

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
—  
**INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**  
—  
COURBEVOIE  
—

①① N° de publication :

**3 134 970**

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

②① N° d'enregistrement national :

**22 03999**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/31** (2022.01), A 61 K 8/84, A 61 K 8/34,  
A 61 K 8/19, A 61 K 8/88, A 61 K 8/89, A 61 K 8/891, A 61 K  
8/36, A 61 K 8/49, A 61 K 8/60, A 61 K 8/977, A 61 K 8/976,  
A 61 K 8/73, A 61 Q 1/02, A 61 Q 1/10

⑫

## BREVET D'INVENTION

**B1**

⑤④ Kit de maquillage des sourcils et de la peau autour des sourcils comprenant une composition anhydre filmogène et une composition de maquillage et procédé de maquillage à 3 couches.

②② Date de dépôt : 28.04.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 03.11.23 Bulletin 23/44.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 15.03.24 Bulletin 24/11.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦② Inventeur(s) : ILEKTI philippe et PLOS GREGORY.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL SA.

⑦④ Mandataire(s) :

**FR 3 134 970 - B1**



## **Description**

### **Titre de l'invention : Kit de maquillage des sourcils et de la peau autour des sourcils comprenant une composition anhydre filmogène et une composition de maquillage et procédé de maquillage à 3 couches**

#### **Domaine technique**

- [0001] La présente invention vise à proposer pour le domaine du maquillage des matières kératiniques, notamment des sourcils et de la peau autour des sourcils, un nouveau kit de maquillage à deux compositions (A) et (B) tout particulièrement intéressant au regard de ses performances techniques et du résultat esthétique qu'elle procure à l'utilisateur lors de son application sur celles-ci et en particulier sur les sourcils.
- [0002] L'invention concerne également un procédé cosmétique de maquillage des matières kératiniques, notamment des sourcils et de la peau autour des sourcils, comprenant au moins une première étape d'application d'une première couche avec une composition (A) anhydre filmogène qui sera détaillée ci-après sur lesdites matières kératiniques, une deuxième étape d'application sur la couche formée par la composition (A) d'au moins une seconde couche d'une composition (B) de maquillage qui sera détaillée ci-après, suivie de l'application d'une troisième couche avec la composition (A).
- [0003] Pour obtenir une coloration des matières kératiniques, en particulier des sourcils, de nombreux produits de maquillage des sourcils sont connus de l'art antérieur. Ils peuvent être basés sur des produits de maquillage : crayons, poudres, coulés à chaud, pommades, etc... ainsi que sur l'utilisation de colorants directs, mais ces produits ne teignent pas durablement la peau autour des sourcils et les résultats évoluent dans la journée.
- [0004] Il existe aussi des produits basés sur des colorations d'oxydation mais nécessitent un mélange au moment de l'emploi. Ce type de produit ne permet pas de projeter le résultat avant l'étape de rinçage et ne permet pas également de corriger le résultat obtenu.
- [0005] Une solution consiste également à appliquer un produit de maquillage résistant à l'eau basé sur l'association d'une résine de silicone de type MQ avec une résine de silicone de haut poids moléculaire mais le résultat maquillage de cette solution dure au maximum deux jours (gamme de produits WUNDERBROW 2 ® de Wonder 2).
- [0006] Une dernière solution connue de l'art antérieur consiste à appliquer des produits contenant un actif autobronzant comme la dihydroxyacétone DHA, associé ou non à des colorants directs mais cette solution est limitée en terme d'offre colorielle et les colorations sont principalement orangées.

- [0007] La coloration des sourcils est un acte engageant qui peut faire peur aux utilisatrices et ce à plusieurs titres. La modification du sourcil et en particulier sa couleur impacte fortement la perception du visage. Les utilisatrices craignent généralement la chimie et souhaitent un acte de maquillage en surface avec un résultat semi-permanent plutôt qu'une coloration durable de type coloration d'oxydation telle qu'utilisée dans le domaine de la coloration des cheveux.
- [0008] Les utilisatrices de produits de coloration des matières kératiniques comme les sourcils recherchent une gestuelle de maquillage en surface avec un résultat semi-permanent c'est-à-dire éliminable au bout de quelques jours, tout en conservant un contrôle sur le résultat final et en particulier permettant de visualiser celui-ci de manière anticipée. En effet, les utilisatrices veulent pouvoir apporter des corrections ou retouches en cas de débordements lors de l'application avant la fixation du résultat sur plusieurs jours.
- [0009] Les routines de maquillage à doubles gestes sont bien connues de l'homme de l'art. Elles consistent à apporter de la couleur avec une première composition de maquillage encore appelée base-coat et puis à appliquer sur cette première couche une deuxième composition transparente de fixation encore appelée top-coat et destinée à protéger cette couleur. Cependant la superposition des deux couches est délicate car l'application du top coat ne doit pas retirer le base coat. De plus cette superposition génère souvent un dépôt épais qui devient alors inconfortable car trop présent sur la peau.
- [0010] Il subsiste donc le besoin de trouver un procédé de maquillage multi- gestes des matières kératiniques, notamment des sourcils et de la peau autour des sourcils qui ne présentent pas les inconvénients précités, qui soit facile à mettre en oeuvre et qui conduit à un dépôt fin confortable, de bonne tenue sur la surface de la matière kératinique maquillée et dont la couleur ne transfère pas.
- [0011] De manière inattendue, les inventeurs ont constaté qu'il est possible d'atteindre ces objectifs avec un procédé cosmétique de maquillage des matières kératiniques, notamment des sourcils et de la peau autour des sourcils, comprenant au moins les 3 étapes suivantes :
- l'application d'une première couche avec une composition (A) anhydre filmogène comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable :
    - i) une phase huileuse comprenant au moins une huile hydrocarbonée, de préférence volatile ; et
    - ii) au moins un polymère filmogène hydrophobe différent des copolymères acrylates siliconés ; et
  - l'application d'une seconde couche avec une composition (B) comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable :

- i) au moins un polyphénol X comprenant au moins deux groupements phénols différents, et
  - ii) au moins un composé Y polyoxyéthyléné apte à former au moins deux liaisons hydrogène avec lesdits groupements phénols du polyphénol X ; et
  - iii) au moins un mono-alcool ayant de 2 à 8 atomes de carbone ; et
  - iv) au moins un pigment du type oxyde de fer non enrobé ; et.
- l'application d'une troisième couche de la composition (A) sur la couche formée par la composition (B).

[0012] Les inventeurs ont pu trouver ainsi un procédé de maquillage permettant la superposition de trois couches avec seulement deux compositions. Cette superposition est rendue possible grâce à la couche de composition (B) colorée éthanolique qui est incompatible avec l'huile hydrocarbonée volatile de la première couche de la composition (A). L'application de la première couche n'a pas besoin d'être précise. L'application de la couleur est plus facile sur le film déposé par la première composition par rapport à une application directe de la couleur sur la peau. Cette superposition est possible car la couleur reste insensible à la pose de la dernière couche. La couleur est tenace avec un très bon confort.

[0013] Cette découverte est à la base de l'invention.

### **Objets de l'invention**

[0014] Ainsi, un premier objet de la présente invention est un kit de maquillage des matières kératiniques, notamment des sourcils et de la peau autour des sourcils, comprenant :

1) une première composition (A) anhydre filmogène comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable :

i) une phase huileuse comprenant au moins une huile hydrocarbonée, de préférence volatile ; et

ii) au moins un polymère filmogène hydrophobe différent des copolymères acrylates siliconés ; et

2) une deuxième composition (B) comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable :

i) au moins un polyphénol X comprenant au moins deux groupements phénols différents, et

ii) au moins un composé Y polyoxyéthyléné apte à former au moins deux liaisons hydrogène avec lesdits groupements phénols du polyphénol X ; et

iii) au moins un mono-alcool ayant de 2 à 8 atomes de carbone ; et

iv) au moins un pigment du type oxyde de fer non enrobé.

[0015] Un deuxième objet de la présente invention concerne un procédé cosmétique de maquillage des matières kératiniques, notamment des sourcils et de la peau autour des sourcils, comprenant au moins :

- l'application d'une première couche avec une composition (A) telle que définie précédemment sur lesdites matières kératiniques, et
- l'application d'une seconde couche avec une composition (B) telle que définie précédemment sur la couche formée par la composition (A) ; et
- l'application d'une troisième couche de la composition (A) sur la deuxième couche formée par la composition (B).

### **Définitions**

- [0016] Dans le cadre de la présente invention, on entend notamment par « matière kératinique », la peau autour des sourcils et les sourcils. Ce terme de « matières kératiniques », au sens de la présente invention s'étend faux sourcils synthétiques.
- [0017] Par "physiologiquement acceptable", on entend compatible avec la peau et/ou ses phanères, qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements), susceptibles de détourner la consommatrice d'utiliser cette composition.
- [0018] **On entend au sens de l'invention par « liaison hydrogène », une interaction impliquant un atome d'hydrogène d'un des deux réactifs et un hétéroatome électronégatif de l'autre réactif comme l'oxygène, l'azote, le soufre et le fluor. Dans le cadre de l'invention, les liaisons hydrogènes se font entre les fonctions hydroxyles (OH) des groupements phénols réactifs du polyphénol X et le ou les groupe(s) oxyéthylénés réactifs du composé Y apte à former des liaisons hydrogènes avec ceux desdits groupements phénols du polyphénol X.**
- [0019] Par « température ambiante », on entend 25°C.
- [0020] Par « pression atmosphérique », on entend 760 mm de Hg soit 105 Pascals.

### **Composition anhydre filmogène (A)**

- [0021] La première composition (A) anhydre filmogène, comprend, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable :
- i) une phase huileuse comprenant au moins une huile hydrocarbonée, de préférence volatile ; et
  - ii) au moins un polymère filmogène hydrophobe différent des copolymères acrylates siliconés .
- [0022] Au sens de la présente invention, l'expression « composition anhydre » désigne toute composition contenant moins de 5 % en poids d'eau, de préférence moins de 2 % en poids d'eau, voire moins de 0,5 % d'eau par rapport à son poids total, et notamment une composition exempte(e) d'eau.
- [0023] Par « copolymère acrylate siliconé », on entend un copolymère comprenant des monomères aptes à former un polyorganosiloxane et des monomères du type (meth)acrylique.

### **Phase huileuse**

- [0024] Par huile, on entend un composé non aqueux, non miscible à l'eau, liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).
- [0025] Par huile hydrocarbonée, on entend une huile comportant majoritairement des atomes de carbone et d'hydrogène et ne comprenant pas d'atome de silicium.
- [0026] Par « huile volatile », on entend, au sens de l'invention, toute huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. L'huile volatile est un composé cosmétique volatil, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, notamment ayant une pression de vapeur allant de 2,66 Pa à 40000 Pa, en particulier allant de 2,66 Pa à 13000 Pa, et plus particulièrement allant de 2,66 Pa à 1300 Pa.

### **Polymères filmogènes hydrophobes**

- [0027] Parmi les polymères filmogènes hydrophobes, on choisira de préférence ceux choisis parmi :
- (i) les résines siliconées
  - (ii) les polyamides siliconés
  - (iii) les dispersions huileuses ; dont les définitions respectives sont indiquées ci-après.

### **Résine siliconée**

- [0028] La composition (A) selon l'invention comprend au moins une résine siliconée.
- [0029] De manière plus générale, par le terme résine, on entend un composé dont la structure est tridimensionnelle. On appelle les résines siliconées également des résines de silicone ou « résines de siloxane ». Ainsi, au sens de la présente invention, une polydiméthylsiloxane n'est pas une résine de silicone.
- [0030] La nomenclature des résines de silicone (également appelées résines de siloxanes ou résines siliconées) est connue sous le nom de MDTQ, la résine étant décrite en fonction des différentes unités monomériques siloxane qu'elle comprend, chacune des lettres MDTQ caractérisant un type d'unité.
- [0031] La lettre M représente l'unité Monofonctionnelle de formule  $R_1R_2R_3SiO_{1/2}$ , l'atome de silicium étant relié à un seul atome d'oxygène dans le polymère comprenant cette unité.
- [0032] La lettre « D » signifie une unité Difonctionnelle  $R_1R_2SiO_{2/2}$  dans laquelle l'atome de silicium est relié à deux atomes d'oxygène.
- [0033] La lettre T représente une unité Trifonctionnelle  $R_1Si_{3/2}$ .
- [0034] De telles résines sont décrites par exemple dans « Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John et Wiley and Sons, New York, (1989), p. 265-270, et

US 2,676,182, US 3,627,851, US 3,772,247, US 5,248,739 ou encore US 5,082,706, US 5,319,040, US 5,302, 685 et US 4,935,484.

- [0035] Dans les motifs M, D, T définis précédemment, R, à savoir R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, représente un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe phénylalkyle ou bien encore un groupe hydroxyle.
- [0036] Enfin, la lettre Q signifie une unité tétrafonctionnelle SiO<sub>4/2</sub> dans laquelle l'atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygènes eux-mêmes liés au reste du polymère.
- [0037] Diverses résines siliconées de propriétés différentes peuvent être obtenues à partir de ces différentes unités, les propriétés de ces polymères variant en fonction du type de monomères (ou unités), de la nature et du nombre du radical R, de la longueur de la chaîne polymérique, du degré de ramification et de la taille des chaînes pendantes.
- [0038] A titre de résines siliconées pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention, on peut utiliser par exemple des résines siliconées de type MQ, de type T ou de type MQT.

### **Résines MQ :**

- [0039] A titre d'exemple de résines siliconées de type MQ, on peut citer les alkylsiloxysilicates de formule [(R<sub>1</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>]<sub>x</sub>(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>y</sub> (unités MQ) dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80, et tel que le groupement R<sub>1</sub> représente un radical tel que défini précédemment, et de préférence est un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, ou un groupe hydroxyle, de préférence, un groupe méthyle.
- [0040] Comme exemple de résines siliconées MQ de type Trimethylsiloxysilicates, on peut citer celles commercialisées sous la référence SR1000® par la société General Electric, sous la référence TMS 803® par la société Wacker, sous la dénomination « KF-7312J® » par la société Shin-Etsu, « DC 749® », « DC 593® » par la société Dow Corning.

### **Résines T :**

- [0041] A titre d'exemple de résines siliconées de type T, on peut citer les polysilsesquioxanes de formule (RSiO<sub>3/2</sub>)<sub>x</sub> (unités T) dans laquelle x est supérieur à 100 et tel que le groupement R est un groupement alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, lesdites polysilsesquioxanes pouvant en outre comprendre des groupes terminaux Si-OH.
- [0042] De préférence, on peut utiliser les résines polyméthylsilsesquioxanes dans lesquelles R représente un groupe méthyl, comme par exemple celles commercialisées :
- par la société Wacker sous la référence Resin MK® tels que la Belsil PMS MK® : polymère comprenant des unités répétitives CH<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub> (unités T), pouvant aussi comprendre jusqu'à 1 % en poids d'unités (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub> (unités D) et présentant un poids moléculaire moyen d'environ 10000 g/mol, ou
  - par la société SHIN-ETSU sous les références KR-220L® qui sont composées

d'unités T de formule  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  et ont des groupes terminaux Si-OH (silanol), sous la référence KR-242A® qui comprennent 98 % d'unités T et 2 % d'unités diméthyle D et ont des groupes terminaux Si-OH ou encore sous la référence KR-251® comprenant 88 % d'unités T et 12 % d'unités diméthyl D et ont des groupes terminaux Si-OH.

### **Résines MQT :**

- [0043] A titre de résine comprenant des motifs MQT, on connaît notamment celles citées dans le document US 5 110 890.
- [0044] Une forme préférée de résines de type MQT sont les résines MQT-propyl (également appelée MQTPr). De telles résines utilisables dans les compositions selon l'invention sont notamment celles décrites et préparées dans la demande WO 2005/075542, dont le contenu est incorporé ici par référence.
- [0045] La résine MQ-T-propyl comprend de préférence les unités :
- [0046] (i)  $(\text{R}_1\text{SiO}_{1/2})_a$   
 (ii)  $(\text{R}_2\text{SiO}_{2/2})_b$   
 (iii)  $(\text{R}_3\text{SiO}_{3/2})_c$  et  
 (iv)  $(\text{SiO}_{4/2})_d$   
 avec  
 R1, R2 et R3 représentant indépendamment un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe phénylalkyle ou bien encore un groupe hydroxyle et de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupement phényle,  
 a, b, c et d étant des fractions molaires,
- [0047] a étant compris entre 0,05 et 0,5,
- [0048] b étant compris entre zéro et 0,3,
- [0049] c étant supérieur à zéro,
- [0050] d étant compris entre 0,05 et 0,6,
- [0051]  $a + b + c + d = 1$ ,
- [0052] à condition que plus de 40 % en moles des groupements R3 de la résine siloxane soient des groupements propyle.
- [0053] De façon préférée la résine de siloxane comprend les unités :
- [0054] (i)  $(\text{R}_1\text{SiO}_{1/2})_a$   
 [0055] (ii)  $(\text{R}_3\text{SiO}_{3/2})_c$  et  
 [0056] (iv)  $(\text{SiO}_{4/2})_d$   
 [0057] avec R1 et R3 représentant indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, R1 étant de préférence un groupement méthyle et R3 étant de préférence un groupement propyle,
- [0058] a étant compris entre 0,05 et 0,5, de préférence entre 0,15 et 0,4,
- [0059] c étant supérieur à zéro, de préférence entre 0,15 et 0,4,

- [0060] d étant compris entre 0,05 et 0,6, de préférence entre 0,2 et 0,6, ou encore entre 0,2 et 0,55,
- [0061]  $a + b + c + d = 1$ , et a, b, c et d étant des fractions molaires,
- [0062] à condition que plus de 40 % en moles des groupements R3 de la résine de siloxane soient des groupements propyle.
- [0063] Les résines de siloxane utilisables selon l'invention peuvent être obtenues par un procédé comprenant la réaction de
- A) une résine MQ comprenant au moins 80 % en moles d'unités  $(R_{1,3}SiO_{1/2})_a$  et  $(SiO_{4/2})_d$
- R1 représentant un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,
- [0064] a et d étant supérieurs à zéro,
- [0065] le rapport a/d étant compris entre 0,5 et 1,5 ; et de
- [0066] B) une résine de propyle T comprenant au moins 80 % en moles d'unités  $(R_3SiO_{3/2})_c$ ,
- [0067] R3 représentant un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,
- [0068] c étant supérieur à zéro,
- [0069] à condition qu'au moins 40 % en moles des groupements R3 soient des groupements propyle,
- [0070] où le ratio massique A/B est compris entre 95:5 et 15:85, de préférence le ratio massique A/B est de 30:70.
- [0071] Avantageusement, le rapport massique A/B est compris entre 95 :5 et 15 :85. De préférence, le rapport A/B est inférieur ou égal à 70 :30. Ces rapports préférés se sont avérés permettre des dépôts confortables.
- [0072] De préférence, la composition selon l'invention comprend, à titre de résine siliconée, au moins une résine de type MQ, plus particulièrement de type Trimethylsiloxysilicate, telles que celles commercialisées sous la référence SR1000® par la société General Electric, sous la référence TMS 803® par la société Wacker, sous la dénomination KF-7312J® par la société Shin-Etsu, DC 749® , DC 593® par la société Dow Corning.
- [0073] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la résine siliconée est présente dans la composition (A) en une teneur en matière sèche de résine allant de 4 à 35 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 6 % à 30 % en poids et plus préférentiellement de 8 % à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition (A).

