stable.

Le greffage chimique peut se faire par polymérisation radicalaire séquencée (appelée aussi polymérisation séquentielle) selon les modes opératoires bien connus de l'homme de l'art. La polymérisation séquencée consiste à polymériser dans une première

20 étape les monomères du polymère rigide (polymère formant la phase rigide des particules) puis de poursuivre lors d'une deuxième étape la polymérisation avec les monomères formant le polymère souple (polymère formant la phase souple des particules). De cette façon, les chaînes de polymère de la phase souple sont liées au moins en partie par liaison covalente aux chaînes du polymère de la phase rigide, la liaison covalente résultant de la

25 polymérisation d'un monomère du polymère souple avec un monomère du polymère rigide. Avantageusement, les monomères du polymère de la phase souple externe présentent une affinité plus importante pour le milieu de dispersion que les monomères du polymère de la phase rigide interne.

Le polymère souple peut être greffé sur le polymère rigide par l'intermédiaire

30 de monomère greffant, ce dernier pouvant être un monomère possédant plusieurs doubles liaisons (liaisons éthyléniques), en particulier un monomère possédant deux doubles liaisons éthyléniques. Le monomère greffant peut être un diène conjugué tels que ceux

décrits précédemment ou un ester (notamment diester) allylique d'acides dicarboxyliques alpha bêta insaturés tels que ceux décrits précédemment (comme par exemple le maléate de diallyle) qui possèdent deux fonctions polymérisables (double liaison éthylénique) de réactivités différentes : l'une des fonctions polymérisables (double liaison éthylénique) du monomère greffant est polymérisée avec le polymère du matériau amorphe de la phase rigide (polymère rigide) et l'autre fonction polymérisable (double liaison éthylénique) du même monomère greffant est polymérisée avec le polymère souple.

Lorsque le polymère souple ou le polymère de la phase rigide est un polycondensat, on utilise en particulier un polycondensat ayant au moins une insaturation éthylénique apte à réagir avec un monomère comportant également une insaturation éthylénique pour former une liaison covalente avec le polycondensat. Des polycondensats comprenant une ou plusieurs insaturations éthyléniques sont notamment obtenus par polycondensation de monomères tels que l'alcool allylique, la vinylamine, l'acide fumarique. On peut par exemple polymériser des monomères vinyliques avec un polyuréthane ayant des groupes vinyliques dans ou en extrémité de la chaîne polyuréthane et greffer ainsi un polymère vinylique sur un polyuréthane ; une dispersion de particules d'un tel polymère greffé est notamment décrite dans les publications "The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions", Hiroze M., Progress in Organic Coatings, 38 (2000), pages 27-34 ; "Survey of the applications, properties, and technology of crosslinking emulsions", Bufkin B, Journal of Coatings technology, vol 50, n° 647, Decembre 1978.

Le même principe de greffage s'applique pour les silicones en utilisant des silicones comportant des groupes vinyliques permettant de polymériser sur la silicone des monomères vinyliques et greffer ainsi des chaînes de polymère vinylique sur une silicone.

Les particules à phases rigide et souple ont généralement une taille allant de 1 nm à 10 µm, en particulier allant de 10 nm à 1 µm.

La phase souple peut être présente dans les particules en une teneur d'au moins 1 % en volume, par rapport au volume total de la particule, notamment d'au moins 5 % en volume, en particulier d'au moins 10 % en volume, et plus particulièrement d'au moins 25 % en volume. La phase souple peut être présente dans les particules en une teneur allant jusqu'à 99,999 % en volume, notamment jusqu'à 99,9 % en volume, en particulier jusqu'à 99 % en volume, et plus particulièrement jusqu'à 95 % en volume. En particulier, la phase

souple peut être présente dans les particules en une teneur allant de 1 % à 99,999 % en volume, en particulier allant de 5 % à 99,9 % en volume, et plus particulièrement allant de 10 % à 99,9 % en volume, notamment allant de 25 % à 99,9 % en volume, et plus particulièrement allant de 50 % à 95 % en volume, voire allant de 50 % à 90 % en volume.

5

Dans tous les cas, la phase rigide et la phase souple sont incompatibles, c'est-à-dire qu'elles peuvent être distinguées en utilisant les techniques bien connues de l'homme du métier, telle que par exemple la technique d'observation de microscopie électronique ou la mesure des températures de transitions vitreuses des particules par calorimétrie différentielle. Les particules multiphasées sont donc des particules non homogènes.

10

La morphologie des phases souple et rigide des particules dispersées peut être, par exemple, de type cœur-écorce, avec des parties d'écorce entourant complètement le cœur, mais aussi cœur-écorce avec une multiplicité de cœurs, ou un réseau interpénétrant de phases. Dans les particules multiphasées, la phase souple est au moins en partie, en particulier en majeure partie, externe, et la phase rigide est au moins en partie, en particulier en majeure partie, interne.

