

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

①① N° de publication : **3 075 623**

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

②① N° d'enregistrement national : **17 63011**

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/81 (2018.01), A 61 K 8/891, A 61 Q 1/04,
A 61 Q 19/00**

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COMPOSITION SOUS FORME D'UNE EMULSION DIRECTE COMPRENANT UNE RESINE SILICONEE, UN POLYMERE FILMOGENE EN ET PROCEDE LA METTANT EN OEUVRE.

②② Date de dépôt : 22.12.17.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 28.06.19 Bulletin 19/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 19.06.20 Bulletin 20/25.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : FERNANDES SANDRINE.

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

⑦④ Mandataire(s) : *L'OREAL Société anonyme*.

FR 3 075 623 - B1



**COMPOSITION SOUS FORME D'UNE EMULSION DIRECTE COMPRENANT UNE
RESINE SILICONEE, UN POLYMERE FILMOGENE EN ET PROCEDE LA METTANT
EN OEUVRE**

5 La présente invention a pour objet une composition, en particulier destinée au maquillage et/ou au soin des lèvres et de la peau, se présentant sous la forme d'une émulsion directe, comprenant au moins 10 % en poids d'eau, au moins 10 % en poids d'une résine siliconée, au moins une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène particulier et éventuellement au moins une huile volatile, à une teneur telle que le rapport pondéral résine
10 siliconée/huile(s) volatile(s) soit supérieur à 1, ainsi qu'un procédé de traitement de/ou de maquillage des matières kératiniques, telles que la peau ou les lèvres, en particulier des lèvres, mettant en œuvre une telle composition.

 La mise au point de compositions dédiées au maquillage et/ou au soin des lèvres, en particulier des compositions fluides telles que les rouge à lèvres liquides, qui soient stables et
15 dotées de propriétés satisfaisantes en termes d'application (glissant à l'application, facilité d'étalement, finesse du dépôt), mais également en termes d'effet maquillage du dépôt sur les lèvres, tel que par exemple l'absence de migration du dépôt, de préférence sans développer de collant, relève d'un objectif permanent.

 D'une manière générale, les formulations correspondant à des galéniques liquides sont
20 classiquement anhydres et comprennent, des huiles, qui apportent notamment de la brillance, éventuellement des cires pour structurer les compositions, des charges notamment pour épaissir la composition, des polymères filmogènes, et des matières colorantes.

 Ces rouges à lèvres liquides doivent être suffisamment fluides pour être appliqués facilement mais pas trop, afin de ne pas dégrader la stabilité de la composition (sédimentation des
25 pigments) et la facilité d'application (coulure).

 Avec les compositions de rouge à lèvres liquides classiques, on constate que le dépôt est relativement épais, ce qui lui donne un caractère plus ou moins collant, notamment induit par la mise en œuvre de ces huiles et des polymères présents. Ce caractère peut se traduire notamment par un phénomène d'adhésion des lèvres maquillées entre elles, d'où une sensation d'inconfort
30 pour l'utilisateur.

 Depuis quelque temps, des compositions liquides de rouge à lèvres sont apparues sur le marché, se présentant sous forme d'émulsions aqueuses, directes ou inverses. Elles procurent, lorsqu'on les applique, un effet frais, et sont peu ou non collantes, confortables et le restent une fois déposées. Elles permettent d'obtenir en outre un dépôt homogène, suffisamment brillant,
35 présentant une tenue et des propriétés de non transfert satisfaisantes.

 On souhaite néanmoins améliorer encore la brillance et la tenue de la brillance de ces compositions, sans dégrader de manière trop significative le confort avec notamment une augmentation du caractère collant. On souhaite également augmenter la tenue de la couleur et améliorer les propriétés de non transfert. Il est de plus intéressant de pouvoir disposer de

compositions qui puissent s'appliquer à la fois sur les lèvres et sur la peau, en particulier du visage et plus précisément des joues.

On est donc à la recherche de compositions, en particulier liquides, permettant d'obtenir un dépôt dont la tenue de la brillance, et la résistance au transfert sont améliorées sans perdre significativement en confort, en particulier trop augmenter le collant. On recherche également des compositions dont le dépôt sur les lèvres ou sur la peau, en particulier les joues, bien que très fin, permette d'obtenir une coloration visible, brillante, avec une tenue de la coloration améliorée.

Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui a pour objet une composition cosmétique sous forme d'une émulsion directe, comprenant :

- Au moins 10 % en poids d'eau, par rapport au poids de la composition ;
- Au moins 10 % en poids, par rapport au poids de la composition, d'au moins une résine siliconée ;
- Au moins une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène choisi parmi les polymères synthétiques de type radicalaire ou de type polycondensat, seuls ou en mélange ;
- Eventuellement au moins une huile volatile, hydrocarbonée ou siliconée, à une teneur telle que le rapport pondéral résine siliconée / huile(s) volatile(s) est supérieur à 1.

La composition se trouve donc sous la forme d'une émulsion dont la phase continue est la phase aqueuse.

Le film déposé sur les lèvres présente l'avantage d'être fin, procure un effet frais à l'application, sans migration significative vers les rides et ridules.

La composition est stable, facile à appliquer, confortable à l'application car le dépôt obtenu est peu collant, et le reste une fois en place. Par ailleurs, le dépôt ne laisse pas d'impression de sécheresse des lèvres

En outre, le dépôt obtenu en appliquant la composition selon l'invention présente une brillance ainsi qu'une tenue de la brillance, satisfaisantes.

La tenue de la couleur du dépôt obtenu par l'application de la composition est améliorée, de même que sa résistance au transfert.

A noter que dans la suite de la description, à moins d'une indication contraire, les bornes indiquées pour un domaine sont incluses dans ce domaine.

Les expressions « au moins un » et « plusieurs » sont utilisées indifféremment.

Sauf indication contraire, les pourcentages sont exprimés en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention se présente avantageusement sous une forme liquide.

Par « liquide », on entend une texture fluide en particulier dont la viscosité à 25 °C est plus particulièrement comprise entre 0,01 et 10 Pa.s, plus particulièrement entre 0,05 à 8 Pa.s.

Protocole pour la mesure de la viscosité :

- 5 La mesure de la viscosité est généralement effectuée à 25 °C, à l'aide d'un viscosimètre RHEOMAT RM 100 équipé d'un mobile n° 1 ou 2, la mesure étant effectuée après 10 minutes de rotation du mobile au sein de la composition, à un cisaillement de 200 tours/min (rpm).

RESINE SILICONEE

- 10 Comme indiqué précédemment, la composition selon l'invention comprend au moins une résine siliconée.

De manière plus générale, par le terme « résine », on entend un composé dont la structure est tridimensionnelle. Ainsi, par exemple, au sens de la présente invention, une polydiméthylsiloxane n'est pas une résine de silicone au sens de la présente invention.

- 15 La nomenclature des résines de silicone (également appelées résines de siloxanes ou résine 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.

- 20 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.

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

La lettre « T » représente une unité Trifonctionnelle de formule $R_1SiO_{3/2}$.

- 25 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.

- 30 Dans les motifs M, D, T définis précédemment, R_i , à savoir R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, représentent 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.

Enfin, la lettre « Q » signifie une unité Tétrafonctionnelle $SiO_{4/2}$ dans laquelle l'atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène eux-mêmes liés au reste du polymère.

- 35 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 ou des radicaux R_i , de la longueur de la chaîne polymérique, du degré de ramification et de la taille des chaînes pendantes.

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 :

A titre d'exemple de résines siliconées de type MQ, on peut citer les alkylsiloxysilicates de formule $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$ (unités MQ) dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80, et tel que le groupement R1 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,

Comme exemples de résines siliconées solides de type MQ de type triméthylsiloxysilicate on peut citer celles commercialisées sous la référence SR1000 par la société Momentive Performances Materials, sous la référence MQ 1600 par Dow Corning, sous la référence Belsil TMS 803 par la société Wacker.

Comme résines siliconées comprenant des motifs MQ siloxysilicates, on peut également citer les résines phénylalkylsiloxysilicate, telle que la phénylpropyldiméthylsiloxysilicate (Silshine 151 commercialisée par la société Momentive Performances Materials). La préparation de telles résines est décrite notamment dans le brevet US5817302.

Résines T :

A titre d'exemples de résines siliconées de type T, on peut citer les polysilsesquioxanes de formule $(RSiO_{3/2})_x$ (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.

On peut aussi citer les polyméthylsilsesquioxanes qui sont des polysilsesquioxanes dans lesquels aucun des radicaux méthyle n'est substitué par un autre groupement. De tels polyméthylsilsesquioxanes sont décrits par exemple dans le document US 5,246,694.

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 $CH_3SiO_{3/2}$ (unités T), pouvant aussi comprendre jusqu'à 1% en poids d'unités $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ (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 $CH_3SiO_{3/2}$ 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.

- - par la société Dow Corning sous les références Dow Corning 670 Fluid, Dow Corning 680 Fluid, en mélange dans la cyclopentasiloxane et dans l'isododécane respectivement.

Résines MQT :

A titre de résine comprenant des motifs MQT, on connaît notamment celles citées dans le document US 5 110 890.

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.

La résine MQ-T-propyl comprend de préférence les unités :

- (i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$
- 10 - (ii) $(R2_2SiO_{2/2})_b$
- (iii) $(R3SiO_{3/2})_c$ et
- (iv) $(SiO_{4/2})_d$

avec

- R1, R2 et R3 représentant indépendamment un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe phényl, un groupe phénylalkyl ou bien encore un groupe hydroxyle et de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupement phényl,

- a, b, c et d étant des fractions molaires,
- a étant compris entre 0,05 et 0,5,
- 20 - b étant compris entre zéro et 0,3,
- c étant supérieur à zéro,
- d étant compris entre 0,05 et 0,6,
- $a + b + c + d = 1$,
- à condition que plus de 40 % en moles des groupements R3 de la résine de siloxane soient des groupements propyle.

- De façon préférée la résine de siloxane comprend les unités :

- (i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$
- (iii) $(R3SiO_{3/2})_c$ et
- 30 - (iv) $(SiO_{4/2})_d$

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,
- 35 - a étant compris entre 0,05 et 0,5, de préférence entre 0,15 et 0,4,
- c étant supérieur à zéro, de préférence entre 0,15 et 0,4,
- 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,
- $a + b + c + d = 1$, et a, b, c et d étant des fractions molaires,

- à condition que plus de 40 % en moles des groupements R3 de la résine de siloxane soient des groupements propyle.

5 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 $(R1_3SiO_{1/2})_a$ 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,

- a et d étant supérieurs à zéro,

10 - le rapport a/d étant compris entre 0,5 et 1,5 ;

et de

B) une résine de propyle T comprenant au moins 80 % en moles d'unités $(R3SiO_{3/2})_c$,

- R3 représentant un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,

15 - c étant supérieur à zéro,

- à condition qu'au moins 40 % en moles des groupements R3 soient des groupements propyle,

- 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.

20

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.

25

De préférence, la composition selon l'invention comprend, à titre de résine siliconée, au moins une résine de type MQ telle que décrite précédemment.

En particulier, la résine siliconée est une résine siloxysilicate, de préférence une résine triméthylsiloxysilicate.

30

Avantageusement, la résine siliconée est présente dans une teneur d'au moins 10 % en poids, par rapport au poids de la composition. De préférence, la teneur en résine siliconée représente entre 10 et 45 % en poids, de préférence entre 12 et 40 % en poids, en particulier entre 15 et 35 % en poids, voire de 18 à 35 % en poids, par rapport au poids de la composition.

35

La résine siliconée peut être utilisée sous forme de poudre, sous une forme solubilisée dans un solvant, sous une forme véhiculée dans un liquide ou encore sous forme émulsionnée dans l'eau. A noter que dans ce dernier cas, la résine siliconée est de préférence sous une forme véhiculée, avantageusement solubilisée dans un solvant, puis émulsionnée.

En ce qui concerne les résines siliconées véhiculées dans un solvant, ce dernier est habituellement choisi parmi les huiles hydrocarbonées apolaires ou les huiles siliconées, volatiles ou non volatiles et de préférence volatiles.

5 Par huile volatile, on entend une huile ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante (25°C), allant en particulier de 2,66 Pa, Pa à 40 000 Pa, en particulier allant à 13 000 Pa, et plus particulièrement allant à 1300 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).

10 On peut notamment citer, en tant qu'huiles hydrocarbonées volatiles, les alcanes, de préférence ramifiés en 8 à 16 atomes de carbone, comme notamment les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en C₈-C₁₆, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane.

En tant qu'huiles siliconées volatiles, on peut citer les huiles siliconées linéaires ou cycliques telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) linéaires ou cycliques ayant de 3 à 7 atomes de silicium.

15 A titre d'exemple de telles huiles, on peut citer l'octyltriméthicone, l'hexyltriméthicone, la décaméthylcyclopentasiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, la dodécaméthylcyclohexasiloxane, la décaméthyltétrasiloxane, la méthyltriméthicone, les polydiméthylsiloxanes telles que celles commercialisées sous la référence DC 200, par Dow Corning, ou encore KF 96 A de Shin Etsu ; seules ou en mélanges.

20 Parmi les résines siliconées, notamment de type MQ, se présentant sous une forme véhiculée dans un solvant, on peut citer notamment KOBOGUARD® MQ65TMF (mélange de triméthylsiloxysilicate et de méthyl triméthicone) commercialisée par Kobo ; KF-7312J (mélange dans la cyclopentasiloxane), KF-7312K, KF-7312L (mélanges dans la diméthicone), KF-7312T (mélange dans la triméthicone), X-21-5249 (mélange dans la cyclopentasiloxane), X-21-5249L (mélange dans la diméthicone), X-21-5250, X-21-5250L (mélange dans la cyclopentasiloxane et la diméthicone respectivement), X-21-5595, X-21-5616 (mélanges dans l'isododécane), KF-9021, KF-9021L (mélanges dans la cyclopentasiloxane et dans la diméthicone respectivement), commercialisées par Shin Etsu ; Silsoft 74, Silshine 151 (mélanges dans l'isododécane) de Momentive Performances Materials ; Xiameter RSN-0749 Resin, Dow Corning 749 Fluid (mélanges dans la cyclopentasiloxane), Dow Corning 593 Fluid (mélange dans la diméthicone) de Dow Corning.

35 En ce qui concerne les résines siliconées se présentant sous forme d'émulsions dans l'eau, on peut citer par exemple KM-9717 (émulsion en présence d'un tensioactif anionique, comprenant une silicone de faible viscosité), X-52-8005 ((émulsion en présence d'un tensioactif non ionique, comprenant une silicone de faible viscosité), commercialisées par Shin Etsu.

DISPERSION DE POLYMERE FILMOGENE

La composition selon l'invention comprend au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère(s) filmogène(s).

5 Dans la présente demande, on entend par "polymère filmogène", un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un dépôt macroscopiquement continu, et de préférence un dépôt cohésif, et mieux encore un dépôt dont la cohésion et les propriétés mécaniques sont telles que ledit dépôt peut être isolable et manipulable isolément, par exemple lorsque ledit dépôt est réalisé par coulage sur une surface anti-adhérente comme une surface téflonée ou siliconée.

10 Une composition selon l'invention comporte de préférence une teneur totale en matière sèche de polymère(s) filmogène(s) comprise entre 0,5 et 15% en poids, de préférence de 1 à 12% en poids, et encore plus préférentiellement 2 à 10 % en poids, par rapport au poids de la composition.

15 Conformément à un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, la teneur en en matière sèche de polymère(s) filmogène(s) dans la composition est telle que le rapport pondéral résine siliconée (exprimé en matière sèche) / polymère filmogène (exprimé en matière sèche), est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur à 1, encore plus avantageusement supérieur ou égal à 2.

20 La composition selon l'invention comprend de préférence plus précisément au moins une dispersion aqueuse de particules formées d'un ou plusieurs polymères filmogènes.

Polymère(s) filmogène(s) en dispersion aqueuse

25 Un tel polymère filmogène présent dans la préparation de la composition sous la forme de particules en dispersion aqueuse, porte généralement le nom de (pseudo)latex, c'est-à-dire latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

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

30 Ces particules peuvent être de nature anionique, cationique ou neutre et peuvent constituer un mélange de particules de natures différentes.

Comme indiqué auparavant, les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, sont choisis parmi les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, et leurs mélanges. D'une manière générale ces polymères peuvent être des polymères statistiques, des copolymères blocs de type A-B, multi blocs A-B-A ou encore
35 ABCD..., voire des polymères greffés.

Polymère filmogène radicalaire

Par « polymère de type radicalaire », on entend un polymère obtenu par polymérisation radicalaire de monomères insaturés, en particulier de monomères à insaturation éthylénique ; chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

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

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

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

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

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

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

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.
25 Les esters de l'acide (méth)acrylique sont en particulier des (méth)acrylates d'alkyle.