### **Polyamide siliconé**

- [0074] La première composition (A) du kit de maquillage selon l'invention comprend au moins un polyamide siliconé.

[0075] Les polyamides siliconés sont de préférence solides à la température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

[0076] Par polymère, on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition, de préférence au moins 3 motifs de répétition et mieux encore 10 motifs de répétition.

[0077] Les polyamides siliconés de la composition de l'invention peuvent être des polymères du type polyorganosiloxane comme par exemple ceux décrits dans les documents US-A-5 874 069, US-A-5,919,441, US-A-6,051,216 et US-A-5,981,680.

[0078] Selon l'invention, les polymères siliconés peuvent appartenir aux deux familles suivantes :

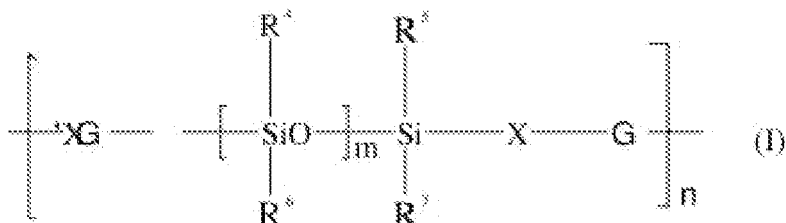
(1) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes amides, ces deux groupes étant situés dans la chaîne du polymère, et/ou

(2) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes amides, ces deux groupes étant situés sur des greffons ou ramifications.

[0079] Selon une première variante, les polymères siliconés sont des polyorganosiloxanes tels que définis ci-dessus et dont les motifs capables d'établir des interactions hydrogènes sont disposés dans la chaîne du polymère.

[0080] Les polymères siliconés peuvent plus particulièrement être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule générale (I) :

[0081] [Chem.1]



dans laquelle : G' représente C(O) quand G représente -C(O)-NH-Y-NH-, et G' représente -NH- quand G représente -NH-C(O)-Y-C(O)-

[0082] R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup>, identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :

[0083] les groupes hydrocarbonés, linéaires, ramifiés ou cycliques, en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>, saturés ou insaturés, pouvant contenir dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et pouvant être substitués en partie ou totalement par des atomes de fluor,

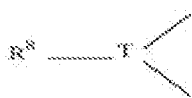
[0084] les groupes ayles en C<sub>6</sub> à C<sub>10</sub>, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>,

[0085] les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote,

[0086] les X, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène di-yle, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, pouvant contenir dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène

et/ou d'azote,

[0087] Y est un groupe divalent alkylène linéaire ou ramifié, arylène, cycloalkylène, alkylarylène ou arylalkylène, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme substituant l'un des atomes ou groupes d'atomes suivants : fluor, hydroxy, cycloalkyle en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub>, alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>, aryle en C<sub>5</sub> à C<sub>10</sub>, phényle éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> et amino alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, ou Y représente un groupe répondant à

[0088] , et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S,

ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et

[0089] R<sup>8</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane, pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou sulfonamide

m et n sont des entiers allant de 1 à 1000, de préférence de 1 à 700 et mieux encore de 6 à 200. De façon préférée, m est un nombre entier allant de 50 à 150 et n va de 1 à 500, de préférence de 1 à 100 et mieux encore de 4 à 25.

[0090] Selon un mode de réalisation de l'invention, 80 % des R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup>, du polymère sont choisis de préférence parmi les groupes méthyle, éthyle, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle. Selon un autre mode, 80 % des R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup>, du polymère sont des groupes méthyle.

[0091] Selon l'invention, Y peut représenter divers groupes divalents, comportant éventuellement de plus une ou deux valences libres pour établir des liaisons avec d'autres motifs du polymère ou copolymère. De préférence, Y représente un groupe choisi parmi :

[0092] les groupes alkylène linéaires en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>,

[0093] les groupes alkylène ramifiés pouvant comporter des cycles et des insaturations non conjuguées, en C<sub>30</sub> à C<sub>56</sub>,

[0094] les groupes cycloalkylène en C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>,

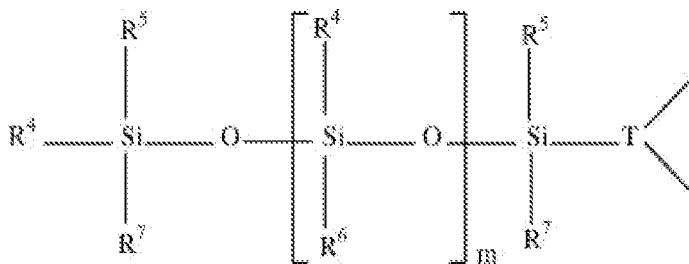
[0095] les groupes phénylène éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>,

[0096] les groupes alkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, comportant de 1 à 5 groupes amides,

[0097] les groupes alkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, comportant un ou plusieurs substituants, choisis parmi les groupes hydroxyle, cycloalcane en C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> et alkylamines en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>,

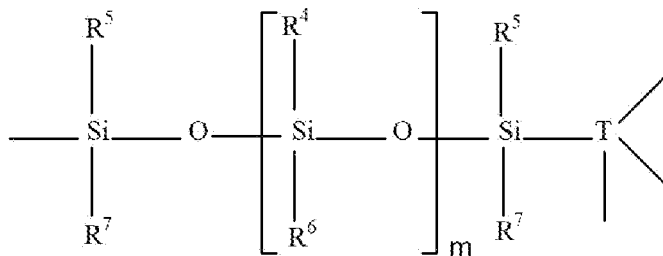
[0098] les chaînes polyorganosiloxane de formule (2) ou (3) :

[0099] [Chem.2]



(2)

[0100] [Chem.3]

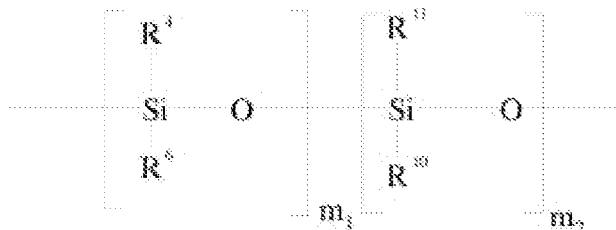


(3)

dans laquelle  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $T$  et  $m$  sont tels que définis ci-dessus.

[0101] Selon la seconde variante, les polyorganosiloxanes peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule (II) :

[0102] [Chem.4]



(II)

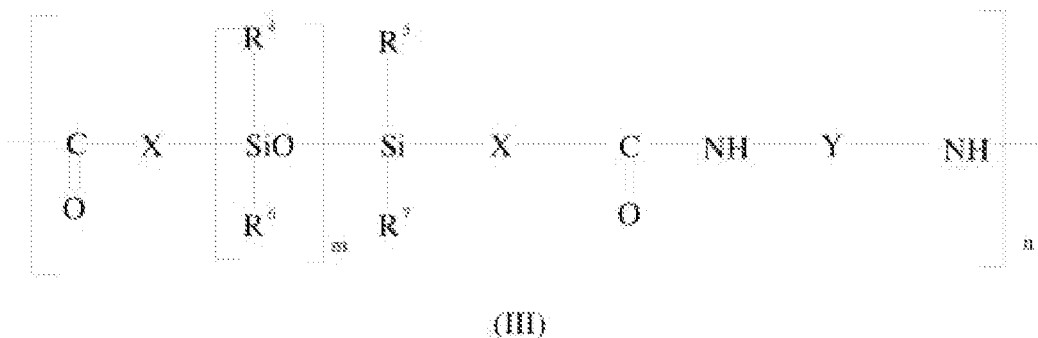
(II)

dans laquelle

[0103]  $R^4$  et  $R^6$ , identiques ou différents, sont tels que définis ci-dessus pour la formule (I),

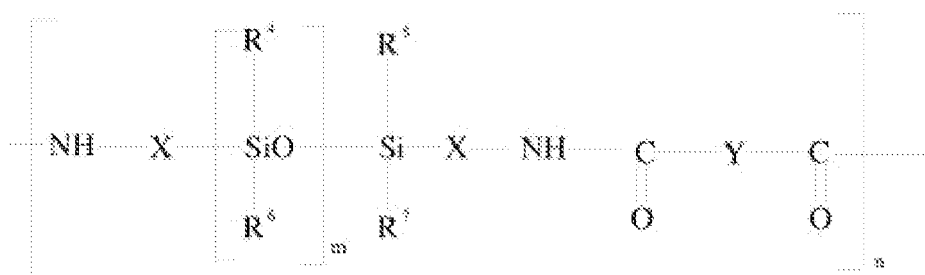
[0104]  $R^{10}$  représente un groupe tel que défini ci-dessus pour  $R^4$  et  $R^6$ , ou représente le groupe de formule  $-X-G-R^{12}$  dans laquelle  $X$  et  $G$  sont tels que définis ci-dessus pour la formule (I) et  $R^{12}$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en  $C_1$  à  $C_{50}$  comportant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S et N, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor et/ou un ou plusieurs groupes hydroxyle, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1$  à  $C_4$ ,

- [0105]  $R^{11}$  représente le groupe de formule  $-X-G-R^{12}$  dans laquelle X, G et  $R^{12}$  sont tels que définis ci-dessus,
- [0106]  $m_1$  est un nombre entier allant de 1 à 998, et
- [0107]  $m_2$  est un nombre entier allant de 2 à 500.
- [0108] Selon un mode particulier de l'invention, le polyamide siliconé, peut être un homopolymère, c'est-à-dire un polymère comportant plusieurs motifs identiques, en particulier des motifs de formule (I) ou de formule (II).
- [0109] Selon un autre mode particulier de l'invention, on peut aussi utiliser un polyamide siliconé constitué par un copolymère comportant plusieurs motifs de formule (I) différents, c'est-à-dire un polymère dans lequel l'un au moins des  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , X, G, Y, m et n est différent dans l'un des motifs. Le copolymère peut être aussi formé de plusieurs motifs de formule (II), dans lequel l'un au moins des  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $m_1$  et  $m_2$  est différent dans l'un au moins des motifs.
- [0110] On peut encore utiliser un polymère comportant au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (II), les motifs de formule (I) et les motifs de formule (II) pouvant être identiques ou différents les uns des autres.
- [0111] Selon une variante de l'invention, on peut encore utiliser un polymère comprenant de plus au moins un motif hydrocarboné comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons.
- [0112] Ces copolymères peuvent être des polymères blocs, des polymères séquencés ou des polymères greffés.
- [0113] Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les groupes capables d'établir des interactions hydrogènes sont des groupes amides de formule  $-C(O)NH-$  et  $-HN-C(O)-$ .
- [0114] Dans ce cas, l'agent filmogène peut-être un polymère comprenant au moins un motif de formule (III) ou (IV)
- [0115] [Chem.5]



ou

[0116] [Chem.5]



(IV)

dans lesquelles  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ , X, Y, m et n sont tels que définis ci-dessus.

[0117] Dans ces polyamides de formule (III) ou (IV), m va de 1 à 700, en particulier de 15 à 500 et notamment de 50 à 200 et n va particulier de 1 à 500, de préférence de 1 à 100 et mieux encore de 4 à 25 ; et

[0118] X est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 30 atomes de carbone, en particulier 1 à 20 atomes de carbone, notamment de 5 à 15 atomes de carbone et plus particulièrement de 10 atomes de carbone, et

[0119] Y est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ou pouvant comporter des cycles et/ou des insaturations, ayant de 1 à 40 atomes de carbone, en particulier de 1 à 20 atomes de carbone, et mieux encore de 2 à 6 atomes de carbone, en particulier de 6 atomes de carbone.

[0120] Dans les formules (III) et (IV), le groupe alkylène représentant X ou Y peut éventuellement contenir dans sa partie alkylène au moins l'un des éléments suivants :

1 à 5 groupes amides, urée, uréthane, ou carbamate, un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_5$  ou  $\text{C}_6$ , et un groupe phénylène éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyles identiques ou différents en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_3$ .

[0121] Dans les formules (III) et (IV), les groupes alkylènes peuvent aussi être substitués par au moins un élément choisi dans le groupe constitué de :

[0122] un groupe hydroxy,

[0123] un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_8$ ,

[0124] un à trois groupes alkyles en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{40}$ ,

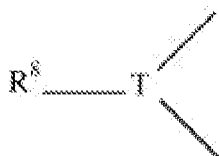
[0125] un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes alkyles en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_3$ ,

[0126] un groupe hydroxyalkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_3$ , et

[0127] un groupe aminoalkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_6$ .

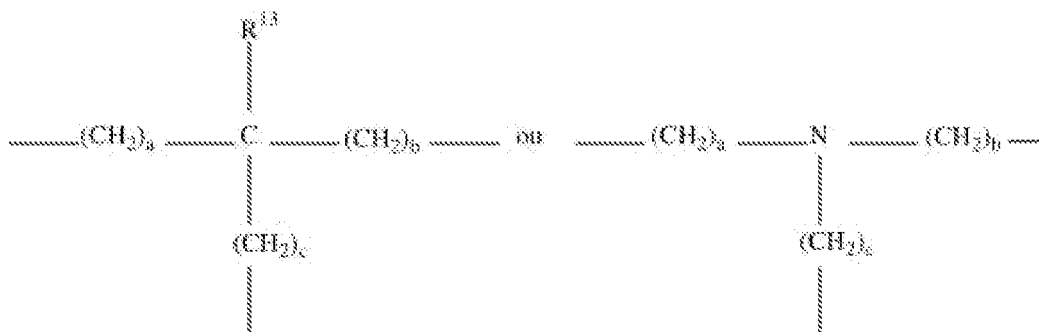
[0128] Dans ces formules (III) et (IV), Y peut aussi représenter :

[Chem 6]



où  $R^8$  représente une chaîne polyorganosiloxane, et T représente un groupe de formule :

[0129] [Chem.7]



dans lesquelles a, b et c sont indépendamment des nombres entiers allant de 1 à 10, et  $R^{13}$  est un atome d'hydrogène ou un groupe tel que ceux définis pour  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  et  $R^7$ .

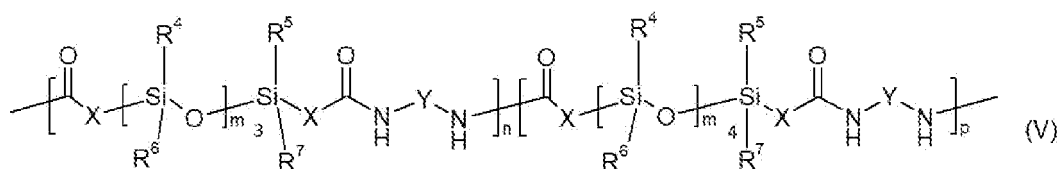
[0130] Dans les formules (III) et (IV),  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  et  $R^7$  représentent de préférence, indépendamment, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{40}$ , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $n-C_3H_7$  ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle.

[0131] Selon un mode de réalisation préféré, le polyamide siliconé comprend au moins un motif de formule (III) et/ou (IV).

[0132] Comme on l'a vu précédemment, le polymère peut comprendre des motifs de formule (III) ou (IV) identiques ou différents.

[0133] Ainsi, le polymère peut être un polyamide contenant plusieurs motifs de formule (III) ou (IV) de longueurs différentes, soit un polyamide répondant à la formule (V) :

[0134] [Chem.8]

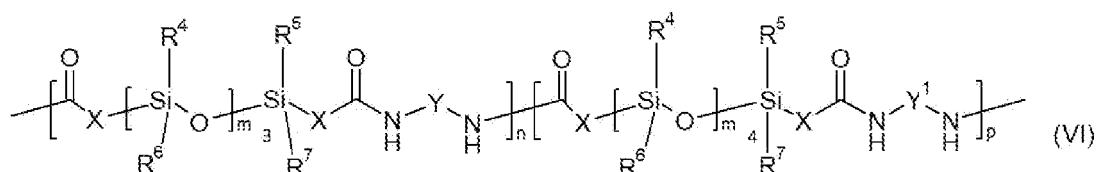


dans laquelle X, Y, n,  $R^4$  à  $R^7$  ont les significations données ci-dessus,  $m_3$  et  $m_4$  qui sont différents, sont choisis dans la gamme allant de 1 à 1000, et p est un nombre entier allant de 2 à 300.