15

Les particules multiphasées peuvent être préparées par des séries de polymérisation consécutives, avec différents types de monomères. Les particules d'une première famille de monomères sont généralement préparées en une étape séparée, ou formées *in situ* par polymérisation. Ensuite ou en même temps, au moins une autre famille d'autres monomères sont polymérisés au cours d'au moins une étape supplémentaire de polymérisation. Les particules ainsi formées ont au moins une structure au moins en partie interne, ou en noyau, et au moins une structure au moins en partie externe, ou en écorce.

20

25

La formation d'une structure hétérogène « multicouches » est ainsi possible. Une grande variété de morphologies peut en découler, du type cœur-écorce, mais aussi par exemple avec des inclusions fragmentées de la phase rigide dans la phase souple. Selon l'invention, il est essentiel que la structure en phase souple au moins en partie externe soit plus souple que la structure en phase rigide au moins en partie interne.

30

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les particules multiphasées peuvent être dispersées dans un milieu aqueux, notamment un milieu

hydrophile. Le milieu aqueux peut être constitué majoritairement d'eau, et en particulier pratiquement totalement d'eau. Ces particules dispersées forment ainsi une dispersion aqueuse de polymère, connue généralement sous le nom de latex ou pseudo-latex. Par « latex », on entend une dispersion aqueuse de particules de polymères telle que l'on peut
5 l'obtenir par polymérisation en émulsion d'au moins un monomère.

La dispersion de particules multiphasées est généralement préparée par au moins une polymérisation en émulsion, en phase continue essentiellement aqueuse, à partir d'initiateurs de réaction, tels que des initiateurs photochimiques ou thermiques pour une polymérisation radicalaire, éventuellement en présence d'additifs tels que des stabilisants,
10 des agents de transfert de chaîne, et/ou des catalyseurs.

Comme dispersions aqueuses de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations « Neocryl XK-90[®] », « Neocryl A-1070[®] », « Neocryl A-1090[®] », « Neocryl BT-62[®] », « Neocryl A-1079[®] » et « Neocryl
15 A-523[®] » par la société AVECIA-NEORESINS, « Dow Latex 432[®] » par la société DOW CHEMICAL, « Daitosol 5000 AD[®] » ou « Daitosol 5000 SJ » par la société DAITO KASEY KOGYO; « Syntran 5760 » par la société Interpolymer ou encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations « Neorez R-981[®] » et « Neorez R-974[®] » par la société AVECIA-NEORESINS, les « Avalure UR-405[®] », « Avalure UR-
20 410[®] », « Avalure UR-425[®] », « Avalure UR-450[®] », « Sancure 875[®] », « Sancure 861[®] », « Sancure 878[®] » et « Sancure 2060[®] » par la société GOODRICH, « Impranil 85[®] » par la société BAYER, « Aquamere H-1511[®] » par la société HYDROMER ; les sulfopolyesters vendus sous le nom de marque « Eastman AQ[®] » par la société EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, les dispersions vinyliques comme le « Mexomère PAM », les dispersions
25 aqueuses de polyvinyl acétate comme le « Vinybran[®] » de la société Nisshin Chemical ou celles commercialisées par la société UNION CARBIDE, les dispersions aqueuses de terpolymère vinyl pyrrolidone, diméthylaminopropyl méthacrylamide et chlorure de lauryldiméthylpropylméthacrylamidoammonium telles que le « Styleze W[®] »-d'ISP, les dispersions aqueuses de polymère hybrides polyuréthane/polyacryliques telles que celles
30 commercialisées sous les références « Hybridur[®] » par la société AIR PRODUCTS ou « Duomer[®] » de NATIONAL STARCH, les dispersions de particules de type cœur-

écorce telles que celles commercialisées par la société ATOFINA sous la référence « Kynar[®] » (coeur : fluoré -écorce : acrylique) ou encore celles décrites dans US 5 188 899 (coeur : silice - écorce : silicone) et leurs mélanges.

5 Les dispersions aqueuses de particules utilisées dans l'invention peuvent en outre comprendre différents additifs. Elles peuvent notamment comprendre un agent auxiliaire de filmification favorisant la formation d'un film avec les particules de polymères filmogènes. Un tel agent auxiliaire de filmification peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la
10 fonction recherchée et notamment être choisis parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

Plastifiant

Selon un mode de réalisation particulier, la dispersion utilisée dans l'invention comprend un agent appelé plastifiant. Cet agent, qui permet de plastifier le polymère en
15 dispersion aqueuse, est généralement un composé organique présentant un coefficient de partage D inférieur ou égal à 0,1. Le coefficient de partage est déterminé conformément à l'enseignement du document publié dans la revue « Progress in Organic Coatings », vol 30, 1997, pp 173-177 intitulé « A method to predict the distribution coefficient of coalescing agents between latex particles and the water phase ».

20 L'agent plastifiant peut être en particulier choisi parmi l'adipate de diisobutyle, l'ester de l'acide tertio-butylique et du tri-méthyl-2,2,4 pentane-diol-1,3, l'adipate de diéthyle, le phtalate de diéthyle, le phtalate de dibutyle, le phtalate de dioctyle, le phtalate de butyle et de 2-éthyl hexyle, le sébaçate de diméthyle, le sébaçate de dibutyle, le stéarate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl hexyle, le n-butyl éther de dipropylène glycol, et leurs
25 mélanges.

