

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 845 896

②① N° d'enregistrement national : **02 13036**

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/02

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 18.10.02.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.04.04 Bulletin 04/17.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : SIMON JEAN CHRISTOPHE et BLIN
XAVIER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : NONY & ASSOCIES.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE ASSOCIANT AU MOINS DEUX MATIERES COLORANTES DONT AU MOINS
UNE MATIERE COLORANTE DE TYPE NAPHTOPYRANE SOUS FORME SOLUBILISEE.

⑤⑦ La présente invention concerne une composition cos-
métique comprenant dans un milieu physiologiquement ac-
ceptable au moins deux matières colorantes, dont au moins
une matière colorante de type naphthopyrane sous une for-
me solubilisée.

FR 2 845 896 - A1



La présente invention se rapporte à une composition cosmétique, notamment de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères associant au moins deux matières colorantes dont au moins une matière colorante de type naphthopyrane sous une forme solubilisée.

5 Par composition cosmétique, on désigne une composition telle que définie dans la directive 93/35/CEE du conseil du 14 juin 1993.

La composition selon l'invention est utilisable notamment dans le domaine du maquillage ou du soin des matières kératiniques comme la peau, les cils, les sourcils, les cheveux et les ongles d'êtres humains. En l'occurrence, elle peut se présenter sous forme
10 de mascara, de produit pour les sourcils, d'eye-liner, de fard à paupières, de fard à joues, de fond de teint, de produit pour les lèvres, de produit de maquillage du corps (tatouage semi-permanent), de produit de maquillage des cheveux.

L'une des fonctions principales du maquillage consiste à apporter des effets de couleurs et/ou optiques au niveau des zones à maquiller sur la peau, les lèvres, les cils et
15 les ongles.

D'une manière générale, ces effets sont statiques, c'est-à-dire n'évoluent ni au cours du temps, ni en fonction de la luminosité ambiante. L'évolution la plus fréquente consiste généralement en une altération progressive dans le temps des effets de couleurs et/ou optique d'origine. Cette altération est généralement due soit à un transfert et/ou une
20 migration de la composition, phénomènes particulièrement prononcés pour les rouges à lèvres, soit à une mauvaise tenue des pigments présents dans la composition de maquillage vis-à-vis du sébum, phénomène plus particulièrement rencontré avec les fonds de teint.

Il n'existe donc pas à ce jour de composition de maquillage que l'on pourrait qualifier de dynamique en terme de teinte, c'est-à-dire susceptible de se modifier
25 significativement en terme de couleur et/ou d'éclat, en réponse par exemple à une modification de la luminosité ambiante.

Or, il est clair que ce type de composition de maquillage dotée d'un effet couleur et/ou optique dynamique répondrait précisément à un souhait des consommatrices qui sont à la recherche de maquillages originaux contrastant avec des compositions de
30 maquillage conventionnelles.

L'invention a précisément pour objectif principal de répondre à ce besoin.

En l'occurrence, la présente invention met notamment à profit la faculté manifestée par certaines matières colorantes de type naphthopyrane à changer de couleur dès qu'elles sont soumises à un rayonnement contenant des rayons ultraviolets et ceci d'une manière réversible.

5 L'utilisation de pigments de type naphthopyrane dans des compositions cosmétiques est connue. La demande EP 970 689 décrit un produit bi-couche de maquillage permettant de superposer à une couche de base contenant un pigment photochrome et pouvant être un pigment de la famille des naphthopyranes, une couche de surface contenant un filtre de lumière ultraviolette. Le maquillage correspondant permet de
10 former des motifs qui apparaissent ou disparaissent selon la nature de la lumière mais il ne lui est associé aucune dynamique en terme de couleur. La demande WO 02/078665 propose pour sa part des compositions cosmétiques comprenant des agents photochromes de type naphthopyrane. Toutefois, ceux-ci sont incorporés dans la composition cosmétique sous une forme liquide encapsulée dans une microcapsule. Cette forme dispersible est
15 notamment décrite comme dotée d'une activité anti-oxydante.

D'une manière inattendue, les inventeurs ont constaté qu'il était particulièrement avantageux d'associer au moins une matière colorante conventionnelle à au moins une matière colorante de type naphthopyrane conforme à l'invention pour obtenir un effet dynamique original en terme de couleur et d'éclat.

20 Plus précisément, la présente invention concerne selon un de ses aspects, une composition cosmétique, notamment de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable au moins deux matières colorantes, dont au moins une matière colorante de type naphthopyrane sous forme solubilisée.

25 La présente invention vise également selon un autre de ses aspects, l'utilisation d'au moins une matière colorante naphthopyrane de formule I ou II telles que définies selon l'invention, sous une forme solubilisée, dans une composition cosmétique, notamment pour le maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères.

La présente invention concerne encore selon un autre de ses aspects, un
30 procédé de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères comprenant l'application sur la peau, les lèvres et/ou les phanères d'au moins une composition conforme à l'invention.

Selon une première variante, la composition selon l'invention associe au moins une matière colorante de