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

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

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

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

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

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

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

10

Polycondensat

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

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

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

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

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

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

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique,
35 l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexa-nedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norborane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique,

l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit en particulier l'acide phtalique, l'acide isophtalique et l'acide téréphtalique.

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

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

15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ledit au moins un polymère filmogène à l'état dispersé est choisi parmi les dispersions de polymères acryliques, les dispersions de polyuréthane, les dispersions de sulfopolyesters, les dispersions vinyliques, les dispersions de polyvinyl acétate, les dispersions de terpolymère vinyl pyrrolidone, diméthylaminopropyl méthacrylamide et chlorure de lauryldiméthylpropylméthacrylamidoammonium, les dispersions de polymère hybrides polyuréthane/polyacryliques, les dispersions de particules de type cœur-écorce
20 et leurs mélanges.

Sont détaillés ci-après différents types de dispersions aqueuses, notamment commerciales, adaptées à la préparation de la composition conforme à la présente invention.

25 1/ Ainsi, selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la dispersion aqueuse de particules de polymère est une dispersion aqueuse de polymère acrylique.

30 Le polymère acrylique peut être choisi parmi les polymères acryliques, en particulier résultant de la polymérisation de monomère(s) à insaturation éthylénique comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et/ou leurs esters, en particulier d'alkyle en C₁-C₈; les copolymères styrène/acrylate, et notamment les polymères choisis parmi ceux issus de la polymérisation d'au moins un monomère styrénique et au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₁₈, éventuellement en présence d'un monomère acide (méth)acrylique ou l'un de ses sels (ammonium notamment)

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

35 Le monomère de (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₁₈ est en particulier un (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₁₂ et plus particulièrement un (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₁₀. Le monomère (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₁₈ peut être choisi parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle,

l'acrylate d'hexyle, l'acrylate d'octyle, l'acrylate de 2-éthyl hexyle, le (méth)acrylate de lauryle et le (méth)acrylate de stéaryle.

Comme polymère acrylique en dispersion aqueuse, on peut utiliser selon l'invention les copolymères styrène/acrylate commercialisés sous les dénominations « Joncryn SCX-8211[®] » ou « Joncryn 77 » par la société BASF, « SYNTRAN 5760CG » par la société Interpolymer, ou « Rhoplex[®] P376 » par la société Dow Chemical Company ; les alkyl acrylates avec par exemple le « DAITOSOL 3000 VP3 », « DAITOSOL 3000SLPN-PE1 », « DAITOSOL 5000AD » de la société Kobo Products ; les copolymères styrène/acrylate/ammonium méthacrylate commercialisés sous les dénominations « SYNTRAN 5009 », « SYNTRAN PC 5620 », par la société Interpolymer ; le polymère acrylique commercialisé sous la référence « Acronal[®] DS – 6250 » par la société BASF, « Joncryn[®] 95 » par la société BASF, le mélange de polymères acryliques commercialisé sous la dénomination « SYNTRAN PC 5775 » par la société Interpolymer. On peut aussi utiliser les copolymères acrylates/ethylhexyl acrylate commercialisés par exemple sous la dénomination « DAITOSOL 5500GM » ; « DAITOSOL 4000 SJT » par la société Kobo Products.

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

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

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

La teneur en particules desdites dispersions actuellement disponibles sur le marché, va d'environ 20 % à environ 60 % en poids par rapport au poids total de la dispersion.

Parmi les dispersions de polyester-polyuréthane anionique utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer en particulier celle commercialisée sous la dénomination « Avalure UR 405[®] » par la société NOVEON ou « Baycusan C1004 » par la société BAYER MATERIAL SCIENCE.

Parmi les dispersions de particules de polyéther-polyuréthane anionique utilisables selon l'invention, on peut citer en particulier celles commercialisées sous la dénomination de « Avalure UR 450[®] » par la société NOVEON, et sous la dénomination de « Néorez R 970[®] » par la société DSM.

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

Par exemple, on peut utiliser un mélange constitué de la dispersion commercialisée sous la dénomination de « Sancure 861[®] » ou un mélange de celle commercialisée sous la dénomination

de « Avalure UR 405[®] » et de celle commercialisée sous la dénomination de « Avalure UR 450[®] », ces dispersions étant commercialisées par la société NOVEON.

3/ Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la dispersion aqueuse
5 utilisée comprend un mélange d'au moins deux polymères filmogènes sous forme de particules
distinctes par leurs températures de transition vitreuses (Tg) respectives. Le ou les polymères
peuvent ou non être plastifiés.

En particulier, selon un mode de réalisation de l'invention, la composition conforme à
l'invention peut comprendre au moins un premier polymère filmogène à l'état dispersé et au moins
10 un second polymère filmogène à l'état dispersé, lesdits premier et second polymères ayant des Tg
différentes et de préférence la Tg du premier polymère (Tg1) est supérieure à la Tg du second
polymère (Tg2). En particulier la différence entre les Tg1 et Tg2 est en valeur absolue, d'au moins
10 °C, de préférence d'au moins 20 °C.

Plus précisément, elle comprend dans un milieu aqueux acceptable :

15 a) des particules dispersées dans le milieu aqueux d'un premier polymère filmogène ayant
au moins une température de transition vitreuse Tg1 supérieure ou égale à 20 °C, et

b) des particules dispersées dans le milieu aqueux d'un deuxième polymère filmogène ayant
au moins une température de transition vitreuse Tg2 inférieure ou égale à 70 °C,

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

Le premier polymère filmogène a au moins une, notamment a une température de transition
vitreuse Tg1 supérieure ou égale à 20 °C, notamment allant de 20°C à 150°C, et avantageusement
supérieure ou égale à 40 °C, notamment allant de 40 °C à 150°C, et en particulier supérieure ou
égale à 50 °C, notamment allant de 50 °C à 150 °C.

25 Le deuxième polymère filmogène a au moins une, notamment a une température de
transition vitreuse Tg2 inférieure ou égale à 70°C, notamment allant de -120°C à 70°C, et en
particulier inférieure à 50 °C, notamment allant de -60°C à +50 °C, et plus particulièrement allant
de -30 °C à 30 °C.

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

Pour mesurer la température de transition vitreuse (Tg) d'un polymère, on effectue des
essais de viscoélasticimétrie avec un appareil DMTA de « Polymer laboratories », sur un
échantillon de film. Ce film est préparé par coulage de la dispersion aqueuse de polymère
35 filmogène dans une matrice téflonnée puis séché à 120 °C pendant 24 heures. On obtient alors un
film dans lequel on découpe (par exemple à l'emporte-pièce) les éprouvettes. Celles-ci ont
typiquement une épaisseur d'environ 150 µm, une largeur de 5 à 10 mm et une longueur utile
d'environ 10 à 15 mm. On impose à cet échantillon une sollicitation de traction. L'échantillon
subit une force statique de 0,01 N à laquelle se superpose un déplacement sinusoïdal de ± 8 µm à

la fréquence de 1 Hz. On travaille ainsi dans le domaine linéaire, sous de faibles niveaux de déformation. Cette sollicitation de traction est effectuée sur l'échantillon à des températures variant de -150 °C à +200 °C, avec une variation de température de 3 °C par minute.

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

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

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

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

15 Dans la présente invention, la température de transition T_{g1} correspond à la T_g « majoritaire » (au sens défini précédemment) du premier polymère filmogène lorsque ce dernier présente au moins 2 T_g ; la température de transition vitreuse T_{g2} correspond à la T_g « majoritaire » du deuxième polymère filmogène lorsque ce dernier présente au moins 2 T_g .

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

25 Comme premier polymère filmogène en dispersion aqueuse, on peut utiliser les dispersions aqueuses de polymère vendues sous les dénominations « NeoRez R-989[®] » par la société DSM, « Joncyl 95 » et « Joncyl[®] 8211 » par la société BASF.

Comme deuxième polymère filmogène en dispersion aqueuse, on peut utiliser par exemple les dispersions aqueuses de polymère vendues sous les dénominations « Avalure[®] UR-405 », « Avalure[®] UR-460 » par la société NOVEON ou « Acrilem IC89RT[®] » par la société ICAP, Néocryl A-45 par la société DSM.

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

35 Selon un mode de réalisation tout particulièrement préféré de l'invention, on utilise comme premier et second polymères filmogènes en dispersion aqueuse l'association de dispersion de polymère styrène/acrylate telle que la dispersion commercialisée sous la référence « Joncyl 8211[®] » par BASF et de dispersion de polymère acrylique telle que la dispersion commercialisée sous la référence « Neocryl A-45[®] » par DSM.

Selon un autre mode de réalisation préféré de ce mode de réalisation particulier du point 3/ ci-dessus, on utilise comme premier polymère filmogène en dispersion aqueuse une dispersion de

polymère acrylique telle que la dispersion commercialisée sous la référence « Joncryl 95[®] » par BASF et comme second polymère filmogène une dispersion de polymère polyuréthane anionique commercialisée sous la référence « Avalure UR405[®] » par DSM.

5 Comme dispersions aqueuses de polymère filmogène, on peut utiliser :

- les dispersions acryliques vendues sous les dénominations « Acronal DS-6250[®] » par la société BASF, « Neocryl A-45[®] », « Neocryl XK-90[®] », « Neocryl A-1070[®] », « Neocryl A-1090[®] », « Neocryl BT-62[®] », « Neocryl A-1079[®] » et « Neocryl A-523[®] » par la société DSM, « Joncryl 95[®] », « Joncryl 8211[®] » par la société BASF, « Daitosol 5000 AD[®] » ou « Daitosol 10 5000 SJ » par la société DAITO KASEY KOGYO ; « Syntran 5760 CG » par la société Interpolymer,

- les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations « Neorez R-981[®] » et « Neorez R-974[®] » par la société DSM, les « Avalure UR-405[®] », « Avalure UR-410[®] », « Avalure UR-425[®] », « Avalure UR-450[®] », « Sancure 875[®] », « Avalure UR 445[®] », « Avalure 15 UR 450[®] » par la société NOVEON, « Impranil 85[®] » par la société BAYER, « Baycusan C1004[®] » par la société BAYER MATERIAL SCIENCE,

- les sulfopolyesters vendus sous le nom de marque « Eastman AQ[®] » par la société EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS,

- les dispersions vinyliques comme le « Mexomère PAM », les dispersions aqueuses de 20 polyvinyl acétate comme le « Vinybran[®] » de la société Nisshin Chemical ou celles commercialisées par la société UNION CARBIDE, les dispersions aqueuses de terpolymère vinyl pyrrolidone, diméthylaminopropyl méthacrylamide et chlorure de lauryldiméthylpropyl-méthacrylamidoammonium telles que le « Styleze W[®] »-d'ISP,

- les dispersions aqueuses de polymère hybrides polyuréthane/polyacryliques telles que 25 celles commercialisées sous les références « Hybridur[®] » par la société AIR PRODUCTS ou « Duromer[®] » de NATIONAL STARCH,

- les dispersions de particules de type cœur-écorce telles que celles commercialisées par la société ARKEMA sous la référence « Kynar[®] » (cœur : fluoré –écorce : acrylique) ou encore 30 celles décrites dans US 5 188 899 (cœur : silice - écorce : silicone) et leurs mélanges.

30

Selon un mode de réalisation préféré, une composition conforme à l'invention comprend une dispersion aqueuse de particules choisies parmi les polymères acryliques, ioniques ou non ioniques, notamment résultant de la polymérisation de monomère(s) à insaturation éthylénique comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et/ou leurs esters, en particulier d'alkyle en C₁-C₈ ; 35 les copolymères styrène/acrylate, et notamment les polymères choisis parmi ceux issus de la polymérisation d'au moins un monomère styrénique et au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₁₈, éventuellement en présence d'un monomère acide (méth)acrylique ; les dispersions aqueuses de polymère(s) polyuréthane(s), en particulier de polyester-polyuréthane, et leurs dérivés, et leur(s) mélange.

On utilise de préférence une dispersion aqueuse de polymère(s) filmogène(s), plastifié ou non, dont au moins l'un présente une température de transition vitreuse (T_g) variant de -15°C à 90°C, plus particulièrement de 0°C à 50°C.

5 HUILES NON VOLATILES SILICONÉES

Comme indiqué précédemment, la composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins une huile non volatile siliconée, ne comprenant de groupement (poly)oxyalkyléné dont le motif oxyalkyléné est en C₂-C₃, ni de groupement (poly)glycérolé.

Autrement dit, la ou les huiles non volatiles siliconées ne sont pas des huiles non volatiles siliconées aminées car elles sont dépourvues d'atome d'azote.

De préférence, l'huile non volatile siliconée est dépourvue de groupement -Si-H.

Elle ne comprend également pas, de préférence, de groupement alkyle en C₈-C₂₂ quand l'huile non volatile siliconée ne comprend pas de groupement phényle.

Par « *huile non volatile* », on entend une huile dont la pression de vapeur à 25°C est non nulle et inférieure à 2,66 Pa, plus particulièrement inférieure à 0,13 Pa.

De préférence, l'huile non volatile siliconée est non ionique.

Selon l'invention, « *non ionique* » signifie que le composé ne comprend pas de groupement ionique quel que soit le pH de la composition.

Parmi les huiles siliconées non volatiles utilisables dans la présente invention, on peut citer par exemple les huiles siliconées non volatiles non phénylées et les huiles siliconées non volatiles phénylées, possédant ou non un fragment diméthicone, ainsi que leurs mélanges.

L'huile siliconée peut être mise en œuvre dans la composition selon l'invention, telle quelle, ou sous une forme solubilisée dans au moins une huile, volatile ou non volatile, ou encore sous la forme d'une émulsion.

Huiles siliconées non volatiles non phénylées

L'expression « *huile siliconée non phénylée* » désigne une huile siliconée ne comportant pas de substituants phényle.

Des exemples représentatifs de ces huiles siliconées non phénylées non volatiles qui peuvent être mentionnés, comprennent des polydiméthylsiloxanes ; des vinyldiméthicones et des copolymères avec la diméthicone.

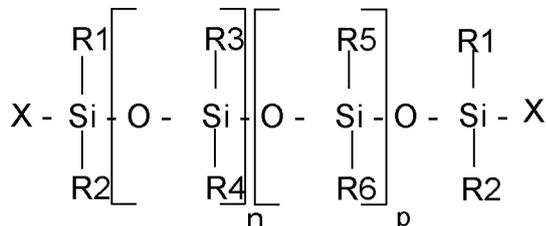
Par ailleurs, le terme « *diméthicone* » (nom INCI) correspond à un polydiméthylsiloxane (nom chimique).

En particulier, ces huiles peuvent être choisies parmi les huiles non volatiles suivantes :

- des polydiméthylsiloxanes (PDMS),
- des polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes fonctionnels tels que des groupes hydroxyle,
- des copolymères divinylméthicone/diméthicone

- leurs mélanges.

L'huile siliconée non volatile non phénylée peut être choisie en particulier parmi des silicones de formule (I) :



5

(I)

dans laquelle :

- R₁, R₂, R₅ et R₆ sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone,
- R₃ et R₄ sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone ou un radical hydroxyle,
- X est un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydroxyle,
- n et p sont des entiers choisis de manière à avoir un composé fluide, en particulier dont la viscosité à 25°C est comprise entre 8 centistokes (cSt) (8 x 10⁻⁶ m²/s) et 800 000 cSt, avantageusement inférieure à 600 000 cSt.

15 En tant qu'huiles siliconées non phénylées non volatiles convenables à la réalisation de l'invention, il peut être mentionné celles pour lesquelles :

- les substituants R₁ à R₆ et X représentent un groupe méthyle, et p et n sont tels que la viscosité soit de 500 000 cSt, par exemple le produit commercialisé sous le nom Silsoft SE30 par l'entreprise Momentive Performances Materials, le produit commercialisé sous le nom AK 20 500000 par l'entreprise Wacker, le produit commercialisé sous le nom Mirasil DM 500 000 par l'entreprise Bluestar, et le produit commercialisé sous le nom Dow Corning 200 Fluid 500 000 cSt par l'entreprise Dow Corning,

- les substituants R₁ à R₆ et X représentent un groupe méthyle, et p et n sont tels que la viscosité soit de 60 000 cSt, par exemple le produit commercialisé sous le nom Dow Corning 25 200 Fluid 60000 CS par l'entreprise Dow Corning, et le produit commercialisé sous le nom Belsil DM 60 000 par l'entreprise Wacker,

- les substituants R₁ à R₆ et X représentent un groupe méthyle, et p et n sont tels que la viscosité soit de 100 cSt, soit de 350 cSt, par exemple les produits commercialisés respectivement sous les noms Belsil DM100, Dow Corning 200 Fluid 350 CS, par l'entreprise 30 Dow Corning, et

- les substituants R₁ à R₆ représentent un groupe méthyle, le groupe X représente un groupe hydroxyle, et n et p sont tels que la viscosité soit de 700 cSt, par exemple le produit commercialisé sous le nom Baysilone Fluid T0.7 par l'entreprise Momentive Performances Materials.