Avantageusement, l'agent plastifiant est choisi parmi l'adipate de diisobutyle, l'ester de l'acide tertio-butylique et du tri-méthyl-2,2,4 pentane-diol-1,3, le n-butyl éther de dipropylène glycol, et leurs mélanges.

L'agent plastifiant peut être présent dans la dispersion utilisée dans l'invention
30 en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, et en particulier de 0,5 % à 10 % par rapport au poids total de la dispersion.

Lorsque la dispersion aqueuse de particules est obtenue selon la troisième variante de l'invention, c'est-à-dire lorsque la dispersion aqueuse utilisée comprend un mélange d'au moins deux polymères filmogènes, sous forme de particules solides, distincts par leurs températures de transition vitreuse T_g respectives (T_{g1} étant supérieure ou égale à 30 °C et T_{g2} étant inférieure ou égale à 0 °C), la dispersion peut être avantageusement exempte ou sensiblement exempte d'agent plastifiant.

Agent de coalescence

Selon un mode de réalisation particulier, la dispersion utilisée dans l'invention peut comprendre en outre un agent de coalescence. Cet agent qui favorise la coalescence des particules de polymère en dispersion aqueuse, est généralement un solvant organique présentant un coefficient de partage D' supérieur ou égal à 0,5, mesuré selon l'enseignement de la revue « Progress in Organic Coatings », vol 30, 1997, pp 173-177 intitulé « a method to predict the distribution coefficient of coalescing agents between latex particles and the water phase ».

Comme agent de coalescence, on peut utiliser selon l'invention le n-butyl éther de propylène glycol, le diméthyl éther de dipropylène glycol, l'acétate de méthyl éther de propylène glycol, le propyl éther de propylène glycol, le lactate de méthyle, le lactate d'éthyle, le lactate d'isopropyle, et leurs mélanges.

Avantageusement, l'agent de coalescence est choisi parmi le n-butyl éther de propylène glycol, le diméthyl éther de dipropylène glycol, le lactate d'isopropyle, et leurs mélanges.

L'agent de coalescence peut être présent dans la dispersion en une teneur allant de 0,1 % à 15 % en poids, et en particulier de 0,5 % à 8 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion.

Dans un mode de réalisation particulier, le film de la présente invention peut être obtenu par séchage de la dispersion aqueuse ou du mélange de dispersions aqueuses de particules de polymères par chauffage, par exemple à une température pouvant aller de 40 °C et 150 °C. Dans un tel cas, la dispersion peut être avantageusement exempte d'agent de coalescence.

Phase particulière additionnelle

La dispersion aqueuse utiliser pour former le film peut comprendre en outre une phase particulière additionnelle, en une teneur allant de 0,01 à 30 %, notamment de 0,01 à 15 %, en particulier de 0,02 à 10 % et encore mieux de 0,05 à 10 % en poids par rapport au poids total de l'article correspondant. Il peut s'agir d'au moins une matière colorante notamment un pigment et/ou au moins une nacre et/ou au moins des paillettes et/ou au moins une charge complémentaire utilisée dans les compositions cosmétiques.

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, destinées à colorer et/ou opacifier le film résultant de la dispersion. Par charges complémentaires, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. Par nacres, il faut comprendre des particules irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées. Ces charges et nacres servent notamment à modifier la texture du film résultant de la dispersion.

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

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

Les nacres peuvent être présentes dans le film résultant à raison de 0,01 à 20 % en poids, de préférence de 0,01 à 15 % en poids, et mieux de 0,02 à 10 % en poids par rapport au poids total du film résultant. Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Les charges complémentaires peuvent être présentes à raison de 0,01 à 20 % en poids, de préférence 0,01 à 15 % en poids, et mieux de 0,02 à 10 % en poids par rapport au poids total de l'article.

On peut notamment citer le talc, le stéarate de zinc, le mica, le kaolin, les
5 poudres de polyamide (Nylon[®]) (Orgasol[®] de chez Atochem), les poudres de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon[®]), l'amidon, le nitrure de bore, des microsphères polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel[®] (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap[®] de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls[®] de Toshiba, par
10 exemple), les organopolysiloxanes élastomères.

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

La dispersion selon l'invention, peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique et plus spécialement dans le domaine cosmétique et/ou
20 soin des ongles. Ils peuvent notamment être choisis parmi les vitamines, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les agents alcalinisants ou acidifiants, les agents d'étalement, les agents mouillants, les agents épaississants, les agents dispersants, les anti-mousses, les conservateurs, les filtres UV, les actifs, les agents hydratants, les parfums, les neutralisants, les stabilisants, les antioxydants et leurs mélanges.