[0135] Dans cette formule, les motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné. Dans ce copolymère, les motifs peuvent être non seulement de longueurs différentes mais aussi de structures

chimiques différentes, par exemple ayant des Y différents. Dans ce cas, le polymère peut répondre à la formule (VI) :

[0136] [Chem.9]



dans laquelle R<sup>4</sup> à R<sup>7</sup>, X, Y, m<sub>3</sub>, m<sub>4</sub>, n et p ont les significations données ci-dessus et Y<sub>1</sub> est différent de Y mais choisi parmi les groupes définis pour Y.

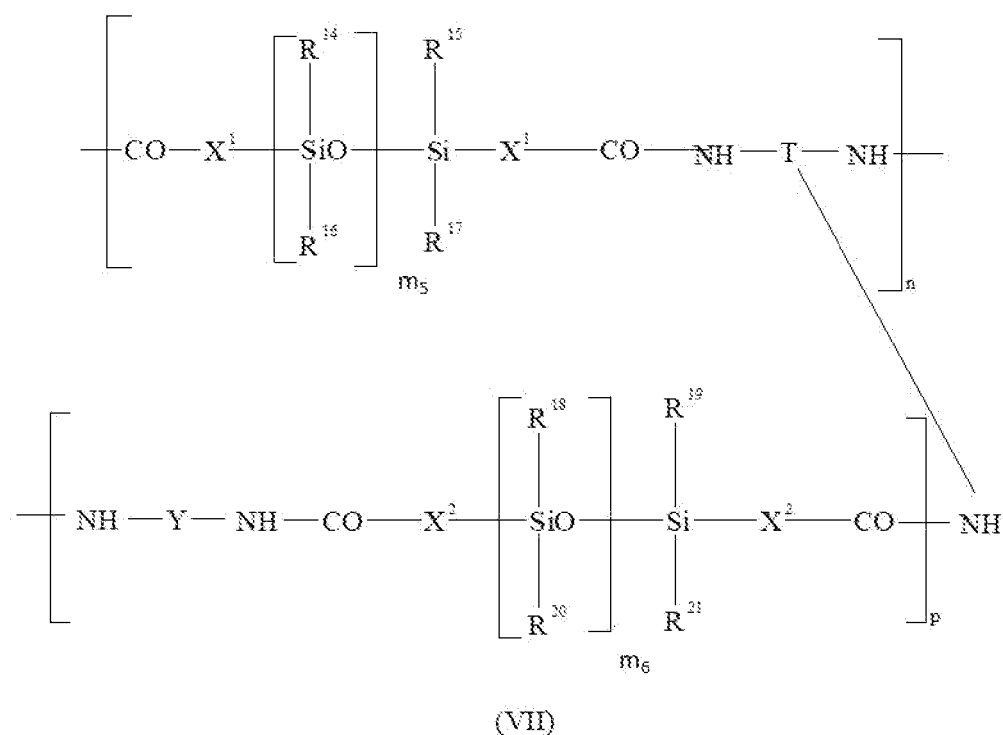
[0137] Comme précédemment, les différents motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné.

[0138] Dans ce premier mode de réalisation de l'invention, l'agent filmogène peut-être aussi constitué par un copolymère greffé. Ainsi, le polyamide à unités silicone peut être greffé et éventuellement réticulé par des chaînes silicones à groupes amides. De tels polymères peuvent être synthétisés avec des amines trifonctionnelles.

[0139] Dans ce cas, le polymère peut comprendre au moins un motif de formule (VII) :

[0140]

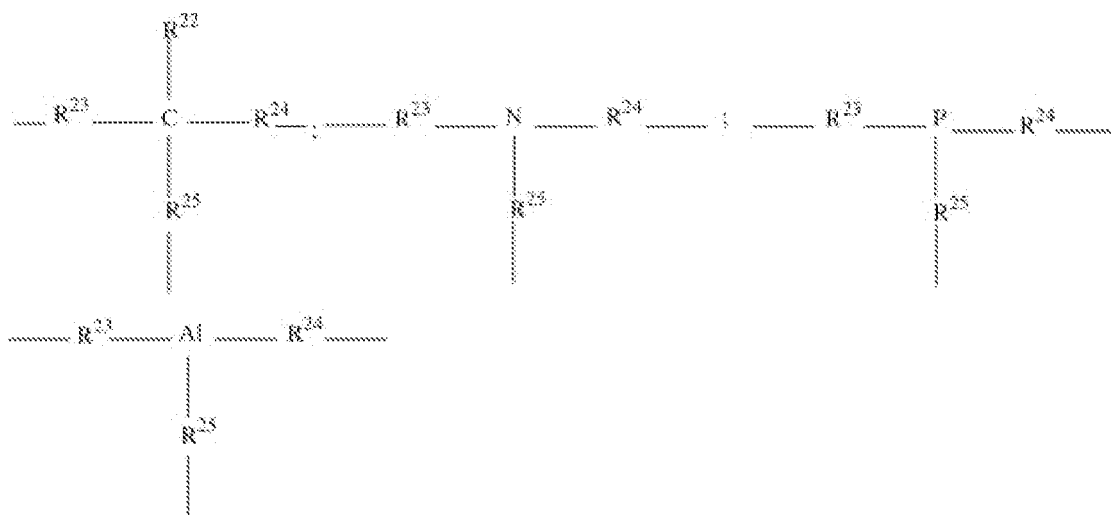
[0141] [Chem.10]



dans laquelle X<sup>1</sup> et X<sup>2</sup> qui sont identiques ou différents, ont la signification donnée pour X dans la formule (I), n'est tel que défini dans la formule (I), Y et T sont tels que définis dans la formule (I), R<sup>14</sup> à R<sup>21</sup> sont des groupes choisis dans le même groupe que

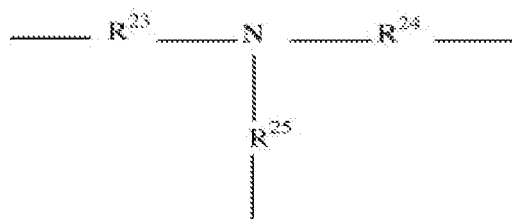
les  $R^4$  à  $R^7$ ,  $m_5$  et  $m_6$  sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et  $p$  est un nombre entier allant de 2 à 500.

- [0142] Dans la formule (VII), on préfère que :  
 [0143]  $p$  soit va de 1 à 25, mieux encore de 1 à 7,  
 [0144]  $R^{14}$  à  $R^{21}$  soient des groupes méthyle,  
 [0145] T réponde à l'une des formules suivantes :  
 [0146] [Chem.11]



dans lesquelles  $R^{22}$  est un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi les groupes définis pour  $R^4$  à  $R^7$ , et  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  et  $R^{25}$  sont indépendamment des groupes alkylène, linéaires ou ramifiés, de préférence encore, à la formule :

[Chem 12]



en particulier avec  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  et  $R^{25}$  représentant  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,

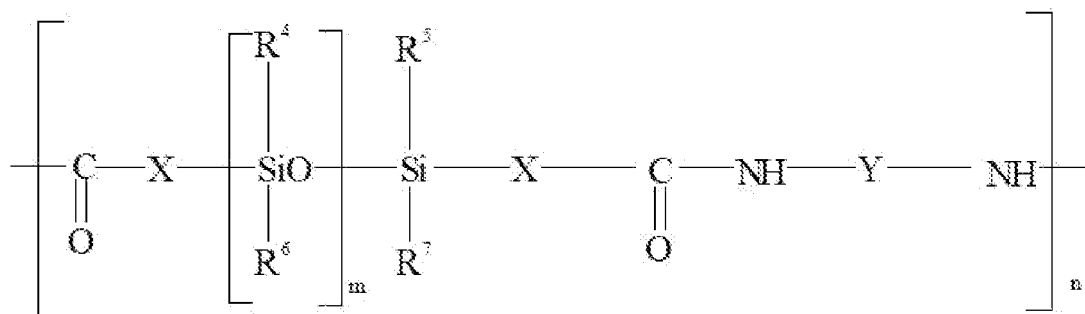
- [0147]  $m_1$  et  $m_2$  vont de 15 à 500, et mieux encore de 15 à 45,  
 [0148]  $X^1$  et  $X^2$  représentent  $-(\text{CH}_2)_{10}-$ , et  
 [0149] Y représente  $-\text{CH}_2-$ .  
 [0150] Ces polyamides à motif silicone greffé de formule (VII) peuvent être copolymérisés avec des polyamides-silicones de formule (II) pour former des copolymères blocs, des copolymères alternés ou des copolymères aléatoires. Le pourcentage en poids de motifs silicone greffé (VII) dans le copolymère peut aller de 0,5 à 30 % en poids.  
 [0151] Selon l'invention, comme on l'a vu précédemment, les unités siloxanes peuvent être dans la chaîne principale ou squelette du polymère, mais elles peuvent également être

présentes dans des chaînes greffées ou pendantes. Dans la chaîne principale, les unités siloxanes peuvent être sous forme de segments comme décrits ci-dessus. Dans les chaînes pendantes ou greffées, les unités siloxanes peuvent apparaître individuellement ou en segments.

[0152] Selon une variante de réalisation de l'invention, on peut utiliser un copolymère de polyamide silicone et de polyamide hydrocarboné, soit un copolymère comportant des motifs de formule (III) ou (IV) et des motifs polyamide hydrocarboné. Dans ce cas, les motifs polyamide-silicone peuvent être disposés aux extrémités du polyamide hydrocarboné.

[0153] Selon un mode de réalisation préféré, le polyamide siliconé comprend des motifs de formule (III).

[0154] [Chem.13]



(III)

dans laquelle R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup> représentent indépendamment, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle, et m va de 1 à 700, en particulier de 15 à 500 et notamment de 50 à 200 et n va particulier de 1 à 500, de préférence de 1 à 100 et mieux encore de 4 à 25.

[0155] De façon préférée, selon ce mode de réalisation, les groupes R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup> représentent des groupes méthyle, un de X et Y représente un groupe alkylène de 6 atomes de carbone et l'autre un groupe alkylène de 11 atomes de carbones, n représentant le degré de polymérisation (DP) du polymère.

[0156] A titre d'exemple de tels polyamides siliconés, on peut citer les composés commercialisés par la société Dow Corning sous le nom DC 2-8179 GELLANT® (DP 100) et DC 2-8178 GELLANT® (DP 15) dont le nom INCI est NYLON-611/DIMETHICONE COPOLYMER.

[0157] Avantagusement, la composition selon l'invention comprend au moins un polymère bloc polydiméthylsiloxane de formule générale (I) possédant un indice m de valeur environ 100.

- [0158] L'indice  $m$  correspond au degré de polymérisation de la partie siliconée du polymère.
- [0159] De préférence encore, la composition selon l'invention comprend au moins un polymère comprenant au moins un motif de formule (III) où  $m$  va de 50 à 200, en particulier de 75 à 150, et de préférence de l'ordre de 100.
- [0160] A titre d'exemple de polymère siliconé utilisable, on peut citer un des polyamides siliconés, obtenus conformément aux exemples 1 à 3 du document US-A-5 981 680.
- [0161] Selon un mode préféré, on utilise un polymère silicone polyamide de nom INCI : NYLON-611/DIMETHICONE COPOLYMER commercialisé par la société Dow Corning sous le nom DC 2-8179 GELLANT® (DP 100).
- [0162] Les polymères et/ou copolymères utilisés dans la composition de l'invention ont avantageusement une température de transition de l'état solide à l'état liquide allant de 45 à 190 °C. De préférence, ils présentent une température de transition de l'état solide à l'état liquide allant de 70 à 130 °C et mieux de 80 à 105 °C.
- [0163] La teneur en polyamide siliconé, exprimée en matière active, varie, de préférence, de 4 à 30% en poids, plus préférentiellement de 5 à 25 % en poids, plus particulièrement de 8 à 25 % en poids par rapport au poids de la composition (A).
- [0164] Selon une forme particulière de l'invention, la composition (A) selon l'invention peut comprendre au moins un mélange d'un polyamide siliconé tel que décrit précédemment en association avec une résine siliconée telle que définie précédemment.
- [0165] De façon préférentielle, ledit mélange est constitué par un polyamide siliconé de nom INCI : NYLON-611/DIMETHICONE POLYMER avec une résine siliconée MQ de nom INCI Trimethoxysiloxysilicate.
- [0166] Selon une forme particulière de l'invention, le mélange polyamide siliconé /résine siliconée est présent dans la composition (A) dans un ratio massique polyamide siliconé sur résine siliconée allant de 0,3 à 0,8 et plus préférentiellement de 0,4 à 0,7. Selon une forme particulière de l'invention, le mélange polyamide siliconé et résine siliconée est présent dans la composition (A) dans une teneur allant de 8 à 50 % en poids de préférence, de 10 à 45% en poids et plus préférentiellement de 12 à 40 % en poids par rapport au poids de la composition (A).

### **Dispersions huileuses**

- [0167] La composition (A) selon l'invention comprend au moins une dispersion huileuse comprenant au moins :
- i) des particules comportant :
- [0168] a) au moins un copolymère éthylénique de  $a_1$ ) ( $C_1-C_4$ )(alkyl)acrylate de ( $C_1-C_4$ )alkyle, et de  $a_2$ ) monomères éthyléniques comprenant un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle tel que benzyle ; en particulier  $a_2$ ) est un acide ( $C_1-C_4$ )(alkyl)acrylique, plus particulièrement les co-

polymères de (méth)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle et d'acide (méth)acrylique ; et  
 ii) au moins un agent stabilisant polymérique choisi parmi :  
 b) les polymères de monomères (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle tels que les (méth)acrylates d'isobornyle ; et  
 c) les copolymères de c<sub>1</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle tels que les (méth)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ; et  
 iii) au moins une huile hydrocarbonée, de préférence une huile hydrocarbonée volatile.

[0169] Les dispersions selon l'invention sont donc constituées de particules, généralement sphériques, d'au moins un polymère i) stabilisé en surface par un ou plusieurs agents stabilisants ii), dans un milieu non aqueux.

[0170] Afin d'obtenir la dispersion, il est proposé de polymériser des monomères particuliers susceptibles de former le cœur polymérique i) en présence d'un agent stabilisant statistique polymérique ii) comprenant majoritairement une partie soluble ii) et minoritairement une partie insoluble i) dans le milieu de dispersion i.e. dans le ou les corps gras liquides hydrocarbonés iii) contenant éventuellement iv) de l'eau.

[0171] De préférence, lesdites particules i) ne sont pas, ou peu, réticulées.

[0172] Les particules de polymères i) et le ou les agents stabilisants ii) se trouvent de préférence dans le ou les corps gras liquide(s) hydrocarboné(s) iii) en quantité comprise entre 2 et 40 % en poids, notamment entre 4 et 35 % en poids de monomère soluble (celui formant le ou les agent(s) stabilisant(s) ii)) et entre 60 % et 98 % en poids, notamment de 65 à 96 % en poids de monomère insoluble (celui formant les particules i)).

### **Particules de polymères i)**

[0173] La ou les particules i) de la dispersion du procédé de l'invention est(sont) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique issu de la polymérisation a<sub>1</sub>) d'au moins un monomère (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle et a<sub>2</sub>) d'au moins un monomère éthyléniques comprenant un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle ; en particulier a<sub>2</sub>) est un acide (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (alkyl)acrylique.

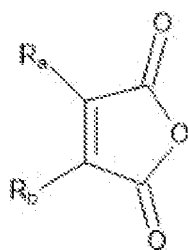
[0174] De préférence la ou les particules i) est(sont) constituée(s) d'un cœur polymérique éthylénique issu de copolymères a), tels que définis précédemment.

[0175] Par « *copolymère éthylénique* » on entend un polymère issu de la polymérisation de deux monomères : de monomère a<sub>1</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle et de a<sub>2</sub>) monomère éthyléniques comprenant un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle tel que phényle.