Peuvent également convenir les diméthiconols comme les produits Xiameter PMX-1503 (en mélange avec une diméthicone), Xiameter PMX-1502 (mélange avec C11-33 isoparaffine, isoheptadécane, diméthicone) de Dow Corning.

5 L'huile siliconée peut être mise en œuvre telle quelle, ou sous une forme solubilisée dans au moins une huile, volatile ou non volatile, ou encore sous la forme d'une émulsion.

A titre d'exemples d'émulsions d'huile non volatile siliconée, on peut citer les produits Xiameter MEM-1352 Emulsion (diméthicone, laureth-23, C12-15 pareth-3), Xiameter MEM 1491 Emulsion (diméthicone, laureth-23, C12-15 pareth-3), Xiameter MEM-1691 Emulsion (diméthicone, C12-13 pareth-4 et C12-13 pareth-23 et acide salicylique), Xiameter MEM 1652 Emulsion (diméthicone, C12-13 pareth-23 ; C12-C15 pareth 3, acide salicylique), Xiameter MEM 1664 Emulsion (diméthicone, laureth-4, laureth-23), Xiameter MEM-2664 Emulsion (diméthicone, laureth-23, laureth-4), Xiameter MEM-1784 Emulsion ou Dow Corning CE2060 (diméthicone, cocamidopropylbétaine, C12-15 pareth-3, guar hydroxypropyltrimonium chloride), Xiameter MEM-1785 Emulsion, Xiameter MEM—1784 Emulsion ou Xiameter MEM—1788 Emulsion (diméthiconol, TEA dodécylbenzenesulfonate), Belsil DM 3560 VP (diméthiconol, sodium dodécylbenzenesulfonate, tridécéth-10), Dow Corning HMW 2220 non ionic emulsion (divinyl diméthicone/diméthicone copolymère, C12-13 pareth-3, C12-13 pareth-23), commercialisés par Dow Corning ; KM-862T (non ionique) de Shin Etsu.

20

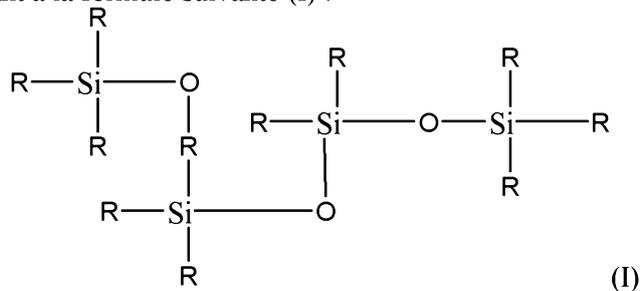
Huiles siliconées phénylées non volatiles

L'expression « huile siliconée phénylée » désigne une huile siliconée ayant au moins un substituant phényle.

Ces huiles siliconées phénylées non volatiles peuvent être choisies parmi celles possédant en outre au moins un fragment diméthicone, ou parmi celles n'en possédant pas. A noter que les termes « fragment diméthicone » désignent un groupement siloxane divalent dont l'atome de silicium porte deux radicaux méthyle, ce groupement ne se trouvant pas aux extrémités de la molécule. On peut le représenter par la formule suivante : $-(Si(CH_3)_2-O)-$.

L'huile siliconée phénylée non volatile peut ainsi être choisie parmi :

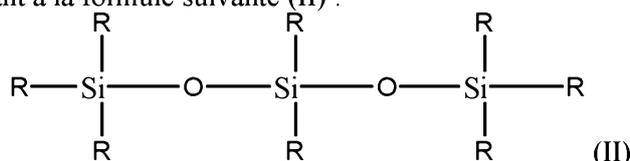
30 - les huiles siliconées phénylées possédant ou non un fragment diméthicone correspondant à la formule suivante (I) :



dans laquelle les groupes R, monovalent ou divalent, représentent, indépendamment les uns des autres, un méthyle, méthylène, phényle ou phénylène, à condition qu'au moins un groupe R représente un phényle.

De préférence, dans cette formule, l'huile siliconée phénylée comprend au moins trois groupes phényle, par exemple au moins quatre, au moins cinq ou au moins six.

- les huiles siliconées phénylées possédant ou non un fragment diméthicone correspondant à la formule suivante (II) :



dans laquelle les groupes R représentent, indépendamment les uns des autres, un méthyle ou un phényle, à condition qu'au moins un groupe R représente un phényle.

De préférence, dans cette formule, le composé de formule (II) comprend au moins trois groupes phényle, par exemple au moins quatre ou au moins cinq.

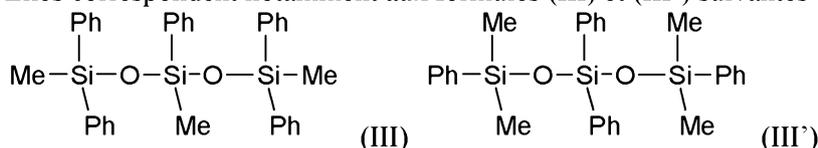
Des mélanges de composés différents de formule (II) précédemment décrits peuvent être utilisés.

Des exemples qui peuvent être mentionnés comprennent des mélanges de triphényl-, tétraphényl- ou pentaphényl-organopolysiloxanes.

Parmi les composés de formule (II), on peut citer plus particulièrement les huiles siliconées phénylées ne possédant pas de fragment diméthicone correspondant à la formule (II) dans laquelle au moins 4 ou au moins 5 radicaux R représentent un radical phényle les radicaux restant représentant des méthyles.

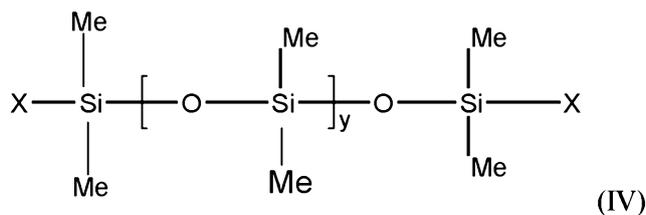
De telles huiles siliconées phénylées non volatiles sont de préférence le triméthylpentaphényl-trisiloxane, ou le tétraméthyl-tétraphényl-trisiloxane. Elles sont en particulier commercialisées par Dow Corning sous la référence PH-1555 HRI ou Dow Corning 555 Cosmetic Fluid (nom chimique : 1,3,5-triméthyl-1,1,3,5,5-pentaphényl-trisiloxane ; nom INCI : triméthyl-pentaphényl-trisiloxane), ou le tétraméthyl-tétraphényl-trisiloxane commercialisé sous la référence Dow Corning 554 Cosmetic Fluid par Dow Corning peut également être utilisé.

Elles correspondent notamment aux formules (III) et (III') suivantes :



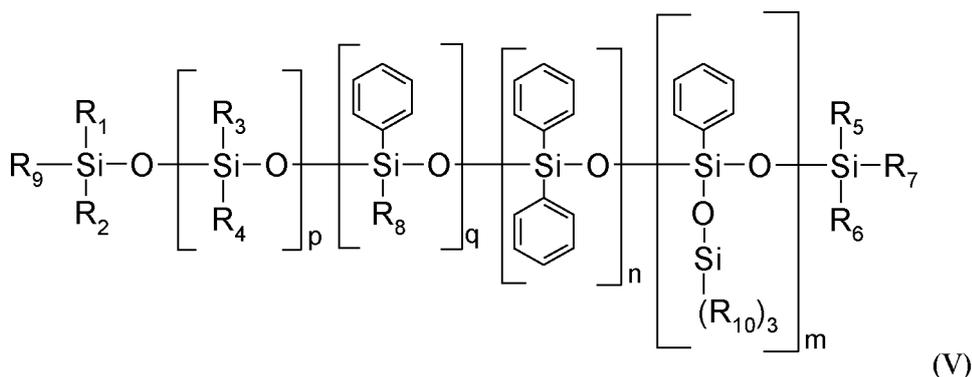
dans lesquelles Me représente méthyle, Ph représente phényle.

- les huiles siliconées phénylées possédant au moins un fragment diméthicone correspondant à la formule suivante (IV) :



dans laquelle Me représente méthyle, y est entre 1 et 1 000 et X représente -CH₂-CH(CH₃)(Ph).

5 - les huiles siliconées phénylées possédant ou non un fragment diméthicone, correspondant à la formule (V) ci-dessous, et des mélanges de celles-ci :



dans laquelle :

- R₁ à R₁₀, indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés en C₁-C₃₀ saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés,

10 - m, n, p et q sont, indépendamment les uns des autres, des entiers compris entre 0 et 1000, de préférence 900, à condition que la somme m+n+q soit différente de 0 et que l'huile siliconée soit non volatile.

De préférence, la somme m+n+q est comprise entre 1 et 100. Avantagusement, la somme m+n+p+q est comprise entre 1 et 1000, plus particulièrement entre 1 et 900 et de
15 préférence entre 1 et 800.

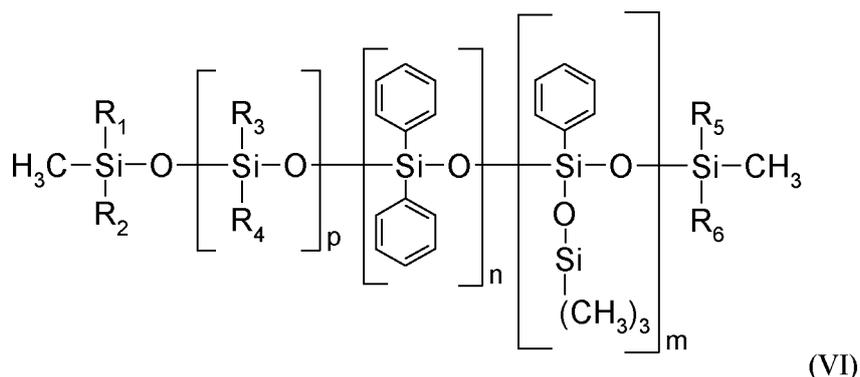
De préférence, q est égal à 0.

Plus particulièrement, R₁ à R₁₀, indépendamment les uns des autres, représentent un radical hydrocarboné en C₁-C₃₀, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, de préférence saturé, et en particulier un radical hydrocarboné, de préférence saturé, en C₁-C₂₀, en particulier en C₁-C₁₈, ou un
20 radical aryle en C₆-C₁₄ et en particulier en C₁₀-C₁₃, monocyclique ou polycyclique, ou un radical aralkyle de préférence dont la partie alkyle est en C₁-C₃.

De préférence, R₁ à R₁₀ peuvent chacun représenter un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle, ou en variante un radical phényle, tolyle, benzyle ou phénéthyle. R₁ à R₁₀ peuvent en particulier être identiques, et en outre peuvent être
25 radical méthyle.

Comme modes de réalisation particuliers de la formule (V), on peut citer :

o les huiles siliconées phénylées possédant ou non au moins un fragment diméthicone correspondant à la formule (VI) ci-dessous, et des mélanges de celles-ci :



dans laquelle :

▪ R₁ à R₆, indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés en C₁-C₃₀ saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, un radical aryle, de préférence en C₆-C₁₄, ou un radical aralkyle dont la partie alkyle est en C₁-C₃.

▪ m, n et p sont, indépendamment les uns des autres, des entiers compris entre 0 et 1000, de préférence entre 0 et 100, à condition que la somme n+m soit comprise entre 1 et 1000, de préférence entre 1 et 100.

De préférence, R₁ à R₆, indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, en C₁-C₂₀, en particulier en C₁-C₁₈, ou un radical aryle en C₆-C₁₄ monocyclique (de préférence en C₆) ou polycyclique et en particulier en C₁₀-C₁₃, ou un radical aralkyle (de préférence la partie aryle est en C₆ ; la partie alkyle est en C₁-C₃).

De préférence, R₁ à R₆ peuvent chacun représenter un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle, ou en variante un radical phényle, tolyle, benzyle ou phénéthyle.

R₁ à R₆ peuvent en particulier être identiques, et en outre peuvent être un radical méthyle. De préférence, m = 1 ou 2 ou 3, et/ou n = 0 et/ou p = 0 ou 1 peut être appliqué, dans la formule (VI).

Selon un mode de réalisation particulier, l'huile siliconée phénylée non volatile est choisie parmi les huiles siliconées phénylées possédant au moins un fragment diméthicone.

De préférence, de telles huiles correspondent à des composés de formule (VI) dans laquelle :

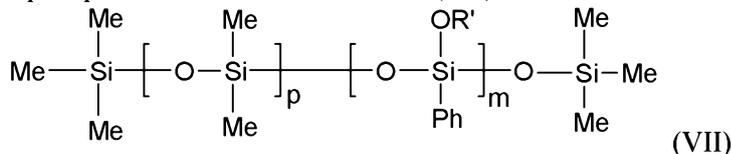
▪ m=0 et n et p sont indépendamment l'un de l'autre, des entiers compris entre 1 et 100.

De préférence R₁ à R₆ sont des radicaux méthyle.

Selon ce mode de réalisation, l'huile siliconée est de préférence choisie parmi une diphenyldiméthicone telle que KF-54 de Shin Etsu (400 cSt), KF54HV de Shin Etsu (5000 cSt), KF-50-300CS de Shin Etsu (300 cSt), KF-53 de Shin Etsu (175cSt), KF-50-100CS de Shin Etsu (100 cSt).

▪ p est compris entre 1 et 1000, la somme n+m est comprise entre 1 et 1000, et n=0.

Ces huiles siliconées phénylées possédant ou non au moins un fragment diméthicone correspondent plus particulièrement à la formule (VII) ci-dessous :



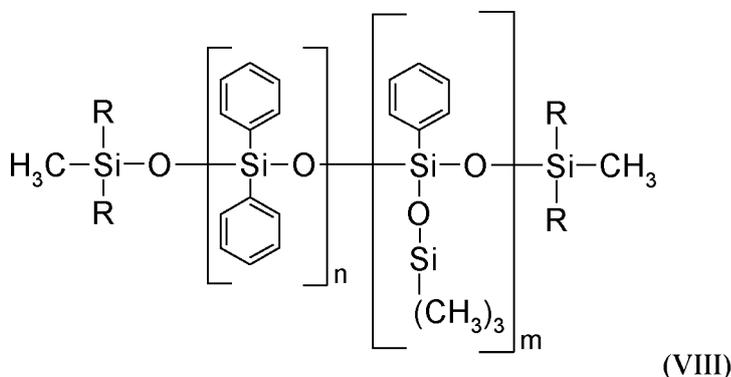
dans laquelle Me est méthyle et Ph est phényle, OR' représente un groupe
5 -OSiMe₃ et p vaut 0 ou est compris entre 1 et 1000, et m est compris entre 1 et 1000. En particulier, m et p sont tels que le composé (VII) soit une huile non volatile.

Selon un premier mode de réalisation de silicone phénylée non volatile possédant au moins un fragment diméthicone, p est compris entre 1 et 1000. m est plus particulièrement tel que la
10 composé (VII) soit une huile non volatile. Il peut être utilisé, par exemple, la triméthylsiloxypényldiméthicone, commercialisée en particulier sous les références Belsil PDM 1000, Belsil PDM 20, par l'entreprise Wacker.

Selon un deuxième mode de réalisation de silicone phénylée non volatile ne possédant pas de fragment diméthicone, p est égal à 0. m est compris entre 1 et 1000, et en particulier, est tel que
le composé (VII) soit une huile non volatile.

15 Il peut être utilisé, par exemple, la phenyltriméthicone, commercialisée en particulier sous la référence Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid (DC556).

○ les huiles siliconées phénylées non volatiles ne possédant pas de fragment diméthicone correspondant à la formule (VIII) ci-dessous, et des mélanges de ceux-ci :



20 dans laquelle :

- R, indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés en C₁-C₃₀ saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, de préférence R est un radical alkyle en C₁-C₃₀, un radical aryle, de préférence en C₆-C₁₄, ou un radical aralkyle dont la partie alkyle est en C₁-C₃.

25 - m et n sont, indépendamment l'un de l'autre, des entiers compris entre 0 et 100, à condition que la somme n+m soit comprise entre 1 et 100.

De préférence, R, indépendamment les uns des autres, représentent un radical hydrocarboné en C₁-C₃₀, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, de préférence saturé, et en particulier un radical hydrocarboné, de préférence saturé, en C₁-C₂₀, en particulier en C₁-C₁₈ et plus particulièrement en

C₄-C₁₀, un radical aryle en C₆-C₁₄ monocyclique ou polycyclique et en particulier en C₁₀-C₁₃, ou un radical aralkyle de préférence la partie aryle est en C₆ et la partie alkyle est en C₁-C₃.

De préférence, les R peuvent chacun représenter un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle, ou en variante un radical phényle, tolyle, benzyle ou phénéthyle.

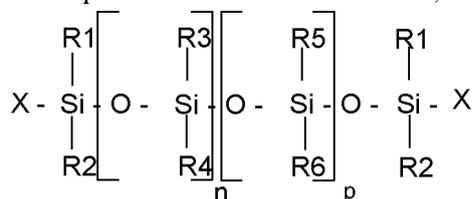
Les R peuvent en particulier être identiques, et en outre peuvent être un radical méthyle.