Ainsi, lorsque les dispersions selon l'invention sont plus particulièrement destinées au soin des ongles naturels, elles peuvent notamment incorporer, à titre d'actifs, des agents durcissants pour matières kératiniques, des actifs agissant sur la croissance de l'ongle comme par exemple le méthyl sulfonyl méthane et/ou des actifs pour traiter des affections diverses localisées au niveau de l'ongle, comme par exemple l'onichomycose.
25

Les quantités de ces différents ingrédients sont celles classiquement utilisées dans ce domaine et par exemple de 0,01 à 20 % et notamment de 0,01 à 10 % en poids, par rapport au poids total de l'article.
30

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la dispersion aqueuse de polymères peut être avantageusement neutralisée de façon partielle, ce qui limite la quantité de fonctions ionisées. Cela est possible dans la mesure où la stabilité de la dispersion aqueuse n'est pas nécessaire dans le cadre de la présente invention. Ce mode de réalisation de l'invention conduit à un article avantageusement plus résistant à l'eau.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la dispersion aqueuse utilisée peut être exempte de gel de laponite ou de gélifiant aqueux habituellement utilisés pour stabiliser les pigments dans des dispersions aqueuses. Un article, conforme à l'invention, réalisé avec une telle dispersion présente une résistance à l'eau accrue.

MATERIAU ADHESIF

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Avantageusement, ledit matériau adhésif répond aux conditions suivantes :

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

dans lesquelles :

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

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

- G''/G' (0,2 Hz, 35 °C) $\geq 0,35$.

dans laquelle :

- G'' (0,2 Hz, 35 °C) est le module visqueux de cisaillement dudit matériau adhésif, mesuré à la fréquence de 0,2 Hz et à la température de 35 °C,

- 5
- G' (0,2 Hz, 35 °C) est le module élastique de cisaillement dudit matériau adhésif, mesuré à la fréquence de 0,2 Hz et à la température de 35 °C.

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

- G' (2 Hz, 35 °C) $\geq 5.10^3$ Pa, et en particulier, G' (2 Hz, 35 °C) $\geq 10^4$ Pa.

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

- 10
- G' (2.10^{-2} Hz, 35 °C) $\leq 5.10^4$ Pa.

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

- G' (2 Hz, 35 °C) $\geq 10^4$ Pa,
- G' (35 °C) $\leq 10^8$ Pa, en particulier G' (35 °C) $\leq 10^7$ Pa,
- 15 - G' (2.10^{-2} Hz, 35 °C) $\leq 5.10^4$ Pa, et
- G''/G' (0,2 Hz, 35 °C) $\geq 0,35$.

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

20

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

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

25

30

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

- les polyuréthanes,
- les polymères acryliques,
- 5 - les silicones,
- les gommes butyliques, notamment parmi les polyisobutylènes,
- les polymères éthylène-acétate de vinyle,
- les polyamides éventuellement modifiés par des chaînes grasses,
- les gommes naturelles,
- 10 - et leur mélanges.

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

Les matériaux adhésifs sont par exemple choisis parmi les polyisobutylènes présentant une masse molaire relative Mv supérieure ou égale à 10 000 et inférieure ou
20 égale à 250 000. En particulier, cette masse molaire relative est supérieure ou égale à 18 000 et inférieure ou égale à 150 000.

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

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

30 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la couche formée par le matériau adhésif est directement en contact avec le film polymérique, obtenu par

évaporation de la phase aqueuse de la dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène.

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

10 Selon une variante de réalisation de l'invention, l'article présente une couche intermédiaire entre la couche de matériau adhésif et le film, obtenu par évaporation de la phase solvant, organique ou aqueuse d'une solution ou dispersion d'au moins un polymère filmogène, colorée ou non. Une telle couche peut être en particulier constituée d'un film de vernis en phase solvant à base de nitrocellulose et/ou au moins d'ester de cellulose
15 notamment coloré. Une telle architecture est particulièrement avantageuse en terme de durée dans le temps. Le film polymérique protège efficacement le film de vernis vis-à-vis des chocs et donc en prolonge significativement la tenue dans le temps.

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

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

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

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

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

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

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

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

10 Comme film plastique approprié pouvant être par exemple utilisé dans l'article conforme à l'invention, on peut citer des films faits de polyesters, par exemple des téréphtalates de polyéthylène, des téréphtalates de polybutylène ou sébaçates de polyéthylène ou faits de polyéthylène, polypropylène ou polyamides tels que de l'adipate de polyhexaméthylène, du polycaprolactame ou poly(acide oméga- ω -undécanoïque amide). En raison de leurs caractéristiques de surface, ces plastiques ne sont bien entendu pas amovibles en tant que tels. Afin de leur conférer cette caractéristique, il est nécessaire
15 de procéder à un traitement de surface à l'aide de substances appropriées telles qu'un traitement par silicones ou, de façon particulièrement avantageuse, par un traitement avec des sels d'acides gras à longues chaînes tels que par exemple en C₁₂ à C₂₂, ces acides étant saturés ou pouvant contenir jusqu'à trois liaisons oléfines, et au moins des métaux divalents, en particulier des sels de métaux lourds de transition de ce type et en particulier
20 des sels de chrome.

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

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

25 La présente invention concerne également comme indiqué précédemment un procédé de préparation d'un article souple de maquillage et/ou de soin des ongles. Un article conforme à l'invention peut notamment être obtenu avec un dispositif tel que décrit dans le brevet US 4 903 840.