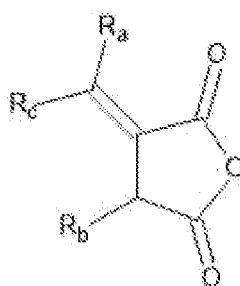
[0176] Par « *monomère éthylénique* » on entend un composé comprenant au moins une insaturation éthylénique  $-(R_a)C=C(R_b)-$ ,  $-C(R_a)=C(R_b)-R_c$  ou  $>C=C(R_a)-R_b$ , avec R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, et R<sub>c</sub>, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

- ) alkyle tel que méthyle, de préférence hydrogène.
- [0177] Le composé éthylénique peut également être un composé cyclique, de préférence ayant 5 ou 6 chaînons, et comprenant une insaturation éthylénique.
- [0178] Par monomère éthyléniques comprenant « *un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle* » on entend que le monomère est substitué sur un des atomes de carbone du monomère polymérique par un ou plusieurs groupes, de préférence un seul groupe, choisi(s) parmi carboxy –C(O)-OH, acide phosphorique –O-P(O)(OH)<sub>2</sub> ou –P(O)(OH)<sub>2</sub>, et acide sulfonique –O-S(O)<sub>2</sub>-OH ou –S(O)<sub>2</sub>-OH, anhydride maléique, et aryle tel que phényle.
- [0179] Selon un mode de réalisation de l'invention, la ou les particules i) comportent a) des copolymères éthyléniques de a<sub>1</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyle, et de a<sub>2</sub>) monomères éthyléniques comprenant un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle tel que benzyle.
- [0180] Plus particulièrement les monomères éthyléniques a<sub>2</sub>) comprenant un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle sont choisis parmi (1), (2), (3), (4) :
- [0181] (1) R<sub>1</sub>(R<sub>2</sub>)C=C(R<sub>3</sub>)-Acid avec R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> représentant un atome d'hydrogène ou un groupe CO<sub>2</sub>H, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, ou SO<sub>3</sub>H, et Acid représentant un groupe carboxy, acide phosphorique, acide sulfonique, de préférence carboxy, de préférence carboxy, de préférence (1) représente (5) H<sub>2</sub>C=C(R)-C(O)-O-H avec R représente un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyle tel que méthyle;
- [0182] (2) H<sub>2</sub>C=C(R)-C(O)-N(R')-Alk-Acid avec R et R', identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ; Alk représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène éventuellement substitué par au moins un groupe choisi parmi Acid tel que défini précédemment et hydroxy ; et Acid est tel que défini précédemment, de préférence carboxy ou acide sulfonique ;
- [0183] (3) Ar-(Ra) C=C(Rb)-Rc avec Ra, Rb et Rc, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyle, et Ar représente un groupe aryle, de préférence benzyle, éventuellement substitué par au moins un groupe acide CO<sub>2</sub>H, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, ou SO<sub>3</sub>H, de préférence substitué par un groupe CO<sub>2</sub>H, ou SO<sub>3</sub>H)
- (4) Anhydride maléique de formule (4a) et (4b) :

[0184] [Chem.14]



(4a)



(4b)

Formules (4a) et (4b) dans lesquelles  $R_a$ ,  $R_b$  et  $R_c$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe ( $C_1$ - $C_4$ ) alkyle, de préférence  $R_a$ ,  $R_b$ , et  $R_c$  représentent un atome d'hydrogène. Préférentiellement monomère anhydride à insaturation éthylénique de l'invention est de formule (4b) et plus préférentiellement est l'anhydride maléique ; et plus particulièrement  $a_2$  est choisi parmi (1) et (4), en particulier (4) et (5).

[0185] Selon une variante particulière de l'invention,  $a_2$  est un acide ( $C_1$ - $C_4$ ) (alkyl)acrylique, plus particulièrement b) est(sont) des copolymères de (méth)acrylate de ( $C_1$ - $C_4$ ) alkyle et d'acide (méth)acrylique.

[0186] Selon une autre variante de l'invention  $a_2$  est choisi parmi l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrène sulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, l'acide acrylique, l'acide acrylamino propane sulfonique, l'acide acrylamido glycolique, et leurs sels, plus préférentiellement  $a_2$  représente l'anhydride maléique.

[0187] Les sels peuvent être choisis parmi les sels de métal alcalin, par exemple sodium, potassium ; les sels de métal alcalino-terreux, par exemple calcium, magnésium, strontium, les sels métalliques, par exemple zinc, aluminium, manganèse, cuivre ; les sels d'ammonium de formule  $NH_4^+$  ; les sels d'ammonium quaternaires ; les sels d'amines organiques, comme par exemple les sels de méthylamine, de diéthylamides, de triméthylamine, de triéthylamine, d'éthylamine, de 2-hydroxyéthylamine, de bis-(2-hydroxyéthyl)amine, de la tri-(2-hydroxyéthyl)amine ; les sels de lysine, d'arginine.

[0188] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le ou les monomères ( $C_1$ - $C_4$ ) (alkyl)acrylate de ( $C_1$ - $C_4$ ) alkyle  $a_1$ ) sont choisis parmi ceux de formule (VIII) :

[0189] [Chem.15]



(VIII)

[0190] Formule (VIII) dans laquelle :

[0191] R représentant un atome d'hydrogène ou groupe ( $C_1$ - $C_4$ ) alkyle tel que méthyle, et

- [0192] R' représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyle tel que méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, t-butyle, de préférence méthyle, éthyle ou i-butyle,
- [0193] de préférence (VIII) représente un acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate d'isobutyle et méthacrylate d'isobutyle.
- [0194] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le polymère constituant les particules i) est un copolymère éthylénique d'acrylate a) issu de la polymérisation :
- a<sub>1</sub>) d'au moins un monomère de formule (VIII) tel que défini précédemment, de préférence acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate d'isobutyle et méthacrylate d'isobutyle ; et
  - a<sub>2</sub>) d'au moins un monomère choisi parmi (1), (2), (3), et (4) tels que définis précédemment et préférentiellement de formule (IX) ainsi que ses sels :
- [0195] [Chem.18]
- $$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{H} \text{ (III)}$$
- (IX)
- Formule (IX) dans laquelle R tel que défini précédemment, en particulier (IX) représente l'acide acrylique.
- [0196] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la quantité en a<sub>2</sub>) notamment en composé (IX) et en particulier d'acide acrylique est supérieur à 2,5 % en poids par rapport au poids total de la particule i), plus particulièrement compris entre 3 % et 35 % en poids par rapport au poids de monomères de la particule i), encore plus particulièrement compris entre 5 % et 25 % en poids et le polymère des particules i), mieux compris entre 10 % et 15 % en poids et le polymère des particules i).
- [0197] En particulier a) est un copolymère issu de la copolymérisation a<sub>2</sub>) d'acide acrylique avec a<sub>1</sub>) un ou plusieurs monomères (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de préférence d'au moins 2 monomères différents (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particulier choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle et le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle.
- [0198] Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention le polymère constituant les particules i) est un copolymère éthylénique d'acrylate a) issu de la polymérisation :
- [0199] - d'au moins deux monomères différents : de formule (VIII) telle que défini précédemment, de préférence acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le((méth)acrylate d'isobutyle ; et
- [0200] - d'au moins un monomère choisi parmi (1), (2), (3), et (4) tels que définis précédemment de préférence de formule (IX) telle que définie précédemment.
- [0201] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le polymère des particules i) est un polymère issu de monomères a<sub>1</sub>) de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.
- [0202] Avantageusement, on utilise un monomère d'acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou

ramifié, de préférence linéaire en particulier en (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>). Préférentiellement a) est choisis parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle.

- [0203] Les monomères a<sub>1</sub>) sont de préférence choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle et plus préférentiellement choisis parmi (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle.
- [0204] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le polymère constituant les particules i) est un copolymère d'acrylate a) issu :
- a<sub>1</sub>) d'au moins un monomère de formule (VIII) telle que définie précédemment ; et
  - a<sub>2</sub>) d'au moins un monomère d'anhydride à insaturation éthylénique notamment de formule (4) tel que définie précédemment.
- [0205] Particulièrement le polymère des particules a) est un polymère a<sub>1</sub>) de monomère (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire en particulier en (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alkyle et a<sub>2</sub>) de monomère anhydride à insaturation éthylénique.
- [0206] Les monomères a<sub>1</sub>) sont de préférence choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle.
- [0207] Avantageusement, on utilise un monomère ou deux monomères a<sub>1</sub>) différents d'acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire(s) ou ramifié(s), de préférence linéaire(s) en particulier en (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>). Préférentiellement a<sub>1</sub>) est choisis parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle.
- [0208] Selon mode de réalisation particulier on utilise un ou deux monomères différents de (méth)acrylate en (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) alkyle ramifié. Préférentiellement a<sub>1</sub>) est choisis parmi l'acrylate d'isobutyle et le méthacrylate d'isobutyle.
- [0209] Selon une forme particulière de l'invention, le ou les composés anhydride à insaturation éthylénique a<sub>2</sub>) de l'invention sont choisis parmi les dérivés de l'anhydride maléique (4a) et d'anhydride itaconique (4b) tels que définis précédemment.
- [0210] Plus préférentiellement, le monomère anhydride à insaturation éthylénique de l'invention est de formule (4a) et encore plus préférentiellement est l'anhydride maléique.
- [0211] Le polymère des particules peut être choisi parmi : les copolymères acrylate de méthyle/anhydride maléique ; les copolymères acrylate d'éthyle/anhydride maléique ; et les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/anhydride maléique.
- [0212] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les copolymères des particules i) de la dispersion huileuse comprennent, de 80 à 95 % en poids, de l'ingrédient a<sub>1</sub>) et de 5 à 20 % en poids de l'ingrédient a<sub>2</sub>), par rapport au poids total du

ou des copolymères.

- [0213] Plus particulièrement le polymère des particules i) comprend de préférence de 80 à 93 % en poids, de l'ingrédient a<sub>1</sub>) notamment de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et de 7 à 20 % en poids, de l'ingrédient a<sub>2</sub>) par rapport au poids total du polymère i). Plus préférentiellement, le polymère des particules i) comprend de préférence de 85 à 93 % en poids, plus particulièrement 87 % à 92 % en poids, encore plus préférentiellement de 85 % à 90 % en poids, de l'ingrédient a<sub>1</sub>) notamment de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et de 10 à 20 % en poids de l'ingrédient a<sub>2</sub>) par rapport au poids total du polymère.
- [0214] Avantageusement, le polymère des particules i) est un polymère non réticulé.
- [0215] Selon un mode de réalisation de l'invention, les copolymères i) sont choisis parmi :
- les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique et ses sels ;
  - les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/anhydride maléique ;
  - les copolymères acrylate de méthyle/acide acrylique et ses sels ;
  - les copolymères acrylate d'éthyle/acide acrylique et ses sels ;
  - les copolymères acrylate de méthyle/anhydride maléique ; et
  - les copolymères acrylate d'éthyle/anhydride maléique.
  - les copolymères acrylate d'isobutyle / acide acrylique et ses sels
  - les copolymères acrylate d'isobutyle / méthacrylate d'isobutyle/acide acrylique et ses sels.
- [0216] Le polymère des particules i) de la dispersion a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 2 000 à 10 000 000 g/mol.
- [0217] Le polymère des particules i) peut être présent dans la dispersion huileuse en une teneur allant de 20 à 60 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion, en particulier entre 21 % à 58,5 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion, de préférence allant de 30 à 50 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion, plus préférentiellement allant de 36 % à 42 % en poids par rapport au poids total de la dispersion huileuse.
- [0218] De préférence la ou les particules i) sont constituées de copolymère de a<sub>1</sub>) et a<sub>2</sub>).
- [0219] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les particules i) sont constituées de copolymères issu de la polymérisation de monomères a<sub>1</sub>) et a<sub>2</sub>) avec un rapport pondéral a<sub>1</sub>) / a<sub>2</sub>) est compris inclusivement entre 4,4 et 20, plus particulièrement entre 5,5 et 19 de préférence entre 6,5 et 16, encore plus préférentiellement entre 6,6 et 15,6.
- [0220] La ou les particules de polymère i) de la dispersion huileuse ont de préférence une taille moyenne en nombre en allant de 5 et 600 nm, notamment allant de 10 à 500 nm, et mieux allant de 20 à 400 nm.

#### **Le ou les agents stabilisants ii)**

- [0221] La dispersion huileuse selon l'invention comprend également un ou plusieurs agents stabilisants ii). De préférence un seul type d'agent stabilisant ii) est utilisé dans l'invention.
- [0222] Le ou les agents stabilisants de l'invention est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi b) les polymères de monomères (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle ; et c) les copolymères de c<sub>1</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle et c<sub>2</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle. De préférence le ou les agents stabilisants de l'invention est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi c) les copolymères de c<sub>1</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle et c<sub>2</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle.
- [0223] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention l'agent stabilisant ii) est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi :
- b) les polymères de monomères de formule  $H_2C=C(R)-C(O)-O-R''$  (X) avec R représentant un atome d'hydrogène ou groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, et R'' représentant un groupe (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)cycloalkyle tel que norbornyle, ou isobornyle de préférence isobornyle ; et
  - c) les copolymères de c<sub>1</sub>)  $H_2C=C(R)-C(O)-O-R''$  (X) dans laquelle R et R'' ont les mêmes significations indiquées précédemment dans b) et de c<sub>2</sub>)  $H_2C=C(R)-C(O)-O-R'$  (VIII) dans laquelle R a la même signification que celle dans la formule (X) et R' représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle.
- [0224] Selon un mode de réalisation particulier le ou les agents stabilisants de l'invention est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisi(s) parmi b) les polymères de monomères (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle, particulièrement de formule (X) telle que définie précédemment.
- [0225] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le ou les agents stabilisants de l'invention est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisi(s) parmi c) les copolymères de c<sub>1</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle particulièrement de formule (X) telle que définie précédemment et de c<sub>2</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle particulièrement de formule (VIII) telle que définie précédemment.
- [0226] Selon une forme particulière de l'invention, l'ingrédient c<sub>2</sub>) est un monomère (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle notamment de formule (VIII) plus particulièrement choisi parmi (méth)acrylate de méthyle et (méth)acrylate d'éthyle, plus préférentiellement (méth)acrylate de méthyle.
- [0227] Selon une autre forme particulière de l'invention l'ingrédient c<sub>2</sub>) est un mélange de plusieurs monomères différents (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, notamment 2 monomères différents (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle notamment de formule (VIII) plus particulièrement choisis parmi (méth)acrylate de méthyle et (méth)acrylate

d'éthyle.

- [0228] Particulièrement l'agent stabilisant ii) est choisi parmi b) les polymères de monomères (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle ; et c) les copolymères statistiques de c<sub>1</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle et c<sub>2</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle avec un rapport pondéral c<sub>1</sub>)/c<sub>2</sub>) supérieur à 4. Avantageusement, ledit rapport pondéral va de 4,5 à 19. Plus avantageusement, ledit rapport pondéral c<sub>1</sub>) /c<sub>2</sub>) va de 5 à 15, plus préférentiellement ledit rapport pondéral va de 5,5 à 12.
- [0229] Plus particulièrement l'agent stabilisant ii) est un polymère choisi parmi b) l'homopolymère de (méth)acrylate d'isobornyle et c) les copolymères statistiques c<sub>1</sub>) de (méth)acrylate d'isobornyle et de c<sub>2</sub>) de (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> de préférence présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle / (méth)acrylate d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ((c<sub>1</sub>) /c<sub>2</sub>)) supérieur à 4. Avantageusement, ledit rapport pondéral c<sub>1</sub>) /c<sub>2</sub>) va de 4,5 à 19. Avantageusement, ledit rapport pondéral c<sub>1</sub>) /c<sub>2</sub>) va de 5 à 15, plus préférentiellement ledit rapport pondéral c<sub>1</sub>)/c<sub>2</sub>) va de 5,5 à 12.
- [0230] Pour ces copolymères statistiques, le rapport pondéral défini permet d'obtenir une dispersion de polymère stable, notamment après un stockage de 7 jours à température ambiante.
- [0231] Avantageusement, l'agent stabilisant est choisi parmi : b) les homopolymères d'acrylate d'isobornyle, c) les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle, les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle / acrylate d'éthyle, et les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle / acrylate d'éthyle selon le rapport pondéral décrit précédemment.
- [0232] Le polymère stabilisant ii) a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 10 000 à 400 000 g/mol, de préférence allant de 20 000 à 200 000 g/mol.
- [0233] Le stabilisant ii) est en contact avec la surface des particules i) de polymère et permet ainsi de stabiliser ces particules en surface pour le maintien de ces particules en dispersion dans le milieu de la dispersion huileuse.
- [0234] Plus particulièrement le ou les agents stabilisants ii) sont choisis parmi c) les copolymères de :  
 c<sub>1</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>)cycloalkyle ; et  
 c<sub>2</sub>) (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)(alkyl)acrylate de (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ;  
 avec de 80 à 95 % en poids, de l'ingrédient c<sub>1</sub>) notamment de (méth)acrylate d'isobornyle et de 5 à 20 % en poids, de l'ingrédient c<sub>2</sub>) notamment acrylate de méthyle et acrylate d'éthyle par rapport au poids total de l'agent stabilisant.
- [0235] Plus préférentiellement, le ou les agents stabilisants ii) comprennent de 85 à 94 % en poids, plus particulièrement 87 % à 93 % en poids, de l'ingrédient c<sub>1</sub>) notamment de

- (méth)acrylate d'isobornyle et de 10 à 20 % en poids de l'ingrédient c<sub>2</sub>) notamment acrylate d'éthyle et/ou acrylate d'éthyle par rapport au poids total du polymère.
- [0236] Avantageusement, l'ensemble ii) agent(s) stabilisant(s) + i) particule(s) de polymère(s) présents dans la dispersion huileuse comprend de 5 à 60 %, en particulier comprend de 10 à 40 % en poids de polymères b) ou c) et de 60 à 90 %, en particulier de 61 à 89 % en poids de polymères a), par rapport au poids total de l'ensemble ii) agent stabilisant(s) + i) particule(s) de polymère(s).
- [0237] Préférentiellement, l'ensemble ii) agent(s) stabilisant(s) + i) particule(s) de polymère(s) présents dans la dispersion comprend de 15 à 30 % en poids de polymères b) ou c) et de 70 à 85 % en poids de polymères a), par rapport au poids total de l'ensemble ii) agent(s) stabilisant(s) + i) particule(s) de polymère(s).
- [0238] De préférence, le ou les agents stabilisants ii) et la ou des particule i) présentent un poids moléculaire moyen en nombre (Mn) compris entre 1000 et 1 000 000 g/mol, notamment entre 5 000 et 500 000 g/mol et encore mieux entre 10 000 et 300 000 g/mol.
- [0239] La dispersion huileuse selon l'invention est au final formée de particules polymériques, de diamètre assez grand i.e. supérieur de préférence à 100 nm, et conduit à des dépôts filmogènes, brillants et résistants aux corps gras à température ambiante (25°C), intéressants notamment pour les applications maquillage.
- [0240] La taille finale des particules est supérieure à 100 nm. En particulier une taille moyenne en nombre en allant de 100 nm et 600 nm ; plus particulièrement allant de 150 nm à 500 nm, encore plus particulièrement allant de 160 nm à 400 nm.
- [0241] La taille moyenne des particules est déterminée par des méthodes classiques connue de l'homme du métier. Un granulomètre laser de marque MALVERN® modèle NanoZS (particulièrement bien adapté aux dispersions submicroniques) permet de mesurer la distribution en tailles de ces échantillons. Le principe de fonctionnement de ce type d'appareil est basé sur la diffusion dynamique de lumière (DLS), également appelée diffusion quasi élastique de la lumière (QELS) ou encore spectroscopie par corrélation de photon (PCS).
- [0242] L'échantillon est pipeté dans une cuve en plastique à usage unique (4 faces transparentes, 1 cm de côté et 4 ml de capacité) placée dans la cellule de mesure. Les data sont analysés sur la base d'une méthode des cumulants qui conduit à une répartition granulométrique unimodale caractérisée par un diamètre moyen en intensité d(nm) et un facteur de polydispersité en tailles Q. Les résultats peuvent aussi être exprimé sous forme de données statistiques telles que D10 ; D50 (médiane), D90 et du mode.
- [0243] D'autres techniques de granulométrie permettent d'obtenir ce type d'informations, telle que l'analyse du suivi individuel de particules (Nanoparticle Crackings Analysis, NTA), la diffraction laser (DL), la spectroscopie d'extinction acoustique (AES), la vé-

locimétrie doppler par filtre spatial ou encore l'analyse d'image.