Selon un mode de réalisation préféré, n est un entier compris entre 0 et 100 et m est un entier compris entre 1 et 100, à condition que la somme n+m soit comprise entre 1 et 100, dans la formule (VIII). De préférence R est un radical méthyle.

Selon un mode de réalisation, une huile siliconée phénylée de formule (VIII) ayant une viscosité à 25 °C comprise entre 5 et 1500 mm²/s (c'est-à-dire, de 5 à 1500 cSt), et de préférence ayant une viscosité comprise entre 5 et 1000 mm²/s (c'est-à-dire 5 à 1000 cSt) peut être utilisée.

Selon ce mode de réalisation, l'huile siliconée phénylée non volatile est de préférence choisie parmi des phényltriméthicones (lorsque n=0, m plus particulièrement compris entre 1 et 3) telles que Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid de Dow Corning (20 cSt), ou encore parmi l'huile diphenylsiloxylphényltriméthicone (lorsque m et n sont compris entre 1 et 100) telle que KF56 A de Shin Etsu, l'huile Silbione 70663V30 de Rhône-Poulenc (28 cSt). Les valeurs entre parenthèses représentent les viscosités à 25°C.

- les huiles siliconées phénylées possédant ou non au moins un fragment diméthicone correspondant à la formule suivante, et des mélanges de celles-ci :



(IX)

dans laquelle :

R₁, R₂, R₅ et R₆ sont, identiques ou non, un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone,

R₃ et R₄ sont, identiques ou non, un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical aryle (de préférence en C₆-C₁₄), à condition qu'au moins l'un de R₃ et R₄ soit un radical phényle,

X est un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydroxyle ou un radical vinyle,

n et p étant un entier supérieur ou égal à 1, choisi de manière à conférer à l'huile une masse moléculaire moyenne en poids de préférence inférieure à 150 000 g/mole et plus préférablement inférieure à 100 000 g/mole.

- et un mélange de celles-ci.

Plus particulièrement, la composition comprend au moins une huile non volatile siliconée choisie parmi les polydiméthylsiloxanes ; les huiles non volatiles siliconées phénylées de préférence possédant un fragment diméthicone, ainsi que leurs mélanges.

De préférence, la composition comprend à titre d'huile(s) siliconée(s) non volatile(s), les polydiméthylsiloxanes, les silicones phénylées de formule (V), ainsi que leurs mélanges.

De préférence la ou les huiles non volatiles siliconées phénylées possédant un fragment diméthicone sont choisies parmi les triméthylsiloxyphényldiméthicone, les diphenyldiméthicone, ainsi que leurs mélanges.

Bien évidemment, la composition selon l'invention peut également comprendre, en plus des huiles siliconées phénylées non volatiles précitées, des huiles non volatiles siliconées phénylées ne possédant pas de fragment diméthicone, comme les phenyltriméthicones, les triméthyl pentaphenyl trisiloxane, les tétraméthyl tétraphenyl trisiloxane, seules ou en mélanges.

De manière avantageuse, si la composition en contient, la teneur en huiles(s) non volatile(s) siliconée(s) est plus particulièrement comprise entre 2 et 35 % en poids, de préférence entre 4 et 30 % en poids, par rapport au poids de la composition.

De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins une huile non volatile siliconée.

20 **HUILES HYDROCARBONÉES NON VOLATILES**

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins une huile hydrocarbonée non volatile, polaire ou apolaire.

Le terme « huile » désigne un composé qui est liquide à 25°C et pression atmosphérique (1.013.10⁵ Pa)

Par « *huile hydrocarbonée* », on désigne un composé liquide à 25°C et pression atmosphérique (1.013.10⁵ Pa), non aqueux, non miscible à l'eau, formé essentiellement, voire constitué, 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. Une huile hydrocarbonée est donc distincte d'une huile siliconée ou d'une huile fluorée.

L'huile hydrocarbonée peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

Par « non miscible », on entend plus particulièrement que le mélange de la même quantité d'eau et d'huile, après agitation, ne conduit pas à une solution stable ne comprenant qu'une seule phase, dans les conditions de température et de pression précitées. L'observation est faite à l'œil ou au moyen d'un microscope à contraste de phase si nécessaire, sur 100g de mélange obtenu après une agitation Rayneri suffisante pour faire apparaître un vortex au sein du mélange (à titre indicatif 200 à 1000 tr/min) ; le mélange résultant étant laissé au repos, dans un flacon fermé, pendant 24 heures à température ambiante avant observation.

Huiles non volatiles hydrocarbonées polaires

En particulier, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles polaires, sont choisies parmi les alcools en C₁₀-C₂₆; les monoesters, les diesters, les triesters, optionnellement hydroxylés, d'un acide mono ou polycarboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈. ; les esters d'un polyol en C₂-C₈ et d'un ou plusieurs acides carboxyliques en C₂-C₈ ; les huiles ester ayant au moins 17 atomes de carbone, en particulier ayant entre 17 et 70 atomes de carbone ; les huiles hydrocarbonées végétales ; les esters de sucrose ; les copolymères vinylpyrrolidone/1-héxadécène ; les huiles comprenant au moins une fonction carbonate ; leurs mélanges.

En ce qui concerne les huiles esters ayant au moins 17 atomes de carbone, on peut citer les mono-, di- ou tri- esters.

Les huiles esters peuvent être hydroxylées ou non.

Plus particulièrement ces huiles sont choisies parmi :

- les alcools en C₁₀-C₂₆, de préférence les monoalcools ;

Plus particulièrement, les alcools en C₁₀-C₂₆ sont saturés ou non, ramifiés ou non, et comprennent de 10 à 26 atomes de carbone.

Avantageusement, les alcools en C₁₀-C₂₆ sont des alcools gras, de préférence ramifiés lorsqu'ils comprennent au moins 16 atomes de carbone.

A titre d'exemples d'alcools gras pouvant être utilisés selon l'invention, on peut citer les alcools gras linéaires ou ramifiés, d'origine synthétique, ou encore naturelle comme par exemple les alcools provenant de matières végétales (coprah, palmiste, palme...) ou animales (suif...).

On peut également utiliser d'autres alcools à longue chaîne comme par exemple les éther-alcools ou bien encore les alcools dits de Guerbet.

Enfin, on peut également utiliser certaines coupes plus ou moins longues d'alcools d'origine naturelle, comme par exemple coco (C₁₂ à C₁₆) ou suif (C₁₆ à C₁₈).

De préférence, l'alcool gras comprend de 10 à 24 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone.

A titre d'exemples particuliers d'alcools gras utilisables à titre préféré, on peut notamment citer l'alcool laurique, isostéarylique, oléique, le 2-butyloctanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool 2-hexyldécylque, l'alcool isocétylique, l'octyldodécanol et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'alcool est choisi parmi l'octyldodécanol.

- les monoesters, les diesters, les triesters, optionnellement hydroxylés, d'un acide mono ou polycarboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈.

En particulier :

* les monoesters d'un acide carboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈, optionnellement hydroxylés,

* les diester d'un diacide carboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈, optionnellement hydroxylés ; tels que le diisopropyl adipate, le diéthyl-2 hexyl adipate, le dibutyl adipate, ou le diisostéaryle adipate, le succinate de 2-diéthyl-hexyle,

* les triesters d'un triacide carboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈, optionnellement hydroxylés, tels que les esters d'acide citrique, tels que le trioctyle citrate, triéthylcitrate, l'acétyltributyl citrate, le tributyl citrate.

- les esters d'un polyol en C₂-C₈ et d'un ou plusieurs acides carboxyliques en C₂-C₈, tels que les diesters de glycol et de monoacides, tels que le diheptanoate de néopentylglycol, ou les triesters de glycol et de monoacides tel que la triacétine.

A titre d'huile non volatile hydrocarbonée polaire convenable, on peut également citer :

* Les monoesters comprenant au moins 17 atomes de carbone, en particulier comprenant entre 18 et 40 atomes de carbone au total, en particulier les monoesters, de formule R₁COOR₂ dans laquelle R₁ représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié ou aromatique comportant de 4 à 40 atomes de carbone, saturé ou non, et R₂ représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 4 à 40 atomes de carbone à condition que R₁ + R₂ soit ≥ 18, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C₁₂ à C₁₅, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, le néopentanoate d'octyldodécyle, le stéarate d'octyl-2 dodécyle, l'érucate d'octyl-2 dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le benzoate d'octyl-2 dodécyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyldodécyle.

De préférence, il s'agit des esters de formule R₁COOR₂ dans laquelle R₁ représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 4 à 40 atomes de carbone et R₂ représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 4 à 40 atomes de carbone, R₁ et R₂ étant tels que R₁ + R₂ soit ≥ 17.

Encore plus particulièrement, l'ester comprend entre 17 et 40 atomes de carbone au total.

A titre de monoesters préférés, on peut citer l'isononanoate d'isononyle, l'érucate d'oleyle et/ou le néopentanoate d'octyl-2-dodécyle ;

* Les monoesters d'acide gras comprenant au moins 17 atomes de carbone, et en particulier ayant de 18 à 22 atomes de carbone, et de diols. Notamment, il peut s'agir d'esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique, et de diols, comme le monoisostéarate de propylène glycol.

* Les diesters comprenant au moins 17 atomes de carbone, notamment comprenant entre 17 et 60 atomes de carbone au total, en particulier entre 17 et 50 atomes de carbone au total, linéaires ou ramifiés, saturés, insaturés ou aromatiques, éventuellement hydroxylés. On peut ainsi utiliser plus particulièrement les diesters de diacide carboxylique, éventuellement hydroxylés, et de

monoalcools saturés ou insaturés, tel que de préférence le diisostéaryle malate. On peut également mettre en oeuvre des diesters de glycol notamment en C₂-C₅, de glycérol ou de diglycérol et de monoacides carboxyliques, linéaires ou ramifiés, saturés, insaturés ou aromatiques, tels que le dicaprate de néopentylglycol, le dioctanoate de propylène glycol, le dibenzoate de propylène glycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol, ou le polyglycérile-2 diisostéarate (notamment tel que le composé vendu sous la référence commerciale DERMOL DGDIS par la société Alzo).

* Les monoesters et les diesters hydroxylés comprenant au moins 18 atomes de carbone, de préférence ayant un nombre de carbone allant de 18 à 70, comme le polyglycéril-3 diisostéarate, le lactate d'isostéaryle, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le malate de diisostéaryle, le stéarate de glycérine.

* Les triesters comprenant au moins 35 atomes de carbone, notamment comprenant entre 35 et 70 atomes de carbone au total, en particulier tel que les triesters de triacide carboxylique, tels que le triisostéaryle citrate, ou le tridécyl trimellitate, ou les triesters de glycol et de monoacides carboxyliques tel que le triisostéarate de polyglycérol-2.

* Les tétraesters comprenant au moins 35 atomes de carbone, notamment ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70, tel que les tétraesters de pentaérythritol ou de polyglycérol et d'un monoacide carboxylique, par exemple tels que le tétrapélargonate de pentaérythrityle, le pentaérythrityle de tétraisostéarate, le tétraisononanoate de pentaérythrityle, le tri décyl-2 tétradécanoate de glycérile, le tétraisostéarate de polyglycérile-2 ou encore le tétra décyl-2 tétradécanoate de pentaérythrityle.

* 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/butanediol copolymer), ou encore les copolymères de polyols et de dimères diacides, et leurs esters, tels que le Hailucent ISDA.

* 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, en particulier pouvant être obtenus à partir d'un dimère diacide carboxylique dérivé en particulier de la dimérisation d'un acide gras insaturé notamment en C₈ à C₃₄, notamment en C₁₂ à C₂₂, en particulier en C₁₆ à C₂₀, et plus particulièrement en C₁₈, tels que les esters de diacides dilinoléiques et de dimères diols dilinoléiques, par exemple tels que ceux commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL sous la dénomination commerciale LUSPLAN DD-DA5[®] et DD-DA7[®].

* Les polyesters résultant de l'estérification d'au moins un triglycéride d'acide(s) carboxylique(s) hydroxylé(s) par un acide monocarboxylique aliphatique et par un acide dicarboxylique aliphatique, éventuellement insaturé comme l'huile de ricin d'acide succinique et d'acide isostéarique commercialisée sous la référence Zénigloss par Zénitech.

* Les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides d'acides gras (liquides à température ambiante), notamment d'acides gras ayant de 7 à 40 atomes de carbone, tels que les

triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou l'huile de jojoba, en particulier, on peut citer les triglycérides saturés tels que le caprylic/capric triglycéride et leurs mélanges, par exemple tel que celui commercialisé sous la référence Myritol 318 de Cognis, le triheptanoate de glycéryle, le trioctanoate de glycérine, les triglycérides d'acide en C₁₈₋₃₆ tels que ceux commercialisés sous la référence DUB TGI 24 commercialisé par Stéarineries Dubois), et les triglycérides insaturés tels que l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de ximénia, l'huile de pracaxi.

* Les esters de sucrose, de préférence choisis parmi les esters hydrocarbonés de saccharose et d'acide carboxylique en C₂-C₆, en particulier ceux choisis parmi les mélanges d'esters d'acide acétique et d'acide isobutyrique avec du saccharose, de préférence le saccharose di-acétate-hexa- (2-méthyl-propanoate), notamment le composé dont le nom INCI est Sucrose Acetate Isobutyrate (notamment commercialisé sous la référence Sustane Saib Food Grade Kosher par la société Eastman Chemicals) et les composés de nom INCI Sucrose Polyosoyate commercialisé sous la référence Crodaderm S par la société Croda, Sucrose Polybéhénate commercialisé sous la référence Crodaderm B par la société Croda, Sucrose Polycottonseedate commercialisé sous la référence Crodaderm C par la société Croda ; et leurs mélanges.

- les copolymères vinylpyrrolidone/1-héxadécène, comme par exemple celui vendu sous la dénomination ANTARON V-216 (également appelé Ganex V216) par la société ISP.

- 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 leurs mélanges.

Conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention, si la composition comprend au moins une huile hydrocarbonée polaire choisie parmi les alcools en C₁₀-C₂₆, de préférence les monoalcools; les monoesters, les diesters, les triesters, optionnellement hydroxylés, d'un acide mono ou polycarboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈, optionnellement hydroxylés ; les esters d'un polyol en C₂-C₈ et d'un ou plusieurs acides carboxyliques en C₂-C₈; seuls ou en mélanges, alors leur teneur est de préférence inférieure à 10 % en poids, par rapport au poids de la composition. Plus particulièrement, leur teneur est inférieure à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement inférieure à 2 % en poids, par rapport au poids de la composition.

Conformément à un mode de réalisation encore plus préféré de l'invention, la composition selon l'invention ne comprend pas ce type d'huile hydrocarbonée polaire.

Huiles hydrocarbonées non volatiles apolaires

La ou les huiles hydrocarbonées apolaires non volatiles sont plus particulièrement choisies parmi les composés ne comprenant que des atomes de carbone et d'hydrogène (hydrocarbures).

Lesdites huiles, linéaires ou ramifiées, peuvent être d'origine minérale ou synthétique tels que par exemple :

- l'huile de paraffine ou ses dérivés,
- le squalane,
- 5 - l'isoeicosane,
- l'huile de naphthalène,
- les polybutènes, hydrogénés ou non, tels que par exemple L'INDOPOL H-100, L'INDOPOL H-300, L'INDOPOL H-1500 commercialisés ou fabriqués par la société AMOCO,
- les polyisobutènes, les polyisobutènes hydrogénés tels que par exemple les Parléam®
- 10 commercialisés par la société NIPPON OIL FATS, le PANALANE H-300 E commercialisé par la société AMOCO, le VISEAL 20000 commercialisé par la société SYNTEAL, le REWOPAL PIB 1000 commercialisé par la société WITCO, ou encore le PARLEAM LITE commercialisé par NOF Corporation,
- les copolymères décène/butène, les copolymères polybutène/polyisobutène notamment
- 15 l'Indopol L-14,
- les polydécènes et les polydécènes hydrogénés tels que par exemple le PURESYN 10, le PURESYN 150 ou encore le PURESYN 6 commercialisé par EXXONMOBIL CHEMICAL),
- et leurs mélanges.

20 Si la composition comprend au moins une huile non volatile hydrocarbonée, polaire ou apolaire, la teneur en de telles huiles est avantageusement comprise entre 2 et 35 % en poids, de préférence de 8 à 30 % en poids, par rapport au poids de la composition.

Conformément à un mode de réalisation plus particulier de l'invention, si la composition en contient, la teneur en huile(s) non volatile(s) hydrocarbonée(s) est telle que le rapport pondéral

25 huile(s) siliconée(s) non volatile(s) / deuxième huile(s) non volatile(s) hydrocarbonée(s) est supérieur à 1, de préférence supérieur à 2

HUILES VOLATILES

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins une huile

30 volatile, choisie plus particulièrement parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ou siliconées.