30 Le procédé selon l'invention comprend une étape d'évaporation de la dispersion aqueuse de particules de polymères filmogènes de façon à obtenir un film. Cette évaporation peut être réalisée selon des méthodes conventionnelles bien connues de

l'homme du métier. Elle peut être effectuée par séchage partiel notamment par chauffage, par exemple à une température allant de 20° à 150 °C.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé conforme à l'invention, la couche de dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène présente une épaisseur
5 pouvant aller de 1 micron à 300 microns, et en particulier de 1 micron à 150 microns.

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

Ce procédé peut notamment s'inspirer du procédé décrit dans le brevet
10 US 5 415 903.

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

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

Le maquillage ainsi obtenu peut être éliminé à l'aide des démaquillants usuels dans le domaine des vernis à ongles.

REVENDICATIONS

1. Article souple de maquillage et/ou de soin des ongles et/ou faux ongles
5 comprenant au moins :

- une couche adhésive, et
- au moins un film polymérique obtenu par évaporation de la phase aqueuse d'une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène.

2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre
10 entre la couche adhésive et le film polymérique au moins un film de vernis coloré.

3. Article selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit film polymérique est transparent.

4. Article selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le film de vernis est obtenu par réticulation ou évaporation de la phase solvant organique ou aqueuse
15 d'une solution ou dispersion d'au moins un polymère filmogène.

5. Article selon la revendication 4, caractérisé en ce que le film est à base de nitrocellulose et/ou un ester de cellulose.

6. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une teneur en matière sèche supérieure à 80 %, et en particulier
20 supérieure à 85 % en poids par rapport à son poids total.

7. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente une reprise à l'eau portée à 25 °C inférieure ou égale à 20 %, notamment inférieure ou égale à 16 %, et en particulier inférieure ou égale à 10 %.

8. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
25 en ce qu'il présente un module de conservation E' supérieur ou égal à 1 MPa, notamment allant de 1 MPa à 5000 MPa, en particulier supérieur ou égal à 5 MPa, notamment allant de 5 à 1000 MPa, et plus particulièrement supérieur ou égal à 10 MPa par exemple allant de 10 à 500 MPa à une température de 30 °C et une fréquence de 0,1 Hz.

9. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
30 en ce qu'il possède une déformation à la rupture ϵ_r supérieure ou égale à 5 %, notamment allant de 5 à 500 % et/ou une énergie à rupture par unité de volume W_r supérieure ou égale à 0,2 J/cm³, notamment allant de 0,2 à 100 J/cm³.

10. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la taille des particules de polymères de ladite dispersion aqueuse varie de 5 à 500 nm, et est en particulier de 10 à 150 nm.

5 11. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit polymère filmogène est choisi parmi les polymères synthétiques de type radicalaire, les polymères synthétiques de type polycondensat et les polymères d'origine naturelle éventuellement modifiés.

10 12. Article selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit polymère synthétique de type radicalaire est un polymère de type homopolymère ou copolymère, vinylique et/ou acrylique.

15 13. Article selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit polymère synthétique de type polycondensat est choisi parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyesters-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée/polyuréthanes, les polyuréthanes siliconés, les polyesters, les polyesters amides, les polyesters à chaîne grasse, les polyamides et les résines époxyesters.

20 14. Article selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit polymère d'origine naturelle, éventuellement modifié, est choisi parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques insolubles dans l'eau tels que la nitrocellulose et les esters de cellulose modifiés.

25 15. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite dispersion aqueuse est une dispersion aqueuse de particules de polyester-polyuréthane, en particulier anionique.

30 16. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite dispersion aqueuse de particules de polymère est une dispersion aqueuse de polymère acrylique, qui présente des propriétés de solubilité à 25 °C dans des solvants organiques correspondant aux paramètres moyens de solubilité dD, dP, et dH de HANSEN satisfaisant aux conditions suivantes :

- dD = 17,5
- dP = 7
- dH = 7,6

avec un rayon R allant de 5 à 10, et en particulier de 5 à 6.

17. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite dispersion est une dispersion comprenant dans un milieu aqueux acceptable :

5 a) des particules solides dispersées dans le milieu aqueux d'un premier polymère filmogène ayant au moins une température de transition vitreuse Tg1 supérieure ou égale à 30 °C, et

b) des particules solides dispersées dans le milieu aqueux d'un deuxième polymère filmogène ayant au moins une température de transition vitreuse Tg2 inférieure
10 ou égale à 0 °C,

le premier polymère filmogène étant présent en une teneur allant de 50 % à 90 % en poids, par rapport au poids total des premier et deuxième polymères filmogènes.

18. Article selon la revendication 17, caractérisé en ce que ladite dispersion aqueuse est une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polyuréthane et d'au
15 moins un polymère radicalaire à groupement carboxylique.

19. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite dispersion est une dispersion de particules, les particules comprenant au moins une phase souple au moins en partie externe comportant au moins un polymère souple ayant au moins une température de transition vitreuse inférieure ou égal à 60 °C et
20 au moins une phase rigide au moins en partie interne, la phase rigide étant un matériau amorphe ayant au moins une température de transition vitreuse supérieure à 60 °C, le polymère souple étant fixé au moins partiellement par greffage chimique sur la phase rigide.

20. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
25 en ce que ledit film polymérique est un film multicouche réalisé par superposition d'au moins deux voire plus de couches obtenues respectivement par évaporation de la phase aqueuse de dispersions de particules de polymère(s) filmogène(s) de nature différente.

21. Article selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit film est réalisé à partir :

30 - d'une première dispersion aqueuse d'au moins un polymère filmogène ayant au moins une, notamment ayant une, température de transition vitreuse Tg1 inférieure ou égale à 20 °C, notamment allant de -120 °C à 20 °C, et en particulier

inférieure à 10 °C, notamment allant de -120 °C à 0 °C, et plus particulièrement allant de -70 °C à -30 °C, ladite première dispersion étant déposée sur un support, puis séchée à une température de 50 à 150 °C, et

5 d'une deuxième dispersion aqueuse déposée sur la couche de la première dispersion, ladite deuxième dispersion aqueuse d'au moins un polymère filmogène ayant au moins une, notamment ayant une, température de transition vitreuse Tg2 supérieure ou égale à 30 °C, notamment allant de 30 °C à 200 °C, et avantageusement supérieure ou égale à 50 °C, notamment allant de 50 °C à 200 °C, et en particulier supérieure ou égale à 80 °C, notamment allant de 80 °C à 180 °C,

10 l'ensemble étant ensuite séché à une température de 50 à 150 °C, en particulier à une température supérieure à 100 °C.

22. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite dispersion comprend en outre au moins un agent auxiliaire de filmification.

15 23. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite dispersion aqueuse comprend en outre au moins un pigment et/ou au moins une nacre et/ou au moins des paillettes et/ou au moins une charge complémentaire.

24. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite dispersion comprend en outre un colorant hydrosoluble.

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

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

27. Article selon l'une quelconque des revendications 25 ou 26, caractérisé en ce que ledit matériau adhésif est choisi parmi les copolymères dérivant de la copolymérisation de monomères vinyliques avec des entités polymériques, des copolymères possédant un squelette polymérique, de Tg variant de 0 °C à 45 °C, greffés par des chaînes dérivant de monomères acryliques et/ou méthacryliques et possédant en revanche une Tg variant de 50 °C à 200 °C et les polyisobutylènes présentant une masse molaire relative Mv supérieure ou égale à 10 000 et inférieure ou égale à 150 000.

30

28. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un support amovible, en particulier constitué d'un film plastique modifié par un traitement de surface par silicone ou par des sels d'acides gras en C₁₂ à C₂₂.

5 29. Produit de maquillage et/ou de soins des ongles et/ou des faux ongles comprenant dans un conditionnement sensiblement étanche à l'air, au moins un article selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et 10 à 28, le conditionnement étant tel que ledit article s'y trouve conservé sous une forme partiellement sèche.

10 30. Produit selon la revendication 29, caractérisé en ce que ledit article possède une teneur en matière sèche inférieure à 80 %, en particulier inférieure à 75 % et plus particulièrement inférieure à 70 % en poids par rapport au poids total dudit article.

31. Produit selon la revendication 29 ou 30, caractérisé en ce que le conditionnement comporte un réservoir apte à contenir de manière étanche ledit article.

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

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

20 b) au moins une couche d'une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène, l'évaporation de la phase aqueuse étant réalisée consécutivement au dépôt de celle-ci de manière à obtenir un film polymérique.

33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que l'on forme en outre, entre la couche adhésive et le film polymérique, un film de vernis coloré.

25 34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que le film de vernis est obtenu par réticulation et/ou évaporation de la phase solvant organique ou aqueuse d'une solution ou dispersion d'au moins un polymère filmogène.

35. Procédé selon l'une quelconque des revendications 32 à 34, caractérisé en ce que ladite dispersion aqueuse de particules de polymère(s) filmogène(s) est telle que définie en revendications 10 à 24.

30 36. Procédé selon l'une quelconque des revendications 32 à 35, caractérisé en ce que ledit matériau adhésif est tel que défini en revendications 25 à 27.

37. Procédé de préparation d'un produit selon l'une quelconque des revendications 29 à 31, comprenant les étapes consistant à superposer sur un support amovible :

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

b) au moins une couche d'une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène, l'évaporation de la phase aqueuse du film étant effectuée consécutivement au dépôt de ladite composition et contrôlée de manière à obtenir un article partiellement sec, et

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

38. Procédé de maquillage des ongles utilisant un article tel que défini en revendications 1 à 28, comprenant le fait d'appliquer la face adhésive dudit article sur un ongle naturel ou synthétique.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/050337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/043

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 803 743 A1 (ATOFINA) 20 July 2001 (2001-07-20)	1-4, 10-13, 16,17, 20-22, 25,26, 29,31-38
Y	page 2, line 30 - page 3, line 30 page 4, line 1 - page 5, line 13 page 6, line 6 - line 32 page 9, line 9 - line 32	1-9,11, 14,22, 23,25, 26, 29-34, 36-38
	page 10, line 9 - line 12 ----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 4 October 2005	Date of mailing of the international search report 11/10/2005
---	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Menidjel, R
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/050337