### **La ou les huiles hydrocarbonées iii)**

- [0244] Le milieu huileux de la dispersion de polymère comprend au moins une huile hydrocarbonée iii).
- [0245] L'huile hydrocarbonée est une huile liquide à température ambiante (25 °C) et à pression atmosphérique.
- [0246] Par huile hydrocarbonée, on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.
- [0247] Avantagement, la ou les huiles hydrocarbonées de l'invention sont formées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.
- [0248] L'huile hydrocarbonée peut être choisie parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles.
- [0249] Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la fibre kératinique à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à  $10^{-3}$  mm de Hg (0,13 Pa).
- [0250] Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées.
- [0251] On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore.
- [0252] Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :
  - les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triesters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C<sub>4</sub> à C<sub>24</sub>, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810®, 812® et 818® par la société Dynamit Nobel ;
  - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, les polydécènes, les polybutènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parléam, le squalane ;
  - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
  - les esters de synthèse comme les huiles de formule R<sub>1</sub>COOR<sub>2</sub> dans laquelle R<sub>1</sub> re-

présente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_1 + R_2$  soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;

- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;
- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ; et leurs mélanges.

- [0253] Selon une forme particulièrement préférée de l'invention, l'huile hydrocarbonée sera choisie parmi les huiles hydrocarbonées volatiles telles que définies précédemment. En particulier, l'huile hydrocarbonée volatile est l'isododécane.
- [0254] De préférence la ou les huiles hydrocarbonées liquides iii) se trouvent dans la dispersion de l'invention dans une quantité comprise entre 15 % en poids et 80 % en poids, plus préférentiellement entre 20 % et 60 % en poids par rapport au poids total de ladite dispersion huileuse. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le rapport en poids de la somme des ingrédients [i) + ii)] / iii) est inférieur ou égal à 1, plus particulièrement [i) + ii)] / iii) le rapport massique est compris entre 0,5 et 1.
- [0255] Les particules i) de polymère de la dispersion ont de préférence une taille moyenne, notamment en nombre, en allant de 50 à 500 nm, notamment allant de 75 à 400 nm, et mieux allant de 100 à 250 nm.
- [0256] D'une manière générale, la dispersion selon l'invention peut être préparée de la manière suivante, donnée à titre d'exemple.

### **Méthode de préparation de la dispersion**

- [0257] Sans que ce soit limitatif, d'une manière générale, la dispersion selon l'invention peut être préparée de la manière suivante :
- [0258] - La polymérisation est effectuée en *dispersion* en milieu non aqueux, c'est-à-dire par précipitation du polymère en cours de formation, avec protection des particules formées avec un ou plusieurs agents stabilisants ii), de préférence un seul type d'agent stabilisant ii) choisi parmi b) et c) tels que définis précédemment.
- [0259] - Dans une première étape, on prépare le polymère stabilisant (ou agent stabilisant ii)) en mélangeant le ou les monomères constituant le polymère stabilisant b) ou c),

avec iv) un amorceur radicalaire, dans un solvant appelé solvant de synthèse, et en polymérisant ces monomères ; puis

- [0260] - Dans une deuxième étape, on ajoute au polymère stabilisant ii) formé à l'étape précédente, les monomères constituant le polymère des particules i) et on effectue la polymérisation de ces monomères ajoutés en présence de l'amorceur radicalaire.
- [0261] - Dans une troisième étape, on ajoute l'eau et l'ensemble les ingrédients i) + ii) sont mis sous agitation dans le réacteur avant de sortir la dispersion. Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée iii) non volatile, on peut effectuer la polymérisation dans un solvant organique apolaire (solvant de synthèse) puis ajouter l'huile hydrocarbonée non volatile (qui doit être miscible avec ledit solvant de synthèse) et distiller sélectivement le solvant de synthèse.
- [0262] Le solvant de synthèse peut être constitué d'huile hydrocarbonée iii) associée à un solvant additionnel notamment choisi parmi les esters à chaîne aliphatique hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle.
- [0263] A la fin de l'étape 1, lorsque le solvant de synthèse est un mélange, le solvant additionnel dont les esters à chaîne aliphatique hydrocarbonée tels que définis précédemment est retiré par méthode classique de l'homme du métier tel que la distillation. Les polymères des particules i) se retrouvent dans l'huile hydrocarbonée iii).
- [0264] On choisit donc un solvant de synthèse tel que les monomères du ou des agents stabilisants polymériques ii), et l'amorceur radicalaire iv), y soient solubles, et que les particules de polymère i) obtenues y sont insolubles afin qu'elles y précipitent lors de leur formation.
- [0265] En particulier, on choisit le solvant de synthèse qui est organique apolaire et volatile de préférence choisi parmi les huiles hydrocarbonées iii) volatiles notamment les alcanes tels que l'heptane, le cyclohexane ou l'isododécane, de préférence l'isododécane.
- [0266] Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée iii) volatile, on peut directement effectuer la polymérisation dans ladite huile qui joue donc également le rôle de solvant de synthèse. Les monomères doivent également y être solubles, ainsi que l'amorceur radicalaire, et le polymère des particules i) obtenu doit y être insoluble.
- [0267] Les monomères sont de préférence présents dans le solvant de synthèse, avant polymérisation, à raison de 15 % à 45 % en poids. La totalité des monomères peut être présente dans le solvant avant le début de la réaction, ou une partie des monomères peut être ajoutée au fur et à mesure de l'évolution de la réaction de polymérisation.
- [0268] La polymérisation est préférentiellement effectuée en présence iv) d'un ou plusieurs amorceurs radicalaires qui peut être tout amorceur connu de l'homme de l'art pour la polymérisation radicalaire tels que les amorceurs peroxydiques, azoïques, les couples

oxydoréducteurs (rédox), et amorceurs photochimiques.

[0269] On peut notamment citer ceux de type :

- peroxyde en particulier choisi parmi le tert-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate : Trigonox 21S ; 2,5-diméthyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane : Trigonox 141 ; tert-butyl peroxy-pivalate : Trigonox 25C75 de chez Akzo Nobel ; ou  
- azoïque en particulier choisi parmi AIBN : azobisisobutyronitrile ; V50 : 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) dihydrochlorure.

[0270] La polymérisation est de préférence effectuée à une température allant de 70 à 110°C et à pression atmosphérique.

[0271] Les particules de polymère i) sont stabilisées en surface, lorsqu'elles se forment lors de la polymérisation, grâce à l'agent stabilisant ii).

[0272] La stabilisation peut être effectuée par tout moyen connu, et en particulier par ajout direct de l'agent stabilisant ii), lors de la polymérisation.

[0273] L'agent stabilisant ii) est de préférence également présent dans le mélange avant polymérisation des monomères du polymère des particules i). Toutefois, il est également possible de l'ajouter en continu, notamment lorsque l'on ajoute également en continu les monomères des particules i).

[0274] On peut utiliser de 2 à 40 % en poids, particulièrement de 3 à 30 % en poids, plus particulièrement de 4 à 25 % en poids du ou des agents stabilisants ii) par rapport au poids total de monomères mis en œuvre (agents stabilisants ii) + particules de polymères i), et de préférence de 4,5 à 20 % en poids.

[0275] La dispersion de particules de polymère i) comprend avantageusement de 30 à 65 % en poids de matières sèches, par rapport au poids total de ladite dispersion, et de préférence de 40 à 60 % en poids par rapport au poids total de ladite dispersion.

[0276] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la dispersion de l'invention ne comprend pas plus de 3 % en poids de tensioactifs par rapport au poids total de la dispersion, préférentiellement pas plus de 2 % en poids de tensioactifs par rapport au poids total de la dispersion, plus particulièrement pas plus de 1 % en poids de tensioactifs par rapport au poids total de la dispersion, encore plus préférentiellement la composition ne comprend pas plus de 0,5 % en poids de tensioactifs par rapport au poids total de la dispersion, encore mieux le mélange ne comprend pas de tensioactif.

[0277] Dans un mode de préparation particulier, on prépare, dans une première étape, le polymère stabilisant statistique ii). Ce polymère stabilisant est soluble dans un solvant organique apolaire de type alcane tel que l'isododécane.

[0278] Puis, dans une seconde étape, on synthétise les particules du polymère i) en présence du polymère stabilisant ii).

[0279] Préférentiellement, on prépare une solution de polymère stabilisant ii) dans le ou les huile(s) hydrocarbonée(s) iii) pour la dispersion finale, et l'on effectue la polymé-

risation des monomères qui forment le cœur de la particule, en présence de ce stabilisant ii).

- [0280] Le polymère stabilisant ii) peut être préparé par polymérisation radicalaire éventuellement en présence d'amorceur de polymérisation iv) tel que défini précédemment.
- [0281] Dans une deuxième étape, on peut polymériser les monomères qui forment le cœur de la particule i), en présence dudit polymère stabilisant ii). Cette seconde étape peut être une polymérisation radicalaire conventionnelle.
- [0282] Les dispersions sont réalisées en présence d'une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) iii) de préférence dans un solvant organique apolaire, en particulier de type alcane tel que dans l'isododécane, selon un procédé réaliste industriellement.
- [0283] Les dispersions selon l'invention sont donc au final formées de particules polymériques, de diamètre assez grand (supérieur de préférence à 100 nm), et vont conduire à des dépôts filmogènes, brillants et résistants aux corps gras à la température d'observation (25°C).
- [0284] Avantageusement, la dispersion huileuse peut comprendre un agent plastifiant choisi parmi le citrate de tri n-butyle, le monométhyl éther de tripropylèneglycol (nom INCI : PPG-3 Methyl Ether), le triméthyl pentaphenyl trisiloxane (vendu sous la dénomination DOW CORNING PH-1555 HRI COSMETIC FLUID® par la société Dow Corning). Ces plastifiants permettent d'améliorer la résistance mécanique du film de polymère.
- [0285] L'agent plastifiant est de préférence présent dans la dispersion huileuse en une teneur allant de 5 à 50 % en poids, par rapport au poids total du polymère des particules.
- [0286] De façon préférentielle, on utilisera une dispersion dans iii) notamment l'isododécane de particules i) de polymère stabilisé en surface choisie parmi :
- une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique (24,5/62,8/12,7) stabilisées par un stabilisant copolymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4) ; la dispersion huileuse contenant au total (stabilisant + particules) 10 % d'acide acrylique, 20 % d'acrylate de méthyle, 50 % d'acrylate d'éthyle et 20 % d'acrylate d'isobornyle ;
  - une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique (11,7/75,6/12,7) stabilisées par un stabilisant copolymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4) ; la dispersion huileuse contenant au total (stabilisant + particules) 10 % d'acide acrylique, 10 % d'acrylate de méthyle, 60 % d'acrylate d'éthyle et 20 % d'acrylate d'isobornyle ;
  - une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (50/37,2/12,8) stabilisées par un stabilisant co-

polymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4) ; la dispersion huileuse contenant au total (stabilisant ii) + particules i)) 10 % d'anhydride maléique, 30 % d'acrylate de méthyle, 40 % d'acrylate d'éthyle et 20 % d'acrylate d'isobornyle.

- [0287] Plus préférentiellement, on utilisera une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique (11,7/75,6/12,7) stabilisées par un stabilisant copolymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4) ; la dispersion huileuse contenant au total (stabilisant ii) + particules i)) 10 % d'acide acrylique, 10 % d'acrylate de méthyle, 60 % d'acrylate d'éthyle et 20 % d'acrylate d'isobornyle, tel que le produit de nom INCI : ACRYLATES/ISOBORNYL ACRYLATE COPOLYMER vendu sous la dénomination commerciale MEXOMERE PBM® de la société NOVEAL.
- [0288] La composition (A) selon l'invention comprend de préférence une teneur en matière sèche (ou matière active) de polymères de particule i) + polymères dispersant ii) selon l'invention allant de 10 à 45 % en poids par rapport au poids total de la composition (A), et plus préférentiellement allant de 15 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition (A).
- [0289] Selon un mode particulièrement préféré de l'invention, la composition (A) comprend au moins un polymère filmogène hydrophobe choisi parmi les polyamides siliconés et/ou les résines siliconées, de préférence un polyamide siliconé NYLON-611/DIMETHICONE COPOLYMER et/ou une résine siliconée de type MQ Trimethoxysiloxysilicate.
- [0290] Plus particulièrement, la composition (A) comprend au moins un mélange de polyamide siliconé et de résine siliconée, et encore plus particulièrement un polyamide siliconé NYLON-611/DIMETHICONE COPOLYMER et une résine siliconée Trimethoxysiloxysilicate.
- [0291] Selon un mode préférentiel, la quantité totale d'huile(s) hydrocarbonée(s) volatile(s) est supérieure ou égale à 20% en poids, plus préférentiellement allant de 30 à 80% en poids, et plus particulièrement allant de 35 à 75 % en poids par rapport au poids total de la composition (A).
- [0292] Selon un mode préférentiel de l'invention, la quantité totale d'huile(s) hydrocarbonée(s) non volatile(s) est inférieure ou égale à 10 % en poids, plus préférentiellement voir inférieure ou égale à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition (A).
- [0293] Selon un mode particulier de l'invention, la composition (A) exempte d'huile non volatile.

### **Matière Colorante**

- [0294] Selon un mode particulier de l'invention, la composition (A) comprend en plus au

moins une matière colorante, synthétique, naturelle ou d'origine naturelle.

- [0295] La matière colorante peut être choisie parmi les pigments minéraux ou organiques, enrobés ou non enrobés, les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, et leurs mélanges.
- [0296] La ou les matières colorantes sont de préférence présentes dans la composition (A) à des teneurs inférieures ou égales à 5,0 % en poids, par rapport au poids total de la composition (A).

### **Pigments**

- [0297] On entend par « pigments » des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans un milieu aqueux, destinées à colorer et/ou opacifier la composition et/ou le dépôt résultant.
- [0298] Selon un mode de réalisation particulier, les pigments utilisés selon l'invention sont choisis parmi les pigments minéraux.
- [0299] Par « pigment minéral », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, le dioxyde de titane, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium et la poudre de cuivre. Les pigments minéraux suivants peuvent aussi être utilisés :  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  en mélange avec  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ .
- [0300] La taille du pigment utile dans le cadre de la présente invention est en général supérieure à 100 nm et peut aller jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence de 200 nm à 5  $\mu\text{m}$ , et plus préférentiellement de 300 nm à 1  $\mu\text{m}$ .
- [0301] Selon une forme particulière de l'invention, les pigments présentent une taille caractérisée par un D [50] supérieur à 100 nm et pouvant aller jusqu'à 10  $\mu\text{m}$ , de préférence de 200 nm à 5  $\mu\text{m}$ , et plus préférentiellement de 300 nm à 1  $\mu\text{m}$ .
- [0302] Les tailles sont mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 3000® de chez Malvern, permettant d'appréhender la répartition granulométrique de l'ensemble des particules sur une large gamme pouvant aller de 0,01  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Les données sont traitées sur la base de la théorie classique de diffusion de Mie. Cette théorie est la plus adaptée pour des distributions de taille allant du submicronique au multi-micronique, elle permet de déterminer un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., « Light Scattering by Small Particles », Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.
- [0303] D [50] représente la taille maximale que présente 50 % en volume les particules.
- [0304] Dans le cadre de la présente invention, les pigments minéraux sont plus particu-

lièrement l'oxyde de fer et/ou le dioxyde de titane. A titre d'exemple, on peut citer plus particulièrement les dioxydes de titane et oxyde de fer, enrobés de stéaroyl glutamate d'aluminium, par exemple commercialisé sous la référence NAI® par la société MIYOSHI KASEI.