Par huile volatile, on entend une huile ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante (25°C), allant en particulier de 2,66 Pa à 40 000 Pa, en particulier allant à 13 000 Pa, et de préférence à 1300 Pa.

Les huiles volatiles hydrocarbonées sont de préférence choisies parmi les huiles

35 hydrocarbonées apolaires et en particulier peuvent être choisies parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges, et notamment :

- les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en C₈-C₁₆, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls,

- les alcanes linéaires, par exemple tels que le n-dodécane (C12) et le n-tétradécane (C14) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane (Cétiol UT), les mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059 de la Société

5 Cognis, et

- leurs mélanges.

L'huile siliconée volatile peut être choisie parmi les huiles siliconées linéaires, ramifiées ou cycliques telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant de 3 à 7 atomes de silicium.

10 A titre d'exemple de telles huiles, on peut citer l'octyltriméthicone, l'hexyltriméthicone, la méthyl triméthicone, la décaméthylcyclopentasiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, la dodécaméthylcyclo-hexasiloxane, la décaméthyltétrasiloxane, les polydiméthylsiloxanes telles que celles commercialisées sous la référence DC 200 (1,5 cSt), DC 200 (5 cSt), DC 200 (3 cSt) par Dow Corning, ou encore KF 96 A de Shin Etsu ; seules ou en mélanges.

15

Si la composition en comprend, la teneur en huile(s) volatile(s) est plus particulièrement telle que le rapport pondéral résine siliconée / huile(s) volatile(s) est supérieur à 1.

Plus particulièrement, si la composition en comprend, la teneur en huile(s) volatile(s) est inférieure à 30 % en poids, par rapport au poids de la composition.

20 De préférence, si la composition en comprend, la teneur en huile(s) volatile(s), hydrocarbonée(s) ou siliconée(s), varie de 0,1 à moins de 30% en poids, plus particulièrement de 0,5 à 20 % en poids, et de préférence de 2 à 20% en poids, par rapport au poids de la composition.

TENSIOACTIFS

25 La composition selon l'invention comprend de manière avantageuse au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs hydrocarbonés, ioniques, en particulier anioniques, ou non ioniques, parmi les tensioactifs siliconés, de préférence non ioniques, ainsi que leurs mélanges.

De préférence, la composition comprend au moins un tensioactif hydrocarboné non ionique. Plus particulièrement, elle comprend au moins un tensioactif hydrocarboné non ionique de HLB supérieure ou égale à 8.

30 Selon cette variante, la composition peut comprendre au moins un tensioactif additionnel choisi parmi les tensioactifs hydrocarbonés non ionique de HLB inférieure à 8, ou parmi les tensioactifs hydrocarbonés anioniques, ainsi que leurs mélanges.

35 La composition peut éventuellement comprendre au moins un tensioactif hydrocarboné non ionique de HLB supérieure ou égale à 8 et au moins un tensioactif siliconé, de préférence non ionique. De telles émulsions peuvent éventuellement comprendre au moins un tensioactif additionnel choisi parmi les tensioactifs hydrocarbonés non ioniques de HLB inférieure à 8 et/ou anioniques.

Plus particulièrement, la teneur en tensioactif(s) varie de 0,1 à 15% en poids, et de préférence allant de 0,5 à 10% en poids, par rapport au poids de la composition.

Il est à noter que les teneurs et la nature des tensioactifs est telle que la composition se présente de préférence sous la forme d'une émulsion huile dans eau.

5

Tensioactifs hydrocarbonés non ioniques

Tensioactif non ioniques hydrocarbonés de HLB élevée

Selon l'invention, la composition peut comprendre au moins un tensioactif hydrocarboné non ionique de valeur de HLB supérieure ou égale à 8 (HLB : hydrophile-lipophile balance ; au sens de GRIFFIN tel que défini dans J. Soc. Cosm. Chem. 1954 (volume 5), pages 249-256), et de préférence supérieur à 8.

Le ou les tensioactifs non ioniques peuvent être choisis notamment parmi les alkyl- et polyalkyl- esters de poly(oxyde d'éthylène), les alkyl- et polyalkyl- éthers de poly(oxyde d'éthylène), les alkyl- et polyalkyl- esters de sorbitan, polyoxyéthylénés ou non, les alkyl- et polyalkyl- éthers de sorbitan, polyoxyéthylénés ou non, les alkyl- et polyalkyl- glycosides ou polyglycosides, en particulier les alkyl- et polyalkyl-glucosides ou polyglucosides, les alkyl- et polyalkyl- esters de sucrose, les alkyl- et polyalkyl- esters de glycérol, polyoxyéthylénés ou non, les alkyl- et polyalkyl- éthers de glycérol, polyoxyéthylénés ou non et leurs mélanges.

1) Comme alkyl- et polyalkyl- esters de poly(oxyde d'éthylène), on utilise de préférence ceux ayant au moins un radical alkyle en C₈-C₃₀, un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène (OE) allant de 2 à 200. On peut par exemple citer (en nom INCI) le PEG-20 stearate, le PEG-40 stearate, le PEG-100 stearate, le PEG-20 laurate, le PEG-8 laurate, le PEG-40 laurate, le PEG-150 distearate, le PEG-7 cocoate, le PEG-9 cococate, le PEG-8 oleate, le PEG-10 oleate, le PEG-40 hydrogenated castor oil.

2) Comme alkyl- et polyalkyl- éthers de poly(oxyde d'éthylène), on utilise de préférence ceux ayant au moins un radical alkyle en C₈-C₃₀, un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène (OE) allant de 3 à 200. On peut par exemple citer le laureth-3, le laureth-4, le laureth-7, le laureth-23, le ceteth-5, le ceteth-7, le ceteth-15, le ceteth-23, l'oleth-5, l'oleth-7, l'oleth-10, l'oleth-12, l'oleth-20, l'oleth-50, le phytostérol 30 OE, le steareth-6, le steareth-20, le steareth-21, le steareth-40, le steareth-100, le beheneth 100, le cetareth-7, le cetareth-10, le cetareth-15, le cetareth-25, le pareth-3, le pareth-23, le C12-15 pareth-3, C12-13 pareth-4, C12-13 pareth-23, le trideceth-4, le trideceth-5, le trideceth-6, le trideceth-7, le trideceth-10, et leurs mélanges.

3) Comme alkyl- et polyalkyl- esters de sorbitan, polyoxyéthylénés ou non, on utilise de préférence ceux ayant un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène (OE) allant de 0 à 100. On peut par exemple citer le laurate de sorbitan, le laurate de sorbitan 40OE, le laurate de sorbitan 20 OE (polysorbate 20), le palmitate de sorbitan 20 OE (polysorbate 40), le stéarate de sorbitan 20 OE (polysorbate 60), l'oléate de sorbitan 20 OE (polysorbate 80), le trioléate de sorbitan 20 OE (polysorbate 85).

4) Comme alkyl- et polyalkyl- éthers de sorbitan, polyoxyéthylénés ou non, on utilise de préférence ceux ayant un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène (OE) allant de 0 à 100.

5) Comme alkyl- et polyalkyl- glucosides ou polyglucosides, on utilise de préférence ceux contenant un groupe alkyle comportant de 6 à 30 atomes de carbone et de préférence de 6 à 18, voire de de 8 à 16 atomes de carbone, et contenant un groupe glucoside comprenant de préférence de 1 à 5, notamment 1, 2 à 3 unités de glucoside. Les alkylpolyglucosides peuvent être choisis par exemple parmi le décylglucoside (Alkyl-C₉/C₁₁-polyglucoside (1.4)) comme le produit commercialisé sous la dénomination Mydol 10[®] par la société Kao Chemicals ou le produit commercialisé sous la dénomination Plantacare 2000 UP[®] par la société Henkel et le produit commercialisé sous la dénomination ORAMIX NS 10[®] par la société SEPPIC ; le caprylyl/capryl glucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination Plantacare KE 3711[®] par la société Cognis ou ORAMIX CG 110[®] par la société SEPPIC ; le laurylglucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination Plantacare 1200 UP[®] par la société Henkel ou Plantaren 1200 N[®] par la société Henkel ; le cocoglucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination Plantacare 818 UP[®] par la société Henkel ; le caprylylglucoside comme le produit commercialisé sous la dénomination Plantacare 810 UP[®] par la société Cognis ; et leurs mélanges.

6) Comme alkyl- et polyalkyl- esters de sucrose, on peut citer par exemple les Crodesta F150, le monolaurate de saccharose commercialisé sous la dénomination Crodesta SL 40, les produits commercialisés par Ryoto Sugar Ester comme par exemple, le palmitate de sucrose commercialisé sous la référence le Ryoto Sugar Ester P1670, le Ryoto Sugar Ester LWA 1695, le Ryoto Sugar Ester 01570. Conviennent également les monooléate, le monomyristate, le monostearate de sucrose.

7) Comme alkyl- et polyalkyl- esters de glycérol, polyoxyéthylénés ou non, on utilise de préférence ceux ayant un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène (OE) allant de 0 à 100 et un nombre de motifs glycérol allant de 1 à 30. On peut par exemple citer l'hexaglycéril monolaurate, le PEG-30 glyceryl stéarate, le polyglyceryl-2 laurate, le polyglyceryl-10 laurate, le polyglyceryl-10 stearate, le polyglyceryl-10 oleate, le PEG-7 glyceryl cocoate, le PEG-20 glyceryl isostearate.

8) Comme alkyl- et polyalkyl- éthers de glycérol, polyoxyéthylénés ou non, on utilise de préférence ceux ayant un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène (OE) allant de 0 à 100 et un nombre de motifs glycérol allant de 1 à 30. A titre d'exemple, on peut citer Nikkol Batyl alcohol 100, Nikkol chimyl alcohol 100.

Tensioactifs hydrocarbonés non ioniques de HLB faible

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un tensioactif additionnel hydrocarboné non ionique, en particulier choisi parmi les tensioactifs présentant une valeur de HLB inférieure à 8.

A titre d'exemple de tels tensioactifs, on peut citer notamment, seuls ou en mélanges :

- 1) les alkyl(C₈-C₃₀)- éthers de poly(oxyde d'éthylène), comme de préférence ceux ayant un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène (OE) allant de 2 à 4. A titre d'exemples, on peut citer notamment le laureth-2 ; le steareth-2, l'oleth-2 ; l'oleth-3 ; le ceteth-2 ; le cetareth-3 ; trideceth-3 ;
- 2) les alkyl(C₈-C₃₀)- et polyalkyl(C₈-C₃₀)- esters d'oxyde d'éthylène, de propylène, de poly(oxyde d'éthylène) ou de poly(oxyde de propylène), comme de préférence ceux ayant un nombre de motifs d'oxyde d'éthylène (OE) allant de 1 à 5, avec par exemple le glycol distearate, le glycol stearate, le PEG-2 oleate ; le PEG-3 oleate ; le PEG-4 dilaurate, le propylène glycol isostearate ; le PEG-2.5 castor oil ; le PEG-3 castor oil.
- 3) les polyesters d'acide gras, de préférence polyhydroxylé, en C₁₂-C₂₀, polyoxyalkylénés, ayant de 4 à 50 moles d'oxyde d'éthylène, ayant des propriétés émulsionnantes eau-dans-huile. En particulier, ces polymères sont des polymères séquencés, de préférence de structure ABA, comportant des séquences poly(ester hydroxylé) et des séquences polyéthylèneglycols. L'acide gras dudit polymère émulsionnant tel que défini ci-dessus présente de préférence de 14 à 18 atomes de carbone. Les esters peuvent notamment être choisis parmi les oléates, les palmitates ou les stéarates. Les séquences polyéthylèneglycols dudit polymère émulsionnant tel que défini ci-dessus comportent de préférence de 20 à 40 moles d'oxyde d'éthylène. Un tensioactif polymère convenant particulièrement à la réalisation des compositions de l'invention est le dipolyhydroxystéarate de polyéthylène glycol à 30 OE vendu sous la dénomination commerciale Arlacel P 135 par la société Croda.
- 4) les alkyl(C₈-C₃₀)- et polyalkyl(C₈-C₃₀)- esters de sorbitan, comme par exemple le sorbitan trioleate, le sorbitan sesquioleate, le sorbitan oleate, le sorbitan palmitate ; le sorbitan stearate, le sorbitan isostearate, les mélanges de sorbitan stearate et de sucrose cocoate (Arlacel 2121 commercialisé par la société Croda), ou encore l'isostéarate de sorbitan et de glycérol ; l'isostéarate de sorbitan en mélange avec l'huile de ricin hydrogéné, de l'acide stéarique et de la cire blanche (Arlacel 986 commercialisé par la société Croda), et leurs mélanges).
- 5) les alkyl(C₈-C₃₀)- et polyalkyl(C₈-C₃₀)- esters de (poly)glycérol, on utilise de préférence ceux ayant un nombre de motifs glycérol allant de 1 à 4. On peut par exemple citer le polyglyceryl 4-isostearate (Isolan GI 34 commercialisé par la société Evonik Goldschmidt) ; le polyglyceryl-2 sesquiosostearate, le polyglyceryl-3 diisostéarate (LAMEFORM TGI commercialisé par la société Cognis), le glyceryl isostearate, le glyceryl stearate, le glyceryl laurate, seuls ou en mélanges.

Tensioactifs hydrocarbonés ioniques

La composition peut éventuellement comprendre un ou plusieurs tensioactifs ioniques, en particulier anioniques, de préférence hydrocarbonés.

Ces derniers peuvent être choisis parmi les sels de métaux alcalins comme notamment le sodium, le potassium, ou encore d'amine ou d'alcanolamine, en particulier en C₂-C₄, primaire ou secondaire, des composés suivants :

Ces composés comprennent en général de 8 à 30 atomes de carbone, en particulier de 8 à 20 atomes de carbone dans leur chaîne hydrocarbonée la plus longue, et sont saturés ou insaturés,

linéaires, ramifiés ou cycliques. Ils peuvent en outre comporter jusqu'à 20 motifs oxyalkylés, de préférence jusqu'à 15 motifs (en particulier oxyéthylés) :

les alkyl éther sulfates,

les sels d'acides gras notamment en C₈-C₂₀, en particulier mono carboxyliques ;

5 les carboxylates tels que les sels de N-acylaminoacides, les alkylglycolcarboxylates, les éther carboxylates, les amido éthercarboxylates ;

les sels d'acides aminés, en particulier, les sarcosinates, les alaninates, les glutamates, les aspartates, les glycines,

10 les sulfonates, comme les alpha oléfines sulfonates, en particulier les sels d'alcanolamine ou de métal alcalin (comme le sodium notamment) de dodécylbenzène sulfonate

les iséthionates, comme les acyliséthionates

les taurates, comme les N-acyl méthyl taurates, en particulier les N acyl méthyltaurates

les sulfosuccinates, comme les alkylsulfosuccinates, notamment les sels de dioctylsulfosuccinate

15 les alkylsulfoacétates,

les phosphates et alkylphosphates,

les polypeptides, obtenus par exemple par condensation d'une chaîne grasse sur les aminoacides de céréale et notamment du blé et de l'avoine.

20 De préférence, quand elle en comprend, la composition comprend au plus 2,5% en poids, plus particulièrement au plus 1,5 % en poids, de préférence au plus 1 % en poids, voire au plus 0,8 % en poids, par rapport au poids de la composition, en sels de métaux alcalins, d'amine ou d'alcanolamine, d'acides gras notamment en C₈-C₂₀.

25 **Tensioactifs siliconés**

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins un tensioactif siliconé, de préférence non ionique.

Le ou les tensioactifs siliconés peuvent être choisis parmi les composés ayant une valeur de HLB supérieure ou égale à 8, ou inférieure à 8.

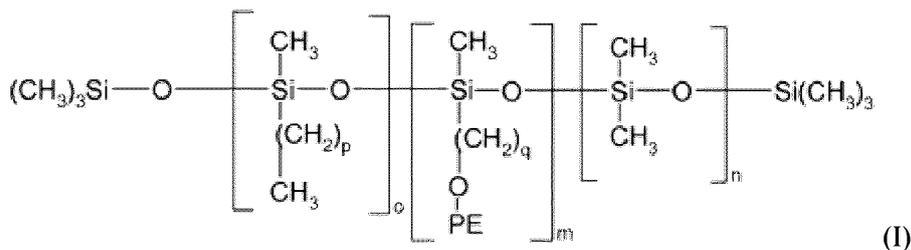
30

Parmi les tensioactifs siliconés non ioniques convenables, on peut citer les alkyl ou alcoxy diméthicones copolyols à chaîne alkyle ou alcoxy pendante ou en bout de squelette silicone ayant par exemple de 6 à 22 atomes de carbone; les diméthicones copolyols, qui sont plus particulièrement des polydiméthyl méthyl siloxanes oxypropylés et/ou oxyéthylés, les polysiloxanes ramifiés (poly)glycérolisés, ainsi que les organopolysiloxanes solides élastomères

35

réticulés comportant au moins un groupement oxyalkylé, et leurs mélanges.