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>WO 97/24103 A1 (ALMELL, LTD) 10 July 1997 (1997-07-10)</p> <p>page 5, line 4 - line 30 page 7, line 2 - line 26 page 9, line 15 - page 10, line 22 page 17, line 16 - line 28 claims 1-20</p>	1-9, 11, 14, 22, 23, 25, 26, 29-34, 36-38
X	<p>US 5 747 018 A (VALENTY ET AL) 5 May 1998 (1998-05-05)</p>	1-4, 10-13, 16, 17, 20-22, 25, 26, 29, 31-38
Y	<p>column 2, line 50 - column 3, line 13 column 3, line 24 - column 4, line 39 column 5, line 5 - line 65 claims 1-14</p>	1-28
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198827 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1988-186214 XP002316198 & JP 63 122771 A (SUNSTAR KK) 26 May 1988 (1988-05-26) abstract</p>	1-28
Y	<p>US 6 126 929 A (MOUGIN ET AL) 3 October 2000 (2000-10-03) column 2, line 14 - line 49 column 3, line 17 - line 53 column 4, line 4 - line 67 column 5, line 38 - column 6, line 29 claims 1-48</p>	1-28
Y	<p>DE 41 40 888 A1 (LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME GMBH & CO KG, 5450 NEUWIED, DE) 17 June 1993 (1993-06-17) page 2, line 3 - line 62 page 4, line 4 - line 22 examples 1-3 claims 1-28</p>	1-28
Y	<p>EP 1 040 814 A1 (L'OREAL) 4 October 2000 (2000-10-04) the whole document</p>	1-28
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/050337

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 601 808 A (MELLUL ET AL) 11 February 1997 (1997-02-11) column 1, line 1 - line 60 column 2, line 1 - line 13 column 3, line 4 - line 9 examples 1-4 claims 1-13	1-28
A	----- EP 1 192 930 A1 (L'OREAL) 3 April 2002 (2002-04-03) the whole document	1-28
A	----- US 6 123 931 A (ELLINGSON ET AL) 26 September 2000 (2000-09-26) the whole document	1-28
A	----- GB 1 280 631 A (T.J. SMITH & NEPHEW LIMITED) 5 July 1972 (1972-07-05) the whole document	1-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050337

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date			
FR 2803743	A1	20-07-2001	AU 2686701 A 24-07-2001			
			EP 1246599 A2 09-10-2002			
			WO 0151018 A2 19-07-2001			
WO 9724103	A1	10-07-1997	AT 243492 T 15-07-2003			
			AU 715113 B2 20-01-2000			
			AU 1355597 A 28-07-1997			
			CA 2213098 A1 10-07-1997			
			DE 69628823 D1 31-07-2003			
			DE 69628823 T2 13-05-2004			
			EP 0812180 A1 17-12-1997			
			HK 1005081 A1 08-04-2004			
			JP 11501677 T 09-02-1999			
			US 5662891 A 02-09-1997			
			US 5747018	A	05-05-1998	NONE
JP 63122771	A	26-05-1988	JP 1866415 C 26-08-1994			
			JP 5080958 B 10-11-1993			
US 6126929	A	03-10-2000	CA 2249478 A1 23-07-1998			
			CN 1224343 A 28-07-1999			
			EP 0909157 A1 21-04-1999			
			WO 9831329 A1 23-07-1998			
			JP 2002501481 T 15-01-2002			
DE 4140888	A1	17-06-1993	NONE			
EP 1040814	A1	04-10-2000	AT 215350 T 15-04-2002			
			BR 0001105 A 24-04-2001			
			CA 2302854 A1 01-10-2000			
			CN 1279058 A 10-01-2001			
			DE 60000103 D1 08-05-2002			
			DE 60000103 T2 14-08-2002			
			ES 2174801 T3 16-11-2002			
			FR 2791561 A1 06-10-2000			
			JP 2000290141 A 17-10-2000			
			US 6372201 B1 16-04-2002			
			US 5601808	A	11-02-1997	CA 2145601 A1 09-10-1995
						DE 69529545 D1 13-03-2003
EP 0680742 A1 08-11-1995						
ES 2191696 T3 16-09-2003						
FR 2718350 A1 13-10-1995						
JP 2625399 B2 02-07-1997						
JP 7277928 A 24-10-1995						
EP 1192930	A1	03-04-2002				FR 2814673 A1 05-04-2002
			JP 2002145726 A 22-05-2002			
			US 2002061319 A1 23-05-2002			
US 6123931	A	26-09-2000	AU 3876699 A 23-11-1999			
			JP 2002513740 T 14-05-2002			
			WO 9956710 A1 11-11-1999			
GB 1280631	A	05-07-1972	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/050337

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 A61K7/043

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 803 743 A1 (ATOFINA) 20 juillet 2001 (2001-07-20)	1-4, 10-13, 16,17, 20-22, 25,26, 29,31-38
Y	page 2, ligne 30 - page 3, ligne 30 page 4, ligne 1 - page 5, ligne 13 page 6, ligne 6 - ligne 32 page 9, ligne 9 - ligne 32	1-9,11, 14,22, 23,25, 26, 29-34, 36-38
	page 10, ligne 9 - ligne 12 ----- -/--	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 octobre 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/10/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Menidjel, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2005/050337