- [0305] Comme pigments minéraux utilisables dans l'invention, on peut également citer les nacres.
- [0306] Par « nacres », il faut comprendre des particules colorées de toute forme, irisées ou non, notamment, produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées et qui présentent un effet de couleur par interférence optique.
- [0307] Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés, tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica titane recouvert avec de l'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique, ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.
- [0308] Selon un mode de réalisation particulier, les pigments utilisés selon l'invention sont choisis parmi les pigments minéraux.
- [0309] On peut également citer, à titre d'exemple de nacres, le mica naturel recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth.
- [0310] Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.
- [0311] Parmi les pigments utilisables selon l'invention, on peut également citer ceux à effet optique différent d'un simple effet de teinte conventionnel, c'est-à-dire unifié et stabilisé tel que produit par les matières colorantes classiques, comme, par exemple, les pigments monochromatiques. Au sens de l'invention, « stabilisé » signifie dénué d'effet de variabilité de la couleur avec l'angle d'observation ou encore en réponse à un changement de température.
- [0312] Par exemple, ce matériau peut être choisi parmi les particules à reflet métallique, les agents de coloration goniochromatiques, les pigments diffractants, les agents thermochromes, les agents azurants optiques, ainsi que les fibres, notamment, interférentielles. Bien entendu, ces différents matériaux peuvent être associés de manière à procurer la manifestation simultanée de deux effets, voire d'un nouvel effet conforme à l'invention.
- [0313] Selon un mode particulier, la composition (A) selon l'invention comprend au moins un pigment non enrobé.
- [0314] Selon un autre mode particulier, la composition (A) selon l'invention comprend au moins un pigment enrobé par au moins un composé lipophile ou hydrophobe.

- [0315] Ce type de pigment est particulièrement avantageux. Dans la mesure où ils sont traités par un composé hydrophobe, ils manifestent une affinité prépondérante pour une phase huileuse qui peut alors les véhiculer.
- [0316] L'enrobage peut aussi comprendre au moins un composé additionnel non lipophile.
- [0317] Au sens de l'invention, « l'enrobage » d'un pigment selon l'invention désigne de manière générale le traitement en surface total ou partiel du pigment par un agent de surface, absorbé, adsorbé ou greffé sur ledit pigment.
- [0318] Les pigments traités en surface peuvent être préparés selon des techniques de traitement de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique ou mécanique bien connues de l'homme de l'art. On peut également utiliser des produits commerciaux.
- [0319] L'agent de surface peut être absorbé, adsorbé ou greffé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique et création d'une liaison covalente.
- [0320] Selon une variante, le traitement de surface consiste en un enrobage des pigments.
- [0321] L'enrobage peut représenter de 0,1 % à 20 % en poids, et en particulier de 0,5 % à 5 % en poids, du poids total du pigment enrobé.
- [0322] L'enrobage peut être réalisé par exemple par adsorption d'un agent de surface liquide à la surface des particules solides par simple mélange sous agitation des particules et dudit agent de surface, éventuellement à chaud, préalablement à l'incorporation des particules dans les autres ingrédients de la composition de maquillage ou de soin.
- [0323] L'enrobage peut être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des particules solides de pigment et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les particules. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4,578,266.
- [0324] Le traitement de surface chimique peut consister à diluer l'agent de surface dans un solvant volatil, à disperser les pigments dans ce mélange, puis à évaporer lentement le solvant volatil, de manière à ce que l'agent de surface se dépose à la surface des pigments.
- [0325] Lorsque le pigment comprend un enrobage lipophile ou hydrophobe, ce dernier est de préférence présent dans la phase grasse de la composition selon l'invention.
- [0326] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les pigments peuvent être enrobés selon l'invention par au moins un composé choisi parmi les agents de surface siliconés ; les agents de surface fluorés ; les agents de surface fluoro-siliconés ; les savons métalliques ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine et ses dérivés ; le trisostéaryle titanate d'isopropyle ; le sébacate d'isostéaryle ; les cires naturelles végétales ou animales ; les cires synthétiques polaires ; les esters gras ; les phospholipides ; et leurs mélanges.
- [0327] Selon un mode particulier, la matière colorante est un pigment organique, syn-

thétique, naturel ou d'origine naturelle.

- [0328] Par « pigment organique », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique. Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.
- [0329] Le ou les pigments organiques peuvent être choisis par exemple parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, la mélanine, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725, 15510, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, et les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.
- [0330] Les pigments peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant un noyau inorganique recouvert au moins partiellement d'un pigment organique et au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le noyau.
- [0331] Le pigment peut aussi être une laque. Par laque, on entend les colorants insolubilisés adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.
- [0332] Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.
- [0333] Parmi les colorants organiques, on peut citer le carmin de cochenille. On peut également citer les produits connus sous les dénominations suivantes : D&C Red 21 (CI 45 380), D&C Orange 5 (CI 45 370), D&C Red 27 (CI 45 410), D&C Orange 10 (CI 45 425), D&C Red 3 (CI 45 430), D&C Red 4 (CI 15 510), D&C Red 33 (CI 17 200), D&C Yellow 5 (CI 19 140), D&C Yellow 6 (CI 15 985), D&C Green (CI 61 570), D&C Yellow 1 O (CI 77 002), D&C Green 3 (CI 42 053), D&C Blue 1 (CI 42 090).

- [0334] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination D&C Red 7 (CI 15 850 :1).
- [0335] Selon un mode particulier de l'invention, la matière colorante est un colorant liposoluble.
- [0336] Par « matière colorante liposoluble », au sens de l'invention, on entend tout composé généralement organique, naturel ou synthétique, soluble dans une phase huileuse ou les solvants miscibles à la phase huileuse et apte à colorer.
- [0337] A titre de colorants liposolubles convenant à l'invention peuvent notamment être cités les colorants liposolubles tels que par exemple, le DC Red 17, le DC Red 21, le DC Red 27, le DC Green 6, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC Orange 5, le rouge de Soudan, le brun de Soudan.
- [0338] A titre illustratif colorants liposolubles naturels, on peut particulièrement citer, les carotènes comme  $\beta$ -carotène,  $\alpha$ -carotène, le lycopène ; le jaune quinoléique; les xanthophylles comme l'astaxanthine, l'anthéraxanthine, la citranaxanthine, la cryptoxanthine, la canthaxanthine, la diatomoxanthine la flavoxanthine, la fucoxanthine, la lutéine, la rhodoxanthine la rubixanthine, la siphonaxanthine, la violaxanthine, la zéaxanthine ; le rocou ; le curcumin ; la quinzarine (Ceres Green BB, D&C Green No. 6, CI 61565, 1,4-Di-p-Toluidinoanthraquinone, Green No. 202, Quinzaine Green SS) et les chlorophylles.
- [0339] Le ou les colorants liposolubles sont, de préférence présents à des teneurs inférieures à 4% en poids, voire inférieure à 2% en poids, plus préférentiellement allant de 0,01 à 2% en poids, et encore mieux de 0,02 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition (A).

### **Composition (B) de maquillage**

- [0340] La deuxième composition (B) de maquillage comprend, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable :
- i) au moins un polyphénol X comprenant au moins deux groupements phénols différents, et
  - ii) au moins un composé Y polyoxyéthyléné apte à former au moins deux liaisons hydrogène avec lesdits groupements phénols du polyphénol X ; et
  - iii) au moins un mono-alcool ayant de 2 à 8 atomes de carbone ; et
  - iv) au moins un pigment du type oxyde de fer non enrobé
- [0341] Selon un mode particulier, la première composition (B) peut comprendre de l'eau.
- [0342] La quantité d'eau est alors, de préférence, inférieure ou égale à 25 % en poids, plus préférentiellement voir inférieure ou égale à 15 %, et plus particulièrement inférieure ou égale à 5% en poids par rapport au poids total de la composition (B).
- [0343] La composition peut contenir une eau déminéralisée, ou encore une eau florale telle que l'eau de bleuet et/ou une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS

ou l'eau de LA ROCHE POSAY et/ou une eau thermale.

- [0344] Le pH de la composition (B) est, dans ce cas, de préférence inférieur à 6, plus préférentiellement compris entre 2 et 6 et plus particulièrement compris entre 2 et 5.
- [0345] La composition (B) peut contenir en plus des solvants et des ingrédients solubles ou miscibles dans l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C comme les polyols ayant de 3 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le caprylyl glycol, le pentylèneglycol, la glycérine, le dipropylène glycol ; les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.
- [0346] Selon un mode particulier, la composition (B) peut être exempte d'eau.

### **Phase Huileuse**

- [0347] La composition (B) de l'invention peut comprendre en plus une phase huileuse.
- [0348] On entend par « phase huileuse », une phase liquide à température ambiante (25°C) et à pression atmosphérique comprenant les huiles, les cires, les corps pâteux ainsi qu'éventuellement tous les solvants organiques et ingrédients qui sont solubles ou miscibles dans ladite phase.
- [0349] L'huile ou les huiles peuvent être choisies parmi les huiles minérales, végétales, synthétiques, en particulier choisies parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées, volatiles ou non volatiles, et leurs mélanges.
- [0350] Par « huile », on entend un corps gras liquide à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique (760mm de Hg soit 101325 Pa). L'huile peut être volatile ou non volatile.
- [0351] Au sens de la présente invention, on entend par « huile siliconée », une huile comprenant au moins un groupe Si-O, et plus particulièrement un organopolysiloxane.
- [0352] On entend par « huile fluorée », une huile comprenant au moins un atome de fluor.
- [0353] On entend par « huile hydrocarbonée », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique.
- [0354] Par « huile volatile », on entend, au sens de l'invention, toute huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. L'huile volatile est un composé cosmétique volatil, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, notamment ayant une pression de vapeur allant de 2,66 Pa à 40000 Pa, en particulier allant de 2,66 Pa à 13000 Pa, et plus particulièrement allant de 2,66 Pa à 1300 Pa.
- [0355] Par « huile non volatile », on entend une huile restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 2,66 Pa, de préférence inférieure à 0,13 Pa. A titre d'exemple, la pression de vapeur peut être mesurée selon la

méthode statique ou par la méthode d'effusion par thermogravimétrie isothermique, selon la pression de vapeur (norme OCDE 104).

### **Huiles hydrocarbonées volatiles**

[0356] A titre d'exemple d'huile hydrocarbonée volatile utilisable dans l'invention, on peut citer :

- les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les isoalcanes en  $C_8$ - $C_{16}$  d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isododécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars® ou de Permetyls®, les esters ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$ , le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt® par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées ; les alcanes linéaires volatils comme ceux décrits dans la demande de brevet de la société Cognis DE10 2008 012 457 et comme celui vendu sous la dénomination commerciale CETIOL ULTIMATE® par la société BASF. On peut citer également le mélange dodécane/tétradécane dans le rapport pondéral 85/15 commercialisé par la société BIOSYNTHIS sous la référence VEGELIGHT 1214® ainsi que le mélange d'alcane linéaires volatils en  $C_9$ - $C_{12}$ -de nom INCI : C9-12 ALKANE tel que le produit commercialisé par la société BIOSYNTHIS sous la référence VEGELIGHT SILK®.

### **Huiles hydrocarbonées non volatiles**

[0357] A titre d'exemple d'huile hydrocarbonée non volatile utilisable dans l'invention, on peut citer :

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, les polybutènes, les polyisobutènes, hydrogénés ou non tels que le Parleam, le squalane ;
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone comme le dicaprylyl ether ;
- les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, en particulier dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variant de  $C_4$  à  $C_{36}$ , et notamment de  $C_{18}$  à  $C_{36}$ , ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles peuvent notamment être des triglycérides heptanoïques ou octanoïques, les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame (820,6 g/mol), de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de courge, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; l'huile

de karité ; ou encore des triglycérides d'acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810®, 812® et 818® par la société Dynamit Nobel

- les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule RCOOR' dans laquelle RCOO représente un reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, tel que l'octanoate de cétostéaryle, les esters de l'alcool isopropylique tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le stéarate ou l'isostéarate d'isopropyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le stéarate d'octyle, l'adipate de diisopropyle, les heptanoates, et notamment l'heptanoate d'isostéaryle, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol, l'octanoate de cétyle, l'octanoate de tridécyle, le 4-diheptanoate et le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le benzoate d'alkyle, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque comme le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, le néopentanoate d'octyl-2-docécyle, les esters de l'acide isononanoïque comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, l'isononanoate d'octyle, l'érucate d'oléyle; l'isopropyl sarcosinate de lauroyle, le sébacate de diisopropyle, isocétyl stéarate, isodécyl néopentanoate, l'isostéaryl béhénate ;
- les polyesters obtenus par condensation de dimère et/ou trimère d'acide gras insaturé et de diol tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR 0 853 634, tels qu'en particulier de l'acide dilinoléique et du 1,4-butanediol. On peut notamment citer à ce titre le polymère commercialisé par Biosynthis sous la dénomination Viscoplast 14436H® (nom INCI : Dilinoleic Acid/Butane diol Copolymer), ou encore les copolymères de polyols et de dimères diacides, et leurs esters, tels que le Hailuscent ISDA®,
- les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate commercialisé sous la dénomination Cetiol CC®, par Cognis ;
- les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70 comme le tétrapélargonate de pentaérythrile,
- les esters aromatiques tels que le tridécyl trimellitate, le benzoate d'alcools en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>, le 2-phenyl ethyl ester de l'acide benzoïque, le butyl octyl salicylate,
- les esters et polyesters de dimère diol et d'acide mono-ou dicarboxylique, tels que les esters de dimère diol et d'acide gras et les esters de dimère diols et de dimère diacide carboxylique, tels que les Lusplan DD-DA5® et Lusplan DD-DA7® commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL et décrits dans la demande US 2004-175338, dont le contenu est incorporé dans la présente demande par référence ;
- les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le

2-butyloctanol, le 2-hexyl décanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool oléique ;  
 - les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate commercialisé sous la dénomination Cetiol CC®, par Cognis ; et  
 - et leurs mélanges.

### **Huiles siliconées non volatiles**

[0358] Parmi les huiles siliconées non volatiles, on peut citer les huiles siliconées comme les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles ; les silicones phénylées comme les phenyl trimethicones, les phenyl dimethicones, les diphenyl dimethicones, les trimethyl pentaphenyl trisiloxane, les tetramethyl tetraphenyl trisiloxane, les trimethyl-siloxypheyl dimethicone, les diphenylsiloxypheyl trimethicone, ainsi que leurs mélanges.

[0359] Huiles siliconées volatiles, linéaires ou cycliques

[0360] Comme huiles siliconées volatiles linéaires, on peut citer l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, le dodécaméthylpentasiloxane, et leurs mélanges.

[0361] Comme huiles de silicones volatiles cycliques, on peut citer l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane et leurs mélanges.

[0362] Selon un mode préférentiel de l'invention, la quantité totale d'huile(s) non volatile(s) est inférieure ou égale à 10% en poids, plus préférentiellement, en particulier inférieure ou égale à 5,0% en poids, voire inférieure à 2,0% en poids, par rapport au poids total de la composition (B).

[0363] Selon un mode particulier de l'invention, la composition (B) de l'invention peut être exempte d'huile non volatile.

[0364] Selon un mode préférentiel de l'invention, la quantité totale d'huile(s) volatile(s) est inférieure ou égale à 10% en poids, plus préférentiellement, en particulier inférieure ou égale à 5,0% en poids par rapport au poids total de la composition (B).

[0365] Selon un mode particulier de l'invention, la composition (B) de l'invention peut être exempte d'huile volatile.

### **Polyphénol X**

[0366] Les polyphénols X utilisables selon la présente invention comportent dans leur structure au moins deux groupements phénols différents.

[0367] Par « polyphénol », on entend tout composé présentant dans sa structure chimique au moins deux composés benzéniques, sous forme libre ou condensée, chaque composé benzénique comprenant au moins un groupe hydroxyle (OH), de préférence au moins 2 groupes hydroxyles, voire 3 groupes hydroxyles.

[0368] Par « groupements phénols différents », on entend des groupements phénols chi-

miquement différents.

- [0369] Les polyphénols X utilisables selon l'invention peuvent être synthétiques ou naturels. Ils peuvent être à l'état isolé ou contenus dans un mélange notamment contenus dans un extrait végétal. Les polyphénols sont des phénols comprenant au moins deux groupes phénoliques différemment substitués sur le cycle aromatique.
- [0370] Les deux classes de polyphénols sont les flavonoïdes et les non-flavonoïdes.
- [0371] Comme exemples de flavonoïdes, on peut citer les chalcones telles que la phlorétine, la phloridzine, l'aspalathine ou la néohespéridine; les flavanols tels que la catéchine, la fisétine, le kaempférol, la myricétine, la quercétine, la rutine, les procyanidines, les proanthocyanidines, les pyroanthocyanidines, les théaflavines ou les théarubigines (ou théarubrines) ; les dihydroflavonols telle que l'astilbine, la dihydroquercétine (taxifoline), ou la silibinine; les flavanones telles que l'hespéridine, la néohespéridine, l'hespérétine, la naringénine, la naringine ; les anthocyanines telle que la cyanidine, la delphinidine, la malvidine, la péonidine ou la pétunidine ; les tannins catéchiques tels que l'acide tannique ; les isoflavonoïdes tels que la daidzéine, ou la génistéine; les néoflavanoïdes ; les lignanes tels que le pyrorésorcinol ; et leurs mélanges.
- [0372] Parmi les polyphénols X naturels utilisables selon l'invention, on peut citer également les lignines.
- [0373] Comme exemples de non-flavonoïdes, on peut citer les curcuminoïdes tels que la curcumine ou la tétrahydrocurcumine ; les stilbénoloïdes tels que l'astringine, le resvératrol ou la rhaponticine ; les aurones telles que l'auréusidine ; et leurs mélanges.
- [0374] Comme polyphénols X utilisables selon l'invention, on peut citer également l'acide chlorogénique, le verbascoside ; les coumarines substituées par des phénols
- [0375] Selon un mode particulier de l'invention, le polyphénol sera choisi parmi les tannins catéchiques tels que les gallotannins choisis parmi l'acide tannique ; les ellagitannins tels que l'épigallocatechine, l'épigallocatechine gallate, la castalagine, la vescalagine, la vescaline, la castaline, la casuarictine, les castanopsinines, les excoecarianines, la grandinine, la gradinine, les roburines, la ptérocarinine, l'acutissimine, les tellimagrandines, la sanguine, la potentilline, la pedunculagine, la geraniine, l'acide chébulagique, l'acide répandisinique, l'ascorgéranine, la stachyurine, la casuarinine, la casuariine, la puniacortéine, la coriariine, la cameliatannine, l'isodeshydrodigalloyle, deshydrodigalloyle, l'hellinoyle, la punicalagine, les rhoipteleanines..
- [0376] Selon un mode particulier de l'invention, le polyphénol X est l'épigallocatechine, en particulier un extrait de thé vert de nom INCI GREEN TEA EXTRACT, notamment comprenant au moins 45% d'épigallocatechine par rapport au poids total dudit extrait comme le produit commercial vendu sous le nom DERMOFEEL PHENON 90 M-C® vendu par la société Evonik Nutrition & Care ou le produit commercial vendu sous le nom TEA POLYPHENOLS GREEN TEA EXTRACT® par la société Tayo Green

Power.