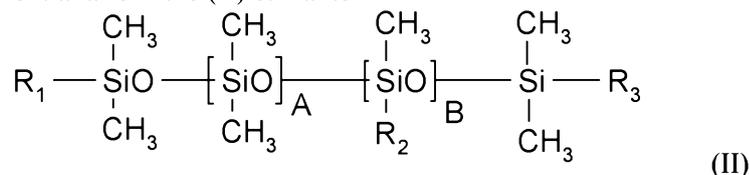
A titre d'exemple d'alkyl ou alcoxy diméthicone copolyols, on peut citer les composés de formule (I) suivante :



dans laquelle:

- PE représente $(\text{-C}_2\text{H}_4\text{O})_x(\text{-C}_3\text{H}_6\text{O})_y\text{-R}$, R étant choisi parmi un atome d'hydrogène et un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, x allant de 0 à 100 et y allant de 0 à 80, x et y n'étant pas simultanément 0 ; de préférence R représente un atome d'hydrogène ;
- 5 - m allant de 1 à 40 ; de préférence de 1 à 10 ;
- n allant de 10 à 200 ; de préférence de 10 à 100 ;
- o allant de 1 à 100 ; de préférence de 1 à 30 ;
- p allant de 5 à 21, plus particulièrement 7 à 21 ;
- 10 - q allant de 0 à 4, de préférence de 1 à 3.

A titre d'exemples de diméthicone copolyols, on peut utiliser ceux correspondant plus particulièrement à la formule (II) suivante :



- 15 dans laquelle :
- R₁, R₂, R₃, indépendamment les uns des autres, représentent un radical alkyle en C₁-C₆ ou un radical $(\text{-CH}_2\text{)}_x$ - $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y$ - $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_z$ - OR₄, au moins un radical R₁, R₂ ou R₃ n'étant pas un radical alkyle ; R₄ étant un hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₃ ou un radical acyle en C₂-C₄ ;
- 20 - A est un nombre entier allant de 0 à 200 ;
- B est un nombre entier allant de 0 à 50 ; à la condition que A et B ne soient pas égaux à zéro en même temps ;
- x est un nombre entier allant de 1 à 6 ;
- y est un nombre entier allant de 1 à 30 ; et
- 25 - z est un nombre entier allant de 0 à 30, de préférence allant de 0 à 20.

Parmi les tensioactifs siliconés particulièrement préférés, on peut citer :

- les diméthicone copolyols tels que par exemple ceux vendus sous les dénominations, KF-6015 (PEG-3 diméthicone), KF-6016 (PEG-9 méthyl ether diméthicone), KF-6017 (PEG-10 diméthicone), KF-6028 (le PEG-9 polydiméthylsiloxéthyl diméthicone), le KF-6050 L (PEG/PPG 18/18 diméthicone dans le cyclopentasiloxane), le X-22-6711D (PEG/PPG 18/18 diméthicone dans la diméthicone), commercialisés par la société Shin-Etsu ; les diméthicone
- 30

copolyols commercialisés sous les dénominations Xiameter OFX-0193 Fluid (PEG-12 diméthicone),;Dow Corning 3225C® (PEG/PPG-18/18 DIMETHICONE dans un mélange de cyclotetrasiloxane et de cyclopentasiloxane), le DC 5225 C Formulation Aid (PEG/PPG-18/18 diméthicone dans le cyclopentasiloxane); ou encore le produit commercialisé sous la
5 dénomination SF 1528 GE (mélange de PEG/PPG-20/15 Diméthicone et de cyclopentasiloxane) par Momentive Performance Materials.

On peut mettre en œuvre le produit Abil Care 85(bis-PEG/PPG-16/16 PEG/PPG-16/16 diméthicone en mélange avec le triglycéride d'acide caprique/caprylique).

On peut aussi utiliser les alkyl-diméthicone copolyols tels que le Lauryl PEG/PPG-18/18
10 Methicone (qui est plus particulièrement un dérivé alcoxylé de Lauryl Methicone contenant en moyenne 18 moles d'oxyde d'éthylène et 18 moles d'oxyde de propylène, vendu sous la dénomination "Dow Corning 5200 Formulation Aid" par la société Dow Corning; le cetyl PEG/PPG-10/1 Diméthicone (qui est plus particulièrement un copolymère de Cetyl Diméthicone et d'un dérivé alcoxylé de diméthicone contenant en moyenne 10 moles d'oxyde d'éthylène et 1 mole
15 d'oxyde propylène) tel que le produit vendu sous la dénomination Abil EM 90 par la société Evonik Goldschmidt ainsi que le mélange de cetyl PEG/PPG-10/1 Diméthicone, d'isostéarate de polyglycérole (4 moles) et de laurate d'hexyle vendu sous la dénomination ABIL WE 09 par la société Evonik Goldschmidt.

On peut de même mettre en œuvre le polyglyceryl-3 disiloxane diméthicone (KF6100 de
20 Shin Etsu).

On peut également mentionner, comme agents tensioactifs d'émulsions, en particulier pour des émulsions eau-dans-huile, les organopolysiloxanes solides élastomères réticulés comportant au moins un groupement oxyalkyléné, tel que ceux obtenus selon le mode opératoire des exemples 3,
4 et 8 du document US-A-5,412,004 et des exemples du document US-A-5,811,487, notamment le
25 produit de l'exemple 3 (exemple de synthèse) du brevet US-A-5,412,004, et tel que celui commercialisé sous les références KSG 21, KSG-210, par la société Shin Etsu.

De façon préférée, comme alkyl C8-C22 diméthicone copolyol, on utilise le cetyl diméthicone copolyol, notamment dont le nom INCI est le CETYL PEG/PPG-10/1
30 DIMETHICONE, comme le produit commercialisé sous la dénomination Abil EM-90 par la société Evonik Goldschmidt. On peut également utiliser un mélange de cetyl diméthicone copolyol avec polyglycéryl-4-isostéarate et hexylaurate, comme le produit commercialisé sous la dénomination Abil WE-09 par la société Evonik Goldschmidt (le nom INCI est polyglyceryl-4-isostéarate (and) hexylaurate (and) cetyl PEG/PPG-10/1 diméthicone).

35 Avantageusement, s'ils sont présents, le ou les tensioactifs siliconés sont choisis parmi les diméthicone copolyols, les alkyl diméthicones copolyols précédemment décrits, seuls ou en mélanges.

Plus particulièrement, le ou les tensioactifs siliconés sont choisis parmi les alkyl C8-C22 diméthicone copolyol comme le cetyl diméthicone copolyol (nom INCI : CETYL PEG/PPG-10/1

DIMETHICONE), les diméthicone copolyols tels que par exemple le PEG dimethicone, les PEG/PPG 18/18 dimethicone (nom INCI), ainsi que leurs mélanges. On peut également utiliser un mélange de cétyle dimethicone copolyol avec polyglycéril-4-isostéarate et hexylaurate, comme le produit commercialisé sous la dénomination Abil WE-09 par la société Evonik Goldschmidt (le nom INCI est polyglyceryl-4-isostéarate (and) hexylaurate (and) cetyl PEG/PPG-10/1 dimethicone).

PHASE AQUEUSE

Comme indiqué précédemment, la composition selon l'invention se présente sous la forme d'une émulsion dans laquelle la phase aqueuse constitue la phase continue de l'émulsion.

Par composition à phase continue aqueuse, on entend plus particulièrement que l'on peut mesurer une valeur de pH pour la composition avec une électrode appropriée (par exemple d'un conductimètre MPC227 de Mettler Toledo).

La composition selon l'invention comprend de préférence au moins 10 % en poids d'eau par rapport au poids de la composition.

Avantageusement, la teneur en eau est comprise entre 10 et 70 % en poids, de préférence entre 15 et 65% en poids, en particulier entre 20 et 60 % en poids, par rapport au poids de la composition.

La composition conforme à l'invention peut comprendre, outre de l'eau, au moins un solvant hydrosoluble.

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

Les solvants hydrosolubles utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent en outre être volatils.

Parmi les solvants hydrosolubles pouvant être utilisés dans les compositions conformes à l'invention, on peut citer notamment les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol et l'isopropanol, les cétones en C₃ et C₄ et les aldéhydes en C₂-C₄.

De préférence, la composition selon l'invention comprend de préférence une teneur totale en mono-alcools comprenant entre 2 et 8 atomes de carbone comprise entre 0 et 15 % en poids (bornes incluses) par rapport au poids de la composition.

De préférence, la composition selon l'invention comprend une teneur totale en mono-alcools comprenant entre 2 et 8 atomes de carbone comprise entre 0 et 10 % en poids (bornes incluses), avantageusement entre 0 et 5 % en poids (bornes incluses), par rapport au poids de la composition.

De préférence, la composition selon l'invention est exempte de mono-alcools comprenant entre 2 et 8 atomes de carbone.

De préférence, ledit/lesdits mono-alcool(s) comprenant entre 2 et 8 atomes de carbone est/sont choisi(s) parmi l'éthanol, le butanol, le méthanol ou l'isopropanol

POLYOL EN C₂-C₈

La composition peut éventuellement comprendre au moins un polyol plus particulièrement choisi parmi les composés en C₂-C₈, de préférence en C₃-C₆, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, comprenant de 2 à 6 groupements hydroxyle.

De préférence le polyol est choisi parmi la glycérine, le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol, le dibutylèneglycol, la diglycérine, et leurs mélanges.

De préférence, si la composition en comprend, la teneur en polyol représente moins de 10 % en poids, plus particulièrement de 0,05 à moins de 10 % en poids, de préférence de 0,1 à moins de 10 % en poids, par rapport au poids de la composition. Selon un mode encore plus avantageux, la teneur en polyol varie de 1 à 6 % en poids, par rapport au poids de la composition.

EPAISSISSANTS HYDROPHILES

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un polymère épaississant hydrophile (appelé aussi polymère épaississant de la phase aqueuse).

Plus particulièrement, ce polymère épaississant peut être choisi parmi :

- les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et leurs esters.

A titre d'exemples, on peut citer en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL F ou VERSICOL K par la société ALLIED COLLOID, UTRAHOLD 8 par la société CIBA-GEIGY, COSMEDIA SP par la société BASF, LECIGEL (mélange de sodium avrylates copolymer/lecithin) par la société Lucas Meyer Cosmetics ; les acides polyacryliques de type SYNTHALEN K, et les sels, notamment de sodium, d'acide polyacrylique (répondant au nom INCI sodium acrylate copolymer) et plus particulièrement un polyacrylate de sodium réticulé (répondant au nom INCI sodium acrylate copolymer (and) caprylic/capric triglyceride) vendu sous la dénomination LUVIGEL EM,

On peut citer également les copolymères acide polyacrylique/acrylates d'alkyle, de préférence les polymères carboxyviniliques modifiés ou non, avec tout particulièrement, les copolymères acrylate/C10-C30-alkylacrylate (nom INCI Acrylates/C10-30 Alkyl acrylate Crosspolymer) tels que les produits commercialisés par la société Lubrizol sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL 1382, CARBOPOL EDT 2020 et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR-2 ; les copolymères d'acide méthacrylique, de méthacrylate de méthyle, de méthylstyrène isocyanate et de PEG-40 behenate (nom INCI polyacrylate-3 (Viscophobe DB 1000 commercialisé par la société Dow),

- les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN par la société HERCULES, le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination DARVAN N°7 par la société VANDERBILT, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques vendus sous la dénomination HYDAGEN F par la société HENKEL,

- les homopolymères et les copolymères à base d'acide acrylamido propane sulfonique, tels que par exemple :

- l'acide polyacrylamidométhyl propane sulfonique neutralisé partiellement à l'ammoniaque et hautement réticulé, par exemple le produit HOSTACERIN AMPS commercialisé notamment par la société CLARIANT,

- les copolymères d'acide acrylamidométhyl propane sulfonique /acrylamide par exemple de type SEPIGEL ou SIMULGEL commercialisés notamment par la société SEPPIC,

- les copolymères d'acide acrylamidométhyl propane sulfonique /méthacrylates d'alkyle polyoxyéthylénés (réticulé ou non) entre autres de type ARISTOFLEX HMS, ARISTOFLEX TAC, commercialisés par la société CLARIANT,

- les copolymères d'acide acrylamidométhyl propane sulfonique et d'hydroxyéthyl acrylate, comme par exemple le copolymère acide acrylamidométhyl propane sulfonique /hydroxyéthyl acrylate tel que notamment celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination SIMULGEL NS par la société SEPPIC, ou bien le copolymère acide acrylamidométhyl propane sulfonique /hydroxyéthyl acrylate tel que notamment celui utilisé dans le produit commercial vendu sous la dénomination SEPINOV EMT 10 commercialisés par la société SEPPIC (nom INCI : HYDROXYETHYL ACRYLATE/SODIUM ACRYLOYLDIMETHYL TAURATE COPOLYMER) ;

- les copolymères d'acide acrylamidométhyl propane sulfonique et de vinylpyrrolidone, comme le produit ARISTOFLEX AVC (Ammonium Acryloyldiméthyltaurate/VP Copolymer, dans l'eau) commercialisé par la société Clariant;

- et leurs mélanges.

Comme autres exemples de polymères gélifiants hydrophiles, on peut citer :

- les polymères de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non- ioniques ;

- les polymères de cellulose, en particulier les hydroxyalkyl(C₁-C₃)cellulose, choisis parmi l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylmethylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'éthylhydroxyéthyl-cellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose;

- les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique;

- les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que : les galactomannanes et leurs dérivés, tels que la gomme de Konjac, la gomme de Gellane, la gomme de Caroube, la gomme de Fenugrec, la gomme de Karaya, la gomme de Tragacathe, la gomme arabique, la gomme d'acacia, la gomme de guar, l'hydroxypropylguar, l'hydroxypropylguar modifié par des

groupements methylcarboxylate de sodium (Jaguar XC97-1, Rhodia), la gomme de xanthane et ses dérivés ;

- les alginates et les carraghénanes;
- les mucopolysaccharides tels que l'acide hyaluronique ;
- 5 - et leurs mélanges.

Selon un mode préféré de réalisation, le polymère épaississant est choisi parmi les copolymères d'acide acrylamidométhyl propane sulfonique, et en particulier parmi les copolymères d'acide acrylamidométhyl propane sulfonique et d'hydroxyéthyl acrylate, ou leurs mélanges.

- 10 De façon préférée, quand la composition en contient, la teneur en polymère épaississant hydrophile est comprise entre 0,01 et 1,5 % en poids, de préférence entre 0,05 et 1 % en poids, et avantageusement 0,1 à 0,8 %, par rapport au poids de la composition.

MATIERES COLORANTES

- 15 Une composition selon l'invention comprend de préférence au moins une matière colorante. De préférence, celle-ci est choisie parmi les matières colorantes hydrosolubles ou non, liposolubles ou non, organiques ou inorganiques, les matériaux à effet optique, et leurs mélanges.

- 20 On entend par matière colorante au sens de la présente invention, un composé susceptible de produire un effet optique coloré lorsqu'il est formulé en quantité suffisante dans un milieu cosmétique approprié.

Matières colorantes hydrosolubles

Les matières colorantes hydrosolubles mises en œuvre selon l'invention sont plus particulièrement des colorants hydrosolubles.

- 25 Par « colorant hydrosoluble », on entend au sens de l'invention, tout composé généralement organique, naturel ou synthétique, soluble dans une phase aqueuse ou les solvants miscibles à l'eau et apte à colorer. En particulier, on entend caractériser par le terme hydrosoluble, l'aptitude d'un composé à se solubiliser dans l'eau, mesurée à 25 °C, à raison d'une concentration au moins égale à 0,1 g/l (obtention d'une solution macroscopiquement isotrope et transparente, colorée ou non).
- 30 Cette solubilité est en particulier supérieure ou égale à 1 g/l.

- A titre de colorants hydrosolubles convenant à l'invention peuvent notamment être cités les colorants hydrosolubles synthétiques ou naturels tels que par exemple le DC Red 6 (Lithol Rubine Na ; CI : 15850), le DC Red 22 (CI : 45380), le DC Red 28 (CI : 45410 sel Na), le DC Red 30 (CI : 73360), le DC Red 33 (CI : 17200), FDC Red 40 (CI 16035) le DC Orange 4 (CI : 15510, sel Na), le
- 35 FDC Yellow 5 (CI : 19140), le FDC Yellow 6 (CI : 15985), le DC Yellow 8 (CI : 45350 Sel Na), le FDC Green 3 (CI : 42053), le DC Green 5 (CI : 61570), le FDC Blue 1 (CI : 42090).