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>WO 97/24103 A1 (ALMELL, LTD) 10 juillet 1997 (1997-07-10)</p> <p>page 5, ligne 4 - ligne 30 page 7, ligne 2 - ligne 26 page 9, ligne 15 - page 10, ligne 22 page 17, ligne 16 - ligne 28 revendications 1-20</p>	<p>1-9, 11, 14, 22, 23, 25, 26, 29-34, 36-38</p>
X	<p>US 5 747 018 A (VALENTY ET AL) 5 mai 1998 (1998-05-05)</p>	<p>1-4, 10-13, 16, 17, 20-22, 25, 26, 29, 31-38</p>
Y	<p>colonne 2, ligne 50 - colonne 3, ligne 13 colonne 3, ligne 24 - colonne 4, ligne 39 colonne 5, ligne 5 - ligne 65 revendications 1-14</p>	<p>1-28</p>
Y	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198827 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1988-186214 XP002316198 & JP 63 122771 A (SUNSTAR KK) 26 mai 1988 (1988-05-26) abrégé</p>	<p>1-28</p>
Y	<p>US 6 126 929 A (MOUGIN ET AL) 3 octobre 2000 (2000-10-03) colonne 2, ligne 14 - ligne 49 colonne 3, ligne 17 - ligne 53 colonne 4, ligne 4 - ligne 67 colonne 5, ligne 38 - colonne 6, ligne 29 revendications 1-48</p>	<p>1-28</p>
Y	<p>DE 41 40 888 A1 (LTS LOHMANN THERAPIE-SYSTEME GMBH & CO KG, 5450 NEUWIED, DE) 17 juin 1993 (1993-06-17) page 2, ligne 3 - ligne 62 page 4, ligne 4 - ligne 22 exemples 1-3 revendications 1-28</p>	<p>1-28</p>
Y	<p>EP 1 040 814 A1 (L'OREAL) 4 octobre 2000 (2000-10-04) le document en entier</p>	<p>1-28</p>

-/--

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2005/050337

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 601 808 A (MELLUL ET AL) 11 février 1997 (1997-02-11) colonne 1, ligne 1 - ligne 60 colonne 2, ligne 1 - ligne 13 colonne 3, ligne 4 - ligne 9 exemples 1-4 revendications 1-13 -----	1-28
A	EP 1 192 930 A1 (L'OREAL) 3 avril 2002 (2002-04-03) le document en entier -----	1-28
A	US 6 123 931 A (ELLINGSON ET AL) 26 septembre 2000 (2000-09-26) le document en entier -----	1-28
A	GB 1 280 631 A (T.J. SMITH & NEPHEW LIMITED) 5 juillet 1972 (1972-07-05) le document en entier -----	1-28

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050337

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2803743	A1	20-07-2001	AU 2686701 A 24-07-2001
			EP 1246599 A2 09-10-2002
			WO 0151018 A2 19-07-2001
WO 9724103	A1	10-07-1997	AT 243492 T 15-07-2003
			AU 715113 B2 20-01-2000
			AU 1355597 A 28-07-1997
			CA 2213098 A1 10-07-1997
			DE 69628823 D1 31-07-2003
			DE 69628823 T2 13-05-2004
			EP 0812180 A1 17-12-1997
			HK 1005081 A1 08-04-2004
			JP 11501677 T 09-02-1999
			US 5662891 A 02-09-1997
			US 5747018
JP 63122771	A	26-05-1988	JP 1866415 C 26-08-1994
			JP 5080958 B 10-11-1993
US 6126929	A	03-10-2000	CA 2249478 A1 23-07-1998
			CN 1224343 A 28-07-1999
			EP 0909157 A1 21-04-1999
			WO 9831329 A1 23-07-1998
			JP 2002501481 T 15-01-2002
DE 4140888	A1	17-06-1993	AUCUN
EP 1040814	A1	04-10-2000	AT 215350 T 15-04-2002
			BR 0001105 A 24-04-2001
			CA 2302854 A1 01-10-2000
			CN 1279058 A 10-01-2001
			DE 60000103 D1 08-05-2002
			DE 60000103 T2 14-08-2002
			ES 2174801 T3 16-11-2002
			FR 2791561 A1 06-10-2000
			JP 2000290141 A 17-10-2000
			US 6372201 B1 16-04-2002
			US 5601808
DE 69529545 D1 13-03-2003			
EP 0680742 A1 08-11-1995			
ES 2191696 T3 16-09-2003			
FR 2718350 A1 13-10-1995			
JP 2625399 B2 02-07-1997			
JP 7277928 A 24-10-1995			
EP 1192930	A1	03-04-2002	
			JP 2002145726 A 22-05-2002
			US 2002061319 A1 23-05-2002
US 6123931	A	26-09-2000	AU 3876699 A 23-11-1999
			JP 2002513740 T 14-05-2002
			WO 9956710 A1 11-11-1999
GB 1280631	A	05-07-1972	AUCUN