- [0377] Selon un mode particulier de l'invention, le polyphénol X est un procyanidine ou un mélange de procyanidines, en particulier un extrait d'écorce de pin maritime de nom INCI PINUS PINASTER BARK/BUD EXTRACT, notamment comprenant au moins 65% en poids de procyanidines par rapport au poids total dudit extrait comme le produit commercial vendu sous le nom PYCNOGENOL® vendu par la société BIOLANDES AROMES.
- [0378] On utilisera plus particulièrement comme polyphénol X, l'acide tannique le produit commercial vendu sous le nom Brewtan F® par la société Anijomoto Omnicem Nv.
- [0379] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les polyphénol(s) de l'invention est (sont) présent(s) dans une quantité supérieure ou égale à 0,8% en poids, de préférence supérieure ou égale à 1,0% en poids, et plus particulièrement supérieure ou égale à 2,0% en poids par rapport au poids total de la composition (B).
- [0380] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les polyphénol(s) de l'invention (est) sont présent(s) dans une quantité allant de 1,0 to 30,0% en poids, et plus particulièrement allant de 2,0 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition (B).

### **Composé Y polyoxyéthyléné**

- [0381] Les composés Y polyoxyéthylénés selon l'invention comprennent dans leur structure chimique au moins deux groupes éthoxylénés, aptes à former au moins deux liaisons hydrogène avec les groupements phénols du polyphénol X comprenant au moins deux phénols différents.
- [0382] Au sens de la présente invention, on entend par « composé polyoxyéthyléné », toute molécule comprenant dans sa structure chimique au moins une chaîne comprenant des motifs oxyéthylène  $-(OCH_2CH_2)_n$ .
- [0383] Dans un mode de réalisation préféré, la masse molaire du composé Y est supérieure à 200 g/mol, voire supérieure à 350 g/mol.
- [0384] Selon un mode particulier, le ou les composés Y, dans le milieu de la composition les contenant, ne comportent pas de groupe anionique dans leur structure chimique, et en particulier sont non-ioniques.
- [0385] Comme exemples de composés Y aptes à réagir avec les polyphénols X tels que ceux indiqués précédemment, on peut citer

(1) les cires polyoxyéthylénées, notamment choisies parmi les cires esters polyoxyéthylénées comme la cire de jojoba polyoxyéthylénée (120 OE) (nom INCI : Jojoba Wax PEG-120 Esters), la PEG-8 Beeswax, la PEG-60 Lanoline, la PEG-75 Lanoline, le PPG-12-PEG-50 Lanoline ;

(2) Les cires polyoxyéthylénées, notamment choisies parmi les cires esters polyoxyéthylénées comme la cire de jojoba polyoxyéthylénée (120 OE) (nom INCI : Jojoba Wax PEG-120 Esters), la PEG-8 Beeswax, la PEG-60 Lanoline, la PEG-75 Lanoline,

le PPG-12-PEG-50 Lanoline,

(6) les polyéthylènes glycols de type  $H(O-CH_2-CH_2)_n-OH$

en particulier choisis parmi le PEG-6, le PEG-8, le PEG-14M, le PEG-20, le PEG-45M, le PEG-90, le PEG-90M, le PEG-150, le PEG-180, le PEG-220 ;

(3) les Poloxamers de type  $HO-(CH_2-CH_2-O)_n-(CHCH_3-CH_2-O)O-(CH_2-CH_2-O)_p-H$ , en particulier choisis parmi le Poloxamer 124, le Poloxamer 184, le Poloxamer 338, le Poloxamer 124, le Poloxamer 184, le Poloxamer 184, le Poloxamer 338 ;

(4) les polypropylène glycols alkyl ethers de type :

$C_nH_{2n+1}-(O-C(CH_3)H-CH_2)_o-(O-CH_2-CH_2)_p-OH$

en particulier choisis parmi le PPG-26-Buteth-26, le PPG-5-Ceteth-20, le PPG-6-Decyltetradeceth-30.

(5) Les composés de type :

$H(O-C(C_nH_{2n+1})-CH_2)_o-(CH_2-CH_2-O)_p-(CH_2-C(C_qH_{2q+1})H-O)_rH$

en particulier le PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer.

(6) les composés de type:  $C_nH_{2n+1}-(O-CH_2-CH_2)_o-O-CH_2-C(C_pH_{2p+1})HOH$

en particulier le Cetareth-60 Myristyl Glycol ;

(7) les glycérines polyoxyéthylénées, en particulier la glycérine polyoxyéthylénée 26 OE (Glycereth-26) ;

(8) les alkylpolyethyleneglycols de type  $C_nH_{2n+1}-(O-CH_2-CH_2)_o-OH$ , en particulier choisis parmi le Ceteth-2, le Ceteth-10, le Ceteth-20, le Ceteth-25, l'Isoceteth-20, le Laureth-2, le Laureth-3, le Laureth-4, le Laureth-12, le Laureth-23, l'Oleth-2, l'Oleth-5, l'Oleth-10, l'Oleth-20, l'Oleth-25, le Deceth-3, le Deceth-5, le Beheneth-10, le Steareth-2, le Steareth-10, le Steareth-20, le Steareth-21, le Steareth-100, le Cetareth-12, le Cetareth-15, le Cetareth-20, le Cetareth-25, le Cetareth-30, le Cetareth-33, le Coceth-7, le Trideceth-12 ;

(9) Les alkylphosphates polyoxyéthylénés, en particulier choisis parmi le Trilaureth-4 Phosphate, le Ceteth-10 Phosphate, l'Oleth-10 Phosphate, PPG-5-Ceteth-10 Phosphate ;

(10) les alkylamines polyoxyéthylénées de type

$CH_3-(CH_2)_n-(CH=CH)_o-(CH)_p-N((CH_2-CH_2-O)H)_q((CH_2-CH_2-O)_rH)$ , en particulier : le PEG-2-Oleamine ;

(11) les esters de polyéthylène glycol et d'acide gras de type

$C_nH_{2n+1}-(CH=CH)_o-C_pH_{2p}-CO-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$  ou

$C_nH_{2n+1}-(CH=CH)_o-C_pH_{2p}-CO-(O-CH_2-CH_2)_q-O-CO-C_rH_{2r+1}$  ou

$C_nH_{2n+1}-(CH=CH)_o-CO-(O-CH_2-CH_2)_q-O-C_nH_{2n+1}$  ou

$C_nH_{2n+1}-O-CH(alkyl)-(CH_2)_p-(O-CH_2-CH_2)_q-O-CO-C_rH_{2r+1}$

en particulier choisis parmi le PEG-6 Isostearate, le PEG-6 Stearate, le PEG-8 Stearate, le PEG-8 Isostearate, le PEG-20 Stearate, le PEG-30 Stearate, le PEG-32 Stearate, le

PEG-40 Stearate, le PEG-75 Stearate, le PEG-100 Stearate, le PEG-8 Distearate, le PEG-150 Distearate, le Mereth-3 Myristate, le PEG-4 Oliviate, le Propyleneglycol Ceteth-3 Acetate, le PEG-30 Dipolyhydroxystearate ;

(12) Les acides carboxyliques polyoxyéthylénés de type

$C_nH_{2n+1}-(O-CH_2-CH_2)_o-COOH$ , en particulier choisis parmi le PEG-7 Capric Acid, PEG-6 Caprylic Acid, le PEG-7 Caprylic Acid, le Laureth-5 Carboxylic Acid, le Laureth-11 Carboxylic Acid, le Laureth-12 Carboxylic Acid ;

(13) les alkylglycérides polyoxyéthylénés, en particulier choisis parmi le PEG-6 Caprylic/Capric Glycerides, le PEG-60 Almond Glycerides, le PEG-10 Olive Glycerides, le PEG-45 Palm Kernel Glycerides, le PEG-70 Mango Glycerides ;

(14) les alkylglucoses polyoxyéthylénés, en particulier choisis parmi le Methyl-Gluceth-10, le Méthyl-Gluceth-20 ;

(15) les esters de sucre polyoxyéthylénés comme le PEG-120 Methyl Glucose Dioleate, le PEG-20 Methyl Glucose Sesquisteate.

(16) les alkyl glycol éthers polyoxyéthylénés et polyoxypropylénés comme le PPG-1-PEG-9 Lauryl Glycol Ether.

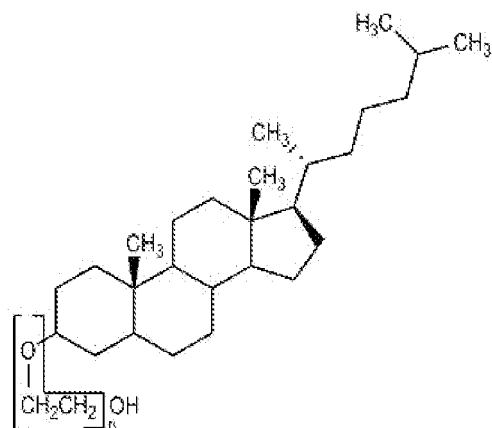
(17) les esters et les éthers de pentaérythritol polyoxyéthylénés, en particulier le PEG-150 Pentaerythrityl Tetrastearate.

(18) les polysorbates, en particulier choisis parmi le Polysorbate-20, le Polysorbate-21, le Polysorbate-60, le Polysorbate-61, le Polysorbate-80, le Polysorbate-85.

(19) les polyamines polyoxyéthylénées, en particulier le PEG-15 Cocopolyamine.

(20) les dihydrocholesteryl esters polyoxyéthylénés.de structure :

[Chem 17]



en particulier le Dihydrocholeth-30.

(21) les esters éventuellement hydrogénés de glycérol et d'acide gras polyoxyéthylénés choisis parmi le PEG-7 Glyceryl Cocoate, le PEG-30 Glyceryl Cocoate, le PEG-200 Glyceryl Stearate, le PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmitate ;

(22) les huiles de ricin hydrogénées polyoxyéthylénées comme le PEG-40 Hy-

drogenated Castor Oil, le PEG-60 Hydrogenated Castor Oil,

(23) les polyéthylèneglycol éthers d'ester d'acide gras et de propylène glycol comme le PEG-55 Propylene Glycol Oleate

(24) Les beurres polyoxyéthylénés, en particulier le beurre de karité polyoxyéthylénés comme le PEG-50 Shea Butter ;

(25) Les silicones polyoxyalkylénés, en particulier choisies parmi le PEG/PPG-17/18 Dimethicone, le PEG/PPG-18/18 Dimethicone, le Trideceth-9 PG-Amodimethicone, le PEG/PPG-22/24 Dimethicone ;

(26) Les silanes polyoxyalkylénés, en particulier choisis parmi le Bis-PEG-18 Methyl Ether Dimethyl Silane, le Bis-PEG-18 Methyl éther Dimethyl Silane ;

(2) les copolymères acrylates polyoxyéthylénés, en particulier le copolymère de nom INCI : Acrylate/Palmeth-25 Acrylate Copolymer ;

(27) les alcanediols polyoxyalkylénés comme le PEG-8 Caprylyl Glycol ;

(28) les amides et les stérols de colza (Rapeseed) polyoxyéthylénés, en particulier choisis parmi le PEG-4 Rapeseed Amide, le PEG-5 Rapeseed Sterol.

(29) les lanolines polyoxyéthylénées comme le Laneth-15 ;

(30) les esters de sorbitol et d'acide gras polyoxyéthylénés comme PEG-40 Sorbitan Peroleate ;

(31) Les esters glycérolés polyoxyéthylénés comme le Glycereth-25 PCA Isostearate ;

(32) leurs mélanges.

[0386] Selon un mode préférentiel, le ou les composés Y seront choisis parmi les composés non ioniques.

[0387] Selon un mode préférentiel, le ou les composés Y seront choisis parmi

i) les polyéthylènes glycols, en particulier le PEG-180 ;

ii) les huiles de ricin hydrogénées polyoxyéthylénées , en particulier le PEG-40 Hydrogenated Castor Oil ;

iii) les esters éventuellement hydrogénés de glycérol et d'acide gras polyoxyéthylénés , en particulier le PEG-7 Glyceryl Cocoate

iv) les polysorbates, en particulier le Polysorbate 80;

v) leurs mélanges.

[0388] Selon un mode de réalisation préférentiel, le composé Y est un polysorbate, en particulier le Polysorbate 80.

[0389] Selon un mode de réalisation préférentiel, le ou les composé(s) Y de l'invention est (sont) présent(s) dans une quantité supérieure ou égale à 0,8% en poids, de préférence supérieure ou égale à 1,0% en poids, en particulier supérieure ou égale à 2,0% en poids, plus particulièrement dans une quantité allant de 3 à 30% en poids, et encore mieux allant de 4 à 20%.par rapport au poids total de la composition (B).

[0390] Selon un mode préférentiel de l'invention, le rapport molaire des groupes hydroxyles

(OH) réactifs du ou des polyphénol X sur les groupes oxyéthylénés réactifs du composé Y polyoxyéthyléné aptes à former des liaisons hydrogène avec lesdits groupes hydroxyles, varie préférentiellement de 1/3 à 20, plus préférentiellement de 1/2 à 15, et plus particulièrement de 3/4 à 3.

### **Mono-alcool**

- [0391] La composition selon l'invention comprend au moins au moins un mono-alcool comportant de 2 à 8 atomes de carbone, notamment de 2 à 6 atomes de carbone, et en particulier de 2 à 4 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, le propanol ou le butanol, et leurs mélanges, et plus particulièrement l'éthanol.
- [0392] Le ou les mono-alcools comportant de 2 à 8 atomes de carbone est (sont) alors, de préférence, présent(s) à des teneurs allant de 40 à 95% en poids, et plus préférentiellement allant de 40 à 80% en poids, et plus particulièrement de 45 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition (B).

### **Pigment**

- [0393] La composition selon l'invention comprend au moins un pigment du type oxyde de fer (Nom INCI Iron Oxide).
- [0394] On entend par « pigment » des particules insolubles dans le milieu de la composition, destinées à colorer et/ou opacifier la composition et/ou le dépôt résultant.
- [0395] Par « pigment non enrobé », on entend tout pigment non traité par un agent de surface le recouvrant partiellement ou totalement en étant absorbé, adsorbé ou greffé sur ledit pigment.
- [0396] Selon un mode de réalisation préférentiel, le ou les pigments sont présents dans une quantité allant jusqu'à 35,0% en poids, plus préférentiellement allant jusqu'à 25,0 % en poids et plus particulièrement allant de 4 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition (B).
- [0397] **Selon un mode de réalisation particulier, les pigments non enrobés utilisés selon l'invention sont choisis parmi les oxydes de fer jaunes (CI 77492), les oxydes de fer rouge, les oxydes de fer noirs (CI47499), et leurs mélanges.**
- [0398] La taille du pigment utile dans le cadre de la présente invention est en général supérieure à 100 nm et peut aller jusqu'à 10 µm, de préférence de 200 nm à 5 µm, et plus préférentiellement de 300 nm à 1 µm.
- [0399] Selon une forme particulière de l'invention, les pigments présentent une taille caractérisée par un D [50] supérieur à 100 nm et pouvant aller jusqu'à 10 µm, de préférence de 200 nm à 5µm, et plus préférentiellement de 300 nm à 1 µm.
- [0400] Les tailles sont mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 3000® de chez Malvern, permettant d'appréhender la répartition granulométrique de l'ensemble des particules sur une large

gamme pouvant aller de 0,01  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Les données sont traitées sur la base de la théorie classique de diffusion de Mie. Cette théorie est la plus adaptée pour des distributions de taille allant du submicronique au multi-micronique, elle permet de déterminer un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., « Light Scattering by Small Particles », Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.

[0401] D [50] représente la taille maximale que présente 50 % en volume les particules.

[0402] Dans le cadre de la présente invention, les pigments sont plus particulièrement les oxydes de fer noirs (CI 77499).

### **Compositions cosmétiques**

[0403] Les compositions (A) et (B) peuvent être fabriquées par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique.

### **Additifs cosmétiques**

[0404] Les compositions (A) et (B) du kit de maquillage de l'invention peuvent contenir des additifs usuels dans la cosmétique. On peut citer notamment les antioxydants, les conservateurs, les neutralisants, les actifs cosmétiques comme par exemple des émoullissants, des hydratants, des vitamines, des filtres solaires et leurs mélanges.