A titre illustratif et non limitatif de sources en matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) susceptibles d'être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer

celles d'origine naturelle, telles que les extraits de carmin, de cochenille, de betterave, du raisin, de carotte, de tomate, du rocou, du paprika, du henné, du caramel et du curcumin.

Ainsi, les matières colorantes hydrosolubles convenant à l'invention sont notamment l'acide carminique, la bétanine, les anthocyanes, les énocyanines, le lycopène, la bixine, la norbixine, la capsanthine, la capsorubine, la flovoxanthine, la lutéine, la cryptoxanthine, la rubixanthine, la violaxanthine, la riboflavine, la roudoxanthine, la cantaxanthine, la chlorophylle, et leurs mélanges.

Il peut également s'agir de sulfate de cuivre, de fer, de sulfopolyesters hydrosolubles, de rhodamine, de la bétaine, du bleu de méthylène, du sel disodique de tartrazine et du sel disodique de fuschine.

Certaines de ces matières colorantes hydrosolubles sont notamment homologuées sur le plan alimentaire. A titre représentatif de ces colorants, on peut plus particulièrement citer les colorants de la famille des caroténoïdes, référencés sous les codes alimentaires E120, E162, E163, E160a-g, E150a, E101, E100, E140 et E141.

Matières colorantes liposolubles

Parmi les colorants liposolubles, on peut citer particulièrement les colorants de type fluoranes tels que par exemple le rouge Soudan, le FDC Red 4, le DC Red 17, le Red 21, le Red 27, le DC Green 6, le β -carotène, le brun Soudan, le Yellow 10, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC Orange 4, le DC orange 5, le jaune quinoléine, ou leurs mélanges.

Pigments

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, inorganiques (minérales) ou organiques, insolubles dans le milieu, destinées à colorer et/ou opacifier la composition et/ou le dépôt réalisé avec la composition.

Les pigments peuvent être choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, et les pigments composites (c'est-à-dire des pigments à base de matériaux minéraux et/ou organiques).

Les pigments peuvent être choisis parmi les pigments monochromes, les laques, les nacres, les pigments à effet optiques, comme les pigments réfléchissants et les pigments goniochromatiques.

Les pigments minéraux peuvent être choisis parmi les pigments d'oxyde métallique, les oxydes de chrome, les oxydes de fer, le dioxyde de titane, les oxydes de zinc, les oxydes de cérium, les oxydes de zirconium, le violet de manganèse, le bleu de prusse, le bleu outremer, le bleu ferrique, et leurs mélanges.

Les pigments organiques peuvent être par exemple :

- le carmin de cochenille,
- les pigments organiques de colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, xanthéniques, pyréniques, quinoliniques, de triphénylméthane, de fluorane ;
- les laques organiques ou sels insolubles de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'aluminium, de zirconium, de strontium, de titane, de colorants acides tels que les

colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, xanthéniques, pyréniques, quinoliniques, de triphénylméthane, de fluorane. Ces colorants comportent généralement au moins un groupe acide carboxylique ou sulfonique ;

- les pigments mélaniques.

5

Parmi les pigments organiques, on peut citer les D&C Blue n°4, D&C Brown n° 1, D&C Green n°5, D&C Green n°6, D&C Orange n°4 , D&C Orange n°5 , D&C Orange n°10 , D&C Orange n°11 , D&C Red n°6, D&C Red n°7, D&C Red n°17, D&C Red n°21, D&C Red n°22, D&C Red n°27, D&C Red n°28, D&C Red n°30, D&C Red n°31, D&C Red n°33, D&C Red n°34, D&C Red n°36, D&C Violet n°2, D&C Yellow n°7, D&C Yellow n°8, D&C Yellow n°10, D&C Yellow n°11, FD&C Blue n° 1, FD&C Green n°3, FD&C Red n°40 , FD&C Yellow n°5, FD&C Yellow n°6.

Les pigments peuvent avoir subi un traitement hydrophobe. L'agent de traitement hydrophobe peut être choisi par exemple parmi les silicones comme les méthicones, les diméthicones, les perfluoroalkylsilanes ; les acides gras comme l'acide stéarique ; les savons métalliques comme le dimyrystate d'aluminium, le sel d'aluminium du glutamate de suif hydrogéné, les perfluoroalkyl phosphates, les perfluoroalkyl silanes, les perfluoroalkyl silazanes, les polyoxydes d'hexafluoropropylène, les polyorganosiloxanes comprenant des groupes perfluoroalkylles perfluoropolyéthers, les acides aminés ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine, le trisostéaryle titanate d'isopropyle, et leurs mélanges.

Les acides aminés N-acylés peuvent comprendre un groupe acyle ayant de 8 à 22 atomes de carbones, comme par exemple un groupe 2-éthyl hexanoyle, caproyle, lauroyle, myristoyle, palmitoyle, stéaroyle, cocoyle. Les sels de ces composés peuvent être les sels d'aluminium, de magnésium, de calcium, de zirconium, de zinc, de sodium, de potassium. L'acide aminé peut être par exemple la lysine, l'acide glutamique, l'alanine.

Le terme alkyl mentionné dans les composés cités précédemment désigne notamment un groupe alkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence ayant de 5 à 16 atomes de carbone.

Des pigments traités hydrophobes sont notamment décrits dans la demande EP-A-1086683.

Les pigments peuvent aussi avoir subi un traitement hydrophile, par exemple avec des silicones polyalcoylées.

Il est également envisageable de mettre en œuvre des pigments se présentant sous une forme dispersée dans de l'eau, du sorbitol, de la glycérine, des glycols, seuls ou en mélanges, comme les produits des gammes Covarine, Covasorb, Covasop de Sensient, les pigments de la série WD de Daito, Worlée Base AQ de Worlée.

Nacres

Par « nacre », au sens de la présente demande, on entend 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.

5 Comme exemples de nacres, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert d'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique notamment du type précité 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
10 couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.

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

A titre illustratif des nacres pouvant être introduites en tant que pigment interférentiel dans la première composition, on peut citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la
15 société ENGELHARD sous le nom de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la
20 société ENGELHARD sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société ENGELHARD
25 sous la dénomination Copper 340A (Timica) ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ;
30 les nacres roses notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Tan opale G005 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société
35 MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

La teneur en matières colorantes est avantageusement comprise entre 0,05 et 10 % en poids, de préférence entre 0,05 et 5 % en poids par rapport au poids de la composition.

CHARGES

5 La composition selon l'invention peut comprendre au moins une charge, de nature organique ou minérale.

Par « charge », il faut comprendre les particules incolores ou blanches, solides de toutes formes, qui se présentent sous une forme insoluble et dispersée dans le milieu de la composition. De nature minérale ou organique, elles permettent de conférer du corps ou de la rigidité à la
10 composition, et/ou de la douceur, et de l'uniformité au maquillage. Elles sont distinctes des matières colorantes

Parmi les charges utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer la silice, le kaolin, l'amidon, la lauroyl-lysine, les particules de silice pyrogénée, éventuellement traitées hydrophile, le mica, le talc, la séricite, les poudres de polyamide (Nylon®), de poly-p-alanine et de
15 polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique, les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite,
20 le sulfate de baryum, les oxydes d'aluminium, les poudres de polyuréthanes, les charges composites, les microsphères de silice creuses, les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc et le myristate de magnésium et leurs mélanges.

25 Une composition mise en œuvre selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs charges en une teneur allant de 0,1% à 10 % en poids, en particulier de 0,2 % à 8 % en poids par rapport au poids de la composition.

EPAISSISSANT LIPOPHILE

30 L'épaississant hydrophobe peut être choisi parmi les épaississants minéraux comme notamment les argiles organophiles ; les silices pyrogénées hydrophobes ; les aérogels de silice hydrophobe ; parmi les épaississants organiques comme les polymères gélifiants d'huile du type des polymères à blocs, notamment tribloc ou en étoile, résultant de la copolymérisation d'au moins monomère styrène et d'au moins un monomère hydrocarbure à une ou deux insaturations
35 éthyléniques, en C₂-C₅, tels que l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'isoprène, et/ou le pentadiène, comme les polymères vendus sous la dénomination Kraton ; les résines de polyamides comprenant des groupes alkyles ayant de 12 à 22 atomes de carbone, telles que celles décrites dans US-A-5783657 ; les alkyléthers de polysaccharides, notamment dont le groupe alkyle est en C₁-C₂₄, de préférence en C₁-C₁₀, mieux en C₁-C₆, décrits notamment dans EP 898958, et en particulier les

gommes de guar alkylées (avec groupe alkyle en C₁-C₆), telles que celles décrites dans EP 708114 ; les esters dextrine et d'acide gras, de préférence en C₁₂ à C₂₄, en particulier en C₁₄-C₁₈, par exemple les palmitate de dextrine, le myristate de dextrine ; les N-acylglutamides dans lesquels le groupe acyle est une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, en C₈ à C₂₂; de préférence les dialkyl N-acylglutamide, comme par exemple le dibutylamide de l'acide lauroylglutamique ou le dibutylamide de l'acide N-2-ethylhexanoyl glutamique ; l'acide hydroxystéarique ; l'éthylène diamine stearyl dimer dilinoleate copolymer (par exemple commercialisé sous la dénomination Oleocraft par Croda) ; ainsi que leurs mélanges.

10 De préférence, lorsque la composition comprend au moins un épaississant hydrophobe, celui-ci est de préférence choisi parmi les épaississants minéraux.

Les argiles sont des silicates contenant un cation pouvant être choisi parmi les cations de calcium, de magnésium, d'aluminium, de sodium, de potassium, de lithium et leurs mélanges. A titre d'exemples de tels produits, on peut citer les argiles de la famille des smectites telles que les montmorillonites, les hectorites, les bentonites, les beidellites, les saponites, ainsi que de la famille des vermiculites, de la stévensite, des chlorites. Ces argiles peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Les argiles organophiles sont des argiles modifiées avec un composé chimique choisi parmi les amines quaternaires, les amines tertiaires, les acétates aminés, les imidazolines, les savons aminés, les sulfates gras, les alkyl aryl sulfonates, les oxides aminés, et leurs mélanges.

20 On peut ainsi mentionner les hectorites modifiées par une amine quaternaire, plus précisément par un halogénure, comme un chlorure, d'ammonium d'acide gras en C₁₀ à C₂₂, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium (nom CTFA : Disteardimonium hectorite), telle que, par exemple, celle commercialisée sous la dénomination de Bentone 38V[®], Bentone 38V CG, Bentone EW CE, par la société ELEMENTIS ; les stearalkonium Hectorites comme Bentone 27 V,

On peut également citer les quaternium-18 bentonites telles que celles vendues sous les dénominations Bentone 34 commercialisé par la société Elementis, Claytone 40, Tixogel VP par la société United catalyst par la société Southern Clay ; les stéaralkonium bentonites telles que celles vendues sous les dénominations Tixogel LG par la société United Catalyst, Claytone AF, Claytone APA par la société Southern Clay ; les quaternium-18/benzalkonium bentonite telles que celles vendues sous la dénomination Claytone HT par la société Southern Clay

Selon un mode de réalisation préféré, l'agent épaississant est choisi parmi les argiles modifiées organophiles, en particulier les hectorites modifiées organophiles, en particulier par les halogénures, de préférence chlorures de stéarate de benzyldiméthyl ammonium, ou par le chlorure de distéaryl diméthyl ammonium.

Les silices pyrogénées hydrophobes peuvent être obtenues par modification de la surface de la silice par une réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanols, ces groupes pouvant être notamment substitués par des groupements hydrophobes. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxy, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6ème édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R812®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-530®" par la société Cabot ;

- des groupements diméthylsilyloxy ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6ème édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R972®", "AEROSIL R974®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-610®", "CAB-O-SIL TS-720®" par la société Cabot.

Les aérogels de silice sont des matériaux poreux obtenus en remplaçant (par séchage) la composante liquide d'un gel de silice par de l'air. Ils sont généralement synthétisés par procédé sol-gel en milieu liquide puis séchés usuellement par extraction d'un fluide supercritique, le plus communément utilisé étant le CO₂ supercritique. Ce type de séchage permet d'éviter la contraction des pores et du matériau. Le procédé sol-gel et les différents séchages sont décrits en détail dans Brinker C.J., and Scherer G.W., Sol-Gel Science: New York: Academic Press, 1990.

On utilisera de préférence des particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiée en surface par groupements triméthylsilyles.

A titre de d'aérogels de silice hydrophobe, on peut citer par exemple l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-2260 (nom INCI Silica silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne d'environ 1000 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m²/g. On peut également citer les aérogels commercialisés par la société Cabot sous les références AEROGEL TLD 201, AEROGEL OGD 201, AEROGEL TLD 203, ENOVA® AEROGEL MT 1100, ENOVA AEROGEL MT 1200.

Les organopolysiloxanes élastomériques sont en général partiellement ou totalement réticulés et éventuellement de structure tridimensionnelle. Les organopolysiloxanes élastomères associés à une phase grasse se présentent généralement sous forme de gel constitué d'un organopolysiloxane élastomère associé à une phase grasse, inclus dans au moins une huile hydrocarbonée et/ou une huile siliconée. Ils peuvent être choisis notamment parmi les polymères réticulés décrits dans la demande EP-A-0295886. Selon cette demande, les organopolysiloxanes élastomères sont obtenus par réaction d'addition et de réticulation d'au moins :

- (a) un organopolysiloxane ayant au moins deux groupes alcényle inférieurs par molécule ;
- (b) un organopolysiloxane ayant au moins deux atomes d'hydrogène liés à un atome de silicium par molécule ; et
- (c) et un catalyseur du type platine.

L'agent épaississant hydrophobe peut être présent en une teneur allant de 0,05% à 10% en poids, par rapport au poids de la composition, et de préférence allant de 0,1% à 8% en poids.

ADDITIFS USUELS

La composition selon l'invention peut comprendre en outre tout ingrédient cosmétique usuel pouvant être choisi notamment parmi les cires, les composés pâteux, les agents hydratants
5 additionnels (également appelé agent humectants), différents des polyols précités, les antioxydants, les parfums, le menthol ou les dérivés mentholés, les conservateurs, les neutralisants, les filtres solaires, les édulcorants, les vitamines, les agents anti-radicaux libres, les séquestrants, les sels (sulfate de magnésium, chlorure de sodium), les ajusteurs de pH, et leurs mélanges.

En outre, la composition selon l'invention ne comprend avantageusement pas
10 d'alkylcellulose dont le résidu alkyle comprend de 1 à 6 atomes de carbone, plus particulièrement de 2 à 3 atomes de carbone, et plus particulièrement ne comprend pas d'éthylcellulose.

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

Un autre objet de l'invention est constitué par un procédé de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques, en particulier de la peau et/ou des lèvres, et plus particulièrement des lèvres
20 consistant à appliquer la composition selon l'invention.

La composition selon l'invention peut être conditionnée dans tout type de dispositif usuel dans le domaine des compositions cosmétiques fluides destinées notamment à être appliquées sur les lèvres ou sur le visage (comme les joues par exemple).

On pourra ainsi envisager des dispositifs renfermant un récipient comprenant un applicateur
25 muni d'une bille (roll-on), un récipient de type stylo distributeur, terminé par une extrémité pourvue d'au moins un orifice par lequel la composition peut être expulsée, ou encore terminé par un feutre, ou par un embout flocké, ou par un pinceau ; un récipient comprenant un applicateur plongeant, comme un pinceau par exemple,

De tels dispositifs peuvent ou non être pourvus d'un mécanisme de distribution de la
30 composition permettant d'expulser ladite composition du récipient vers l'organe d'application, ou vers le support. A noter que ce mécanisme peut avantageusement comporter un moyen de dosage de la composition.

Les exemples qui suivent, servent à illustrer l'invention sans toutefois en limiter la portée.
35

EXEMPLE 1

On prépare la composition dont les ingrédients sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (les pourcentages sont exprimés en poids de matière première sauf indication contraire) :

5

Ingrédients (nom INCI)	teneur
POLYSORBATE 60 (TWEEN™ 60-LQ-(MV) de Croda)	4 %
SODIUM DEHYDROACETATE (TRISTAT SDHA FCC/NF de TRI-K)	0,5 %
Red 33	0,30 %
AMMONIUM POLYACRYLOYLDIMETHYL TAURATE (HOSTACERIN AMPS de Clariant)	0,45%
TRIMETHYLSILOXYSILICATE (and) ISODODECANE (X-21-5616 de Shin Etsu ; dans un rapport pondéral résine siliconée/isododécane : 60/40)	44.5 %
STYRENE/ACRYLATES/AMMONIUM METHACRYLATE COPOLYMER (and) SODIUM LAURETH SULFATE (and) CAPRYLYL GLYCOL (Syntran CG 5760 d'Interpolymer; 40 % en matière sèche)	15 %
eau	Qs 100%

Mode opératoire

On solubilise le déhydroacétate de sodium dans l'eau sous agitation Rayneri.

A 50°C, on ajoute le polysorbate 60 dans le mélange précédent, sous agitation Rayneri.

10 On ajoute ensuite sous agitation Rayneri, le latex STYRENE/ACRYLATES/AMMONIUM METHACRYLATE COPOLYMER.

On ajoute ensuite le polymère épaississant (Hostacerin AMPS) sous agitation jusqu'à épaississement du mélange et obtention d'un mélange homogène.

15 On verse alors lentement le mélange de la résine siliconée et de l'isododécane sur le mélange obtenu précédemment en augmentant la vitesse d'agitation et on laisse l'agitation pendant 10 minutes.

Evaluation de la composition

On obtient une émulsion directe liquide qui ne s'écoule pas, homogène et stable

20 La composition s'applique facilement sur les lèvres.

On obtient un film fin, qui ne migre pas dans les ridules et qui ne tache pas les dents.

Le dépôt obtenu est frais, peu collant, brillant, avec une couleur intense.

Il présente une très bonne tenue couleur sur les lèvres et une bonne tenue de la brillance et ne transfère pas.

25

Evaluation de la stabilité :

On n'observe pas de déphasage après stockage en flacon fermé pendant une semaine, à 20°C.

5 Protocole de mesure du collant :

La composition est déposée sur plusieurs coupelles en inox de 100µm de profondeur et est arasé le plus rapidement possible. On laisse sécher les coupelles à température ambiante pendant une heure.

10 L'appareil utilisé est un texturomètre TAXT2i. La pince montée sur l'appareil serre un cylindre en AU4G de 6 mm de diamètre à l'extrémité duquel est collé un embout peau synthétique beige lisse de même diamètre et de 2mm d'épaisseur.

Entre chaque mesure, l'embout est nettoyé à l'éthanol.

On n'effectue jamais plusieurs mesures au même endroit du dépôt.

15 Les paramètres des essais de compression avec maintien dans le temps sont indiqués ci-dessous :

Vitesse d'approche (ou pré-vitesse)	1mm/s
Vitesse (à partir de la détection du contact)	0.1mm/s
Force (et pression correspondante)	0.283N (soit 0.01MPa)
Temps de maintien	3s
Vitesse de retrait (ou post-vitesse)	0.1mm/s

20 On caractérise le collant par le travail de décollement mesuré lors de la décharge (phase en traction), correspondant à l'intégrale de la courbe sous l'axe des temps. Ce travail est exprimé positivement en joule par mètre carré.

EXEMPLE 2

On prépare la composition dont les ingrédients sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (les pourcentages sont exprimés en poids de matière première sauf indication contraire) :

25

Ingrédients (nom INCI)	teneur
POLYSORBATE 60 (TWEEN™ 60-LQ-(MV) de Croda)	4 %
SODIUM DEHYDROACETATE (TRISTAT SDHA FCC/NF de TRI-K)	0.5 %
Red 33	0,30 %
AMMONIUM POLYACRYLOYLDIMETHYL TAURATE (HOSTACERIN AMPS de Clariant)	0,45%
TRIMETHYLSILOXYSILICATE (and) ISODODECANE (X-21-5616 de Shin Etsu ; dans un rapport pondéral résine siliconée/isododécane : 60/40)	44.5 %

STYRENE/ACRYLATES/AMMONIUM METHACRYLATE COPOLYMER (and) SODIUM LAURETH SULFATE (and) CAPRYLYL GLYCOL (Syntran CG 5760 d'Interpolymer; 40 % en matière sèche)	15 %
TRIMETHYLSILOXYPHENYL DIMETHICONE (Belsil PDM 1000 de Wacker)	4 %
PEG-8 ISOSTEARATE (CITHROL 4MIS-LQ-(GD) de Croda)	1 %
PEG-10 DIMETHICONE (KF-6017 de Shin Etsu)	0.7 %
eau	Qs 100%

Mode opératoire

On solubilise le déhydroacétate de sodium dans l'eau sous agitation Rayneri.

- 5 A 50°C, on ajoute le polysorbate 60 dans le mélange précédent, sous agitation Rayneri puis on laisse refroidir sous agitation une fois la solubilisation effectuée.

A 30°C, on ajoute de Red 33 dans la phase précédente, puis le latex toujours sous agitation Rayneri.

On ajoute ensuite le polymère épaississant (Hostacerin AMPS) sous agitation jusqu'à épaississement du mélange sans amas de gels.

- 10 On verse alors lentement la résine siliconée et l'isododécane sur le mélange obtenu précédemment en augmentant la vitesse d'agitation et on laisse l'agitation pendant 10 minutes.

Puis on verse le mélange silicone phénylée et tensio-actifs restants (PEG-8 isostéarate et PEG-10 diméthicone) sur le mélange précédent et on laisse l'agitation pendant 10 minutes.

15 **Evaluation de la composition**

On obtient une émulsion directe liquide, homogène.

On obtient un film fin, qui ne migre pas dans les ridules et qui ne tache pas les dents.

Le dépôt obtenu est frais, brillant, avec une couleur intense.

Le dépôt est légèrement collant.

- 20 Il présente une très bonne tenue couleur sur les lèvres et une bonne tenue de la brillance et ne transfère pas.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique sous forme d'une émulsion directe, comprenant :
 - Au moins 10 % en poids d'eau, par rapport au poids de la composition ;
 - 5 • Au moins 10 % en poids, par rapport au poids de la composition, d'au moins une résine siliconée ;
 - Au moins une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène choisi parmi les polymères synthétiques de type radicalaire ou de type polycondensat, et leurs mélanges ;
 - 10 • Eventuellement au moins une huile volatile, hydrocarbonée ou siliconée, à une teneur telle que le rapport pondéral résine siliconée / huile(s) volatile(s) est supérieur à 1.

2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la composition comprend une teneur en eau comprise entre 10 et 70 % en poids, de préférence entre 15 et 15 65% en poids, en particulier entre 20 et 60 % en poids, par rapport au poids de la composition.

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine siliconée est choisie parmi :
 - 20 - Les résines siliconées de type MQ, telles que les alkylsiloxysilicates notamment de formule $[(R1)_3SiO_{1/2}]_x(SiO_{4/2})_y$ (unités MQ) dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80, et tel que le groupement R1 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, et de préférence est un groupement alkyle ayant de 1 à 8 25 atomes de carbone, ou un groupe hydroxyle, de préférence, un groupe méthyle,
 - Les résines siliconées de type T, telles que les polysilsesquioxanes, en particulier de formule $(RSiO_{3/2})_x$ (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.
 - 30 - Les résines de type MQT en particulier les résines MQT-propyl, comprenant de préférence les unités :
 - (i) $(R1_3SiO_{1/2})_a$
 - (ii) $(R2_2SiO_{2/2})_b$
 - (iii) $(R3SiO_{3/2})_c$ et
 - 35 - (iv) $(SiO_{4/2})_d$
 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,
- a étant compris entre 0,05 et 0,5,
- b étant compris entre zéro et 0,3,
- c étant supérieur à zéro,
- d étant compris entre 0,05 et 0,6,
- $a + b + c + d = 1$,
- à condition que plus de 40 % en moles des groupements R3 de la résine de

siloxane soient des groupements propyle.

4. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la résine siliconée est une résine de type MQ, plus particulièrement une résine siloxysilicate, telle que la résine triméthylsiloxysilicate.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine siliconée est présente en une teneur comprise entre 10 et 45 % en poids, de préférence entre 12 et 40 % en poids, en particulier entre 15 et 35% en poids, par rapport au poids de la composition.

6. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en huile(s) volatile(s) est telle que le rapport pondéral résine siliconée / huile(s) volatile(s) est supérieur à 1.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules de polymère(s) filmogène(s) présente(s) sous forme de dispersion(s) aqueuse(s) est (sont) choisi(s) parmi les dispersions de polymères de type radicalaire choisis parmi les polymères vinyliques résultant de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides, les acides étant notamment choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique ; les polymères vinyliques résultant de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères au moins choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques ; les dispersions de polymères hybrides ; les dispersions de polymères de type polycondensats choisis parmi les polyuréthanes ; les polyuréthanes-acryliques ; les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones ; les polyester-polyuréthanes ; les polyéther-polyuréthanes ; les polyurées ; les polyurée/polyuréthanes ; les polyesters ; les polyesters amides ; les polyesters à chaîne grasse ; les polyamides ; et les résines époxyesters, les dispersions de particules de type cœur-écorce et leurs mélanges ;

et de préférence parmi les dispersions de polymères acryliques, les dispersions de polymères styrène-acrylique, et les dispersions de polyuréthane, en particulier polyester-polyuréthane, et leurs dérivés, et leur(s) mélange(s).

- 5 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins une dispersion aqueuse de particules choisies parmi les polymères acryliques, ioniques ou non ioniques, notamment résultant de la polymérisation de monomère(s) à insaturation éthylénique comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et/ou leurs esters, en particulier d'alkyle en C₁-C₈ ; les copolymères 10 styrène/acrylate, et notamment les polymères choisis parmi ceux issus de la polymérisation d'au moins un monomère styrénique et au moins un monomère (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₁₈, éventuellement en présence d'un monomère acide (méth)acrylique ; les dispersions aqueuses, ioniques ou non ioniques, de polymère(s) polyuréthane(s), en particulier de polyester-polyuréthane, et leurs dérivés, et leur(s) mélange.
- 15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en matière sèche de polymère est comprise entre 0,5 et 15% en poids, de préférence de 1 à 12% en poids, et encore plus préférentiellement 2 à 10 % en poids, par rapport au poids de la composition.
- 20 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en matière sèche de polymère est telle que le rapport pondéral résine siliconée (exprimé en matière sèche) / polymère filmogène (exprimé en matière sèche), est supérieur ou égal à 1.
- 25 11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une huile non volatile siliconée dépourvue de groupement (poly)glycérolé, (poly)oxyalkyléné, le motif oxyalkyléné étant en C₂-C₃ ; choisie de préférence parmi les huiles siliconées non volatiles non phénylées et les huiles siliconées non volatiles phénylées, possédant ou non un fragment diméthicone, ainsi que leurs 30 mélanges.
- 35 12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la ou les huiles non volatiles siliconées sont choisies parmi les polydiméthylsiloxanes ; les huiles non volatiles siliconées phénylées possédant au moins un fragment diméthicone, ainsi que leurs mélanges ; et en particulier parmi les polydiméthylsiloxane, la triméthylsiloxylphényldiméthicone, les diphenyldiméthicone, ainsi que leurs mélanges.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que la teneur en huiles(s) non volatile(s) siliconée(s) représente de 2 à 35% en poids, de préférence entre 4 et 30 % en poids, par rapport au poids de la composition.
- 5 14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en huiles(s) volatile(s) hydrocarbonée(s) ou siliconée(s), est inférieure à 30 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence varie de varie de 0,1 à moins de 30% en poids, plus particulièrement de 2 à 20 % en poids, par rapport au poids de la composition.
- 10 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une huile non volatile hydrocarbonée polaire, de préférence choisie parmi les alcools en C₁₀-C₂₆, les monoesters, les diesters, les triesters, optionnellement hydroxylés, d'un acide mono ou polycarboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈; les esters d'un polyol en C₂-C₈ et d'un ou plusieurs acides carboxyliques en C₂-C₈; les huiles ester ayant au moins 17 atomes de carbone, en particulier ayant entre 17 et 70 atomes de carbone; les huiles hydrocarbonées végétales; les esters de sucrose; les copolymères vinylpyrrolidone/1-héxadécène; les huiles comprenant au moins une fonction carbonate; leurs mélanges.
- 15 20 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une huile non volatile hydrocarbonée apolaire, de préférence choisie parmi l'huile de paraffine ou ses dérivés, le squalane, l'isoeicosane, l'huile de naphthalène, les polybutènes, hydrogénés ou non, les polyisobutènes, les polyisobutènes hydrogénés, les copolymères décène/butène, les copolymères polybutène/polyisobutène, les polydécènes et les polydécènes hydrogénés et leurs mélanges.
- 25 30 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, caractérisée en ce que la teneur en huile(s) hydrocarbonée(s) non volatile(s), polaire(s) ou apolaire(s), est comprise entre 2 et 35 % en poids, de préférence de 8 à 30 % en poids, par rapport au poids de la composition.
- 35 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins un tensioactif, de préférence hydrocarboné, non ionique, anionique ou leurs mélanges, et de préférence au moins un tensioactif hydrocarboné non ionique.
19. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le ou les tensioactifs hydrocarbonés non ioniques sont choisis parmi les alkyl- et polyalkyl- esters de

- poly(oxyde d'éthylène), les alkyl- et polyalkyl- éthers de poly(oxyde d'éthylène), les alkyl- et polyalkyl- esters de sorbitan, polyoxyéthylénés ou non, les alkyl- et polyalkyl- éthers de sorbitan, polyoxyéthylénés ou non, les alkyl- et polyalkyl- glycosides ou polyglycosides, en particulier les alkyl- et polyalkyl-glucosides ou polyglucosides, les alkyl- et polyalkyl- esters de sucrose, les alkyl- et polyalkyl- esters de glycérol, polyoxyéthylénés ou non, les alkyl- et polyalkyl- éthers de glycérol, polyoxyéthylénés ou non et leurs mélanges ; de préférence, choisis parmi les alkyl- et polyalkyl- esters de poly(oxyde d'éthylène), les alkyl- et polyalkyl- éthers de poly(oxyde d'éthylène), les alkyl- et polyalkyl- esters de sorbitan, polyoxyéthylénés ou non, les alkyl- et polyalkyl- éthers de sorbitan, polyoxyéthylénés ou non, les alkyl- et polyalkyl- esters de glycérol, polyoxyéthylénés ou non, les alkyl- et polyalkyl- éthers de glycérol, polyoxyéthylénés ou non et leurs mélanges ; avantageusement, le ou les tensioactifs non ioniques hydrocarbonés présentent une HLB (balance hydrophile/lipophile) supérieure ou égale à 8.
20. Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que le ou les tensioactifs hydrocarbonés anioniques sont choisis parmi les sels de métaux alcalins comme notamment le sodium, le potassium, ou encore d'amine ou d'alcanolamine, en particulier en C2-C4, primaire ou secondaire, des composés suivants :
- les alkyl éther sulfates,
 - les sels d'acides gras notamment en C₈-C₂₀, en particulier mono carboxyliques ;
 - les carboxylates tels que les sels de N-acylaminoacides, les alkylglycolcarboxylates, les éther carboxylates, les amido éthercarboxylates ;
 - les sels d'acides aminés, en particulier, les sarcosinates, les alaninates, les glutamates, les aspartates, les glycines,
 - les sulfonates, comme les alpha oléfines sulfonates, en particulier les sels d'alcanolamine ou de métal alcalin de dodécylbenzène sulfonate
 - les iséthionates, comme les acyliséthionates
 - les taurates, comme les N-acyl méthyl taurates, en particulier les N acyl méthyltaurates
 - les sulfosuccinates, comme les alkylsulfosuccinates, notamment les sels de dioctylsulfosuccinate
 - les alkylsulfoacétates,
 - les phosphates et alkylphosphates,
 - les polypeptides, obtenus par exemple par condensation d'une chaîne grasse sur les aminoacides de céréale et notamment du blé et de l'avoine,
 - ainsi que leurs mélanges,
 - ces composés au moins un groupement comprenant de 8 à 30 atomes de carbone dans leur chaîne hydrocarbonée la plus longue, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié ou

cyclique, comprenant éventuellement jusqu'à 20 motifs oxyalkylénés en C₂-C₃, de préférence en C₂.

- 5 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en tensioactif(s) représente de 0,1 à 15 % en poids, de préférence de 0,5 à 10 % en poids, par rapport au poids de la composition.
- 10 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère épaississant hydrophile, de préférence choisi parmi les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et leurs esters ; les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide ; les homopolymères et les copolymères à base d'acide acrylamido propanesulfonique ; les polymères de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques; les polymères de cellulose ; les polymères vinyliques ; les polymères d'origine naturelle, éventuellement 15 modifiés ; les alginates et les carraghénanes ; les mucopolysaccharides et leurs mélanges.
- 20 23. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en épaississant hydrophile est comprise entre 0,01 à 1,5 % en poids, de préférence de 0,05 à 1 % en poids, par rapport au poids de la composition.
- 25 24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une matière colorante, choisie parmi les pigments, les nacres, les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, ainsi que leurs mélanges.
- 30 25. Procédé de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques telles que la peau, les lèvres et de préférence des lèvres consistant à appliquer la composition revendiquée selon l'une quelconque des revendications précédentes.

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**

US 2004/241126 A1 (SAKUTA KOJI [JP]) 2 décembre 2004 (2004-12-02)

FR 2 985 174 A1 (OREAL [FR]) 5 juillet 2013 (2013-07-05)

JP 2014 073974 A (KOSE CORP) 24 avril 2014 (2014-04-24)

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

NEANT

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

NEANT