[0405] Les compositions (A) et (B) du kit de maquillage de l'invention selon l'invention peuvent être des produits de maquillage des matières kératiniques telles que , notamment des sourcils et de la peau autour comme produits de maquillage des sourcils.

[0406] De telles compositions sont notamment préparées selon les connaissances générales de l'homme de l'art.

### **Conditionnements et applicateurs**

[0407] Les compositions (A) et (B) selon l'invention peuvent être conditionnées chacune dans un récipient délimitant au moins un compartiment qui comprend ladite composition, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture.

[0408] Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui.

[0409] L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée au corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, une valve, ou un clapet.

[0410] Le récipient peut être associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4,887,622. Il peut être également

sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère. L'applicateur peut être libre (éponge) ou solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5,492,426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 761 959.

[0411] Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement.

[0412] L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, ou par serrage. Par « encliquetage » on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

[0413] Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène.

[0414] Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.

[0415] Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient.

[0416] Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.

[0417] Dans toute la description, y compris les revendications, l'expression « comportant un » doit être comprise comme étant synonyme de « comportant au moins un », sauf si le contraire est spécifié. Les expressions « compris entre ... et ... » et « allant de ... à ... » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié. L'invention est illustrée plus en détail par les exemples et figures présentés ci-après. Sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique.

[0418] **Exemple 1 : Kit de maquillage : composition (A1) et composition (B1)**

### Composition filmogène anhydre (A1)

[0419] On a préparé la composition filmogène anhydre (A1) suivante.

[0420] .[Tableaux 1]

| Ingrédients (nom INCI)                                                                         | (A1)<br>(invention) | Phase |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------|
| ISODODECANE                                                                                    | qsp 100             | A     |
| TRIMETHYLSILOXYSILICATE<br>(SR 1000® de MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS)                       | 17,5                |       |
| DISTEARDIMONIUM HECTORITE (and)<br>PROPYLENE CARBONATE<br>(BENTONE GEL ISD V® de<br>ELEMENTIS) | 26                  | B     |
| ISODODECANE                                                                                    | 20                  |       |
| NYLON-611/DIMETHICONE<br>COPOLYMER<br>(DOW CORNING 2-8179 GELLANT®)                            | 11                  | C     |

### Mode de préparation

[0421] On a préparé la phase A en mélangeant à température ambiante les ingrédients de cette phase jusqu'à obtenir une phase transparente et homogène.

[0422] Dans un poêlon, on a placé les ingrédients des phases B et C qu'on a mélangé à la température de 95°C jusqu'à obtenir un mélange homogène. On a ajouté ensuite la phase A. Une fois le mélange homogène, on a refroidi sous agitation jusqu'à un retour à température ambiante.

### Composition de maquillage (B1)

[0423] On a préparé la composition de maquillage B1 suivante

[0424] .[Tableaux 2]

| Phases | Ingrédients | B1<br>(invention) |
|--------|-------------|-------------------|
|        |             |                   |

|     |                                                                |    |
|-----|----------------------------------------------------------------|----|
| (a) | Acide tannique<br>(Brewtan F® - Anijomoto<br>Omnichem Nv)      | 5  |
|     | Ethanol                                                        | 75 |
|     | Polysorbate-80<br>(TWEEN-80-LQ® de<br>CRODA)a                  | 5  |
| (b) | Oxyde de fer noir<br>(CI 77499)<br>SUNPURO C33-7001® de<br>SUN | 15 |

### Protocole de préparation

- [0425] On a préparé à température ambiante (25°C) la phase (a) en dissolvant l'acide tannique ainsi que le Polysorbate-80 dans l'éthanol. Une fois le mélange homogène, on ajoute sous agitation à cette préparation la phase (b) à base du pigment pour obtenir une composition noire et homogène.
- [0426] On a appliqué successivement 3 couches sur la zone de peau à maquillée avec dans l'ordre, la composition (A1), la composition (B1) puis la composition (A1)
- [0427] Les gestuelles se sont avérées faciles à mettre en œuvre. On a obtenu sur la zone de peau maquillée un dépôt fin confortable, de bonne tenue pendant quelques jours et dont la couleur ne transfère pas.

## Revendications

[Revendication 1]

Kit de maquillage des matières kératiniques, en particulier, les sourcils et la peau autour des sourcils comprenant :

1) une première composition (A) anhydre filmogène comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable :

i) une phase huileuse comprenant au moins une huile hydrocarbonée, de préférence volatile ; et

ii) au moins un polymère filmogène hydrophobe différent des copolymères acrylates siliconés ; et

2) une deuxième composition (B) comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable :

i) au moins un polyphénol X comprenant au moins deux groupements phénols différents, et

ii) au moins un composé Y polyoxyéthyléné apte à former au moins deux liaisons hydrogène avec lesdits groupements phénols du polyphénol X ; et

iii) au moins un mono-alcool ayant de 2 à 8 atomes de carbone ; et

iv) au moins un pigment du type oxyde de fer non enrobé.

[Revendication 2]

Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où la composition (A) comprend au moins un polymère filmogène hydrophobe choisi parmi :

1) une résine siliconée

2) un polyamide siliconé

3) une dispersion huileuse comprenant au moins :

i) des particule(s) comportant :

a) au moins un copolymère éthylénique de  $a_1$ )  $(C_1-C_4)(alkyl)acrylate$  de  $(C_1-C_4)alkyle$ , et de  $a_2$ ) monomères éthyléniques comprenant un ou plusieurs groupes carboxy, anhydride, acide phosphorique, acide sulfonique et/ou aryle tel que benzyle ; en particulier  $a_2$ ) est un acide  $(C_1-C_4)(alkyl)acrylique$ , plus particulièrement les copolymères de (méth)acrylate de  $(C_1-C_4)alkyle$  et d'acide (méth)acrylique ; et

ii) au moins un agent stabilisant polymérique choisi parmi :

b) les polymères de monomères  $(C_1-C_6)(alkyl)acrylate$  de  $(C_3-C_{12})cycloalkyle$  tels que les (méth)acrylates d'isobornyle ; et

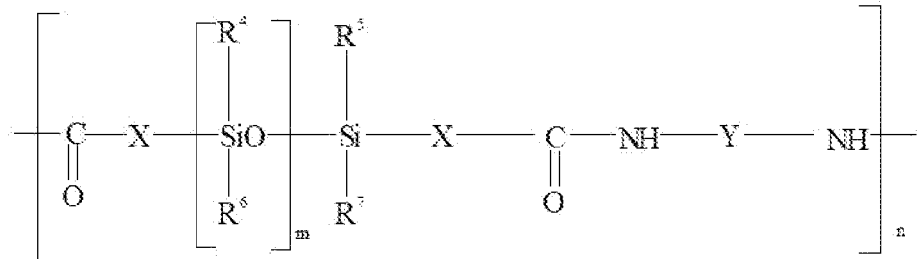
c) les copolymères de  $c_1$ )  $(C_1-C_6)(alkyl)acrylate$  de  $(C_3-C_{12})cycloalkyle$  tels que les (méth)acrylate de  $(C_1-C_4)alkyle$  ; et

iii) au moins une huile hydrocarbonée, de préférence une huile hydro-

carbonée volatile.

[Revendication 3] Kit de maquillage selon la revendication 2, où la résine siliconée est de type MQ et choisie parmi une résine de type Trimethylsiloxysilicate.

[Revendication 4] Kit de maquillage selon la revendication 2, où le polyamide siliconé répond à la formule (III) suivante :



(III)

dans laquelle  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  et  $\text{R}^7$  représentent indépendamment, un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{40}$ , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$  ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle, et  $m$  va de 1 à 700, ou de 15 à 500, ou de 50 à 200 et  $n$  va de 1 à 500, ou de 1 à 100 et mieux encore de 4 à 25; de préférence un polyamide siliconé a pour nom INCI : NYLON-611/DIMETHICONE COPOLYMER.

[Revendication 5] Kit de maquillage selon la revendication 2, où la composition (A) comprend au moins une dispersion dans l'isododécane de particules de copolymère acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique (11,7/75,6/12,7) stabilisées par un stabilisant copolymère statistique acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle (92/4/4) ; la dispersion huileuse contenant au total (stabilisant ii) + particules i)) 10 % d'acide acrylique, 10% d'acrylate de méthyle, 60 % d'acrylate d'éthyle et 20% d'acrylate d'isobornyle.

[Revendication 6] Kit de maquillage selon l'une des revendications précédentes où l'huile hydrocarbonée volatile dans la composition (A) est l'isododécane.

[Revendication 7] Kit de maquillage selon l'une des revendications précédentes, où polymère filmogène hydrophobe est un mélange de polyamide siliconé NYLON-611/DIMETHICONE COPOLYMER et de résine siliconée Trimethylsiloxysilicate.

[Revendication 8] Kit de maquillage selon l'une des revendications précédentes, où la quantité totale en huile(s) volatile hydrocarbonée(s) dans la composition (A) est supérieure ou égale à 20% en poids, plus préférentiellement

- allant de 30 à 80% en poids, et plus particulièrement allant de 35 à 75 % en poids par rapport au poids total de la composition (A).
- [Revendication 9] Kit de maquillage selon l'une des revendications précédentes, où la quantité totale en la quantité totale d'huile(s) hydrocarbonée(s) non volatile(s) est inférieure ou égale à 10 % en poids, plus préférentiellement voir inférieure ou égale à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition (A).
- [Revendication 10] Kit de maquillage selon l'une des revendications précédentes, où la composition (A) est exempte d'huile non volatile.
- [Revendication 11] Kit de maquillage selon l'une des revendications précédentes, où la composition (A) comprend en plus au moins une matière colorante, en particulier choisie parmi les pigments minéraux ou organiques, enrobés ou non enrobés, les colorants liposolubles, et leurs mélanges.
- [Revendication 12] Kit de maquillage selon la revendication 11, où la ou les matières colorantes sont de préférence présentes dans la composition (A) à des teneurs inférieures ou égales à 5,0 % en poids, par rapport au poids total de la composition (A).
- [Revendication 13] Kit de maquillage selon l'une des revendications précédentes, où la composition (B) comprend en plus de l'eau.
- [Revendication 14] Kit de maquillage selon la revendication 2, où la quantité d'eau est inférieure ou égale à 30% en poids, et plus préférentiellement varie de 5 à 30% en poids, et plus particulièrement de 8 à 25% par rapport au poids total de la composition (B).
- [Revendication 15] Kit de maquillage selon la revendication 13 ou 14, où le pH de la composition (B) est inférieur à 6, plus préférentiellement compris entre 2 et 6 et plus particulièrement compris entre 2 et 5.
- [Revendication 16] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où la composition (B) comprend en plus une phase huileuse.
- [Revendication 17] Kit de maquillage selon la revendication 16, où la quantité totale d'huile(s) non volatile(s) dans la composition (B) est inférieure ou égale à 10% en poids, plus préférentiellement, en particulier inférieure ou égale à 5,0% en poids, voire inférieure à 2,0% en poids, par rapport au poids total de la composition (B).
- [Revendication 18] Kit de maquillage selon la revendication 16, où la composition (B) est exempte d'huile non volatile.
- [Revendication 19] Kit de maquillage selon la revendication 16, où la quantité totale d'huile(s) volatile(s) dans la composition (B) est inférieure ou égale à 10% en poids, plus préférentiellement, en particulier inférieure ou égale

- à 5,0% en poids par rapport au poids total de la composition (B).
- [Revendication 20] Kit de maquillage selon la revendication 16, où la composition (B) est exempte d'huile volatile.
- [Revendication 21] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le polyphénol X est choisi parmi les tannins catéchiques, notamment choisi parmi les gallotannins et les ellagitannins.
- [Revendication 22] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, où le polyphénol X est l'épigallocatechine., notamment un extrait de thé vert comprenant au moins 45% en poids d'épigallocatechine par rapport au poids dudit extrait.
- [Revendication 23] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, où le polyphénol X est un procyanidine ou un mélange de procyanidines, en particulier un extrait d'écorce de pin maritime, notamment comprenant au moins 65% en poids de procyanidines par rapport au poids total dudit extrait.
- [Revendication 24] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, où le polyphénol X est l'acide tannique.
- [Revendication 25] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le ou les polyphénol(s) X sont présents dans une quantité supérieure ou égale à 0,8% en poids, de préférence supérieure ou égale à 1,0% en poids, et plus particulièrement supérieure ou égale à 2,0% en poids par rapport au poids total de la composition (B).
- [Revendication 26] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le ou les polyphénol(s) X est (sont) présent(s) dans une quantité allant de 1,0 to 30,0% en poids, et plus particulièrement allant de 2,0 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition (B).
- [Revendication 27] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où la masse molaire du composé Y est supérieure à 200 g/mol, voire supérieure à 350 g/mol.
- [Revendication 28] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le composé Y dans le milieu de la composition (B), ne comporte pas de groupe anionique dans leur structure chimique, et en particulier sont non-ioniques.
- [Revendication 29] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le composé Y est choisi parmi
- i) les polyéthylènes glycols, en particulier le PEG-180 ;
  - ii) les huiles de ricin hydrogénées polyoxyéthylénées , en particulier le PEG-40 Hydrogenated Castor Oil ;

- iii) les esters éventuellement hydrogénés de glycérol et d'acide gras polyoxyéthylénés, en particulier le PEG-7 Glyceryl Cocoate
- iv) les polysorbates, en particulier le Polysorbate 80;
- v) leurs mélanges.

- [Revendication 30] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le composé Y est un polysorbate, en particulier le Polysorbate 80.
- [Revendication 31] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le ou les composé(s) Y est (sont) présent(s) dans une quantité supérieure ou égale à 0,8% en poids, de préférence supérieure ou égale à 1,0% en poids, en particulier supérieure ou égale à 2,0% en poids, plus particulièrement dans une quantité allant de 3 à 30% en poids, et encore mieux allant de 4 à 20%, par rapport au poids total de la composition (B).
- [Revendication 32] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le rapport molaire des groupes hydroxyles (OH) réactifs du ou des polyphénol X sur les groupes oxyéthylénés réactifs du composé Y polyoxyéthyléné aptes à former des liaisons hydrogène avec lesdits groupes hydroxyles, varie préférentiellement de 1/3 à 20, plus préférentiellement de 1/2 à 15, et plus particulièrement de 3/4 à 3.
- [Revendication 33] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le mono-alcool comportant de 2 à 8 atomes de carbone est choisi parmi l'éthanol, l'isopropanol, le propanol ou le butanol, et leurs mélanges, et plus particulièrement est l'éthanol.
- [Revendication 34] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le ou les mono-alcool(s) comportant de 2 à 8 atomes de carbone est (sont) présent(s) à des teneurs allant de 40 à 95% en poids, et plus préférentiellement allant de 40 à 80% en poids, et plus particulièrement de 45 à 80% en poids par rapport au poids total de la composition (B).
- [Revendication 35] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le ou les oxyde(s) de fer non enrobés (s) est (sont) présent(s) dans une quantité allant jusqu'à 35,0% en poids, plus préférentiellement allant jusqu'à 25,0 % en poids et plus particulièrement allant de 4 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition (B).
- [Revendication 36] Kit de maquillage selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le ou les pigments présents dans la composition (B) sont

des oxydes de fer noirs.

[Revendication 37] Procédé cosmétique de maquillage des matières kératiniques, en particulier, les sourcils et la peau autour des sourcils, comprenant au moins :

- l'application sur lesdites matières kératiniques d'une première couche avec une composition (A) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, et
- l'application d'une seconde couche d'une composition (B) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1, 13 à 34, sur la couche formée par la composition (A) ; et
- l'application d'une troisième couche de la composition (A) sur la deuxième couche formée par la composition (B).

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

FR 3 088 205 A1 (OREAL [FR])  
15 mai 2020 (2020-05-15)

FR 2 938 758 A1 (OREAL [FR])  
28 mai 2010 (2010-05-28)

DATABASE GNPD [Online]  
MINTEL;  
1 octobre 2009 (2009-10-01),  
anonymous: "Honey Luster Gloss",  
XP093002069,  
Database accession no. 1199609

FR 2 967 572 A1 (OREAL [FR])  
25 mai 2012 (2012-05-25)

EP 2 617 792 A2 (KOREA ADVANCED INST SCI &  
TECH [KR]; INNO THERAPY INC [KR])  
24 juillet 2013 (2013-07-24)

US 2016/120824 A1 (SHRIVASTAVA REMI [FR]  
ET AL) 5 mai 2016 (2016-05-05)

BEATA KACZMAREK ET AL: "Development of  
tannic acid-enriched materials modified by  
poly(ethylene glycol) for potential  
applications as wound dressing",  
PROGRESS IN BIOMATERIALS, BIOMED CENTRAL  
LTD, LONDON, UK,  
vol. 9, no. 3,  
20 septembre 2020 (2020-09-20), pages  
115-123, XP021282681,  
ISSN: 2194-0509, DOI:  
10.1007/S40204-020-00136-1

KACZMAREK B. ET AL: "The film-forming  
properties of chitosan with tannic acid  
addition",  
MATERIALS LETTERS,  
vol. 245, 1 juin 2019 (2019-06-01), pages

22-24, XP055846230,  
AMSTERDAM, NL  
ISSN: 0167-577X, DOI:  
10.1016/j.matlet.2019.02.090  
Extrait de l'Internet:  
URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X19303313/pdfft?md5=b4b6357f8ebb6c6c2107389639044caf&pid=1-s2.0-S0167577X19303313-main.pdf>>

### **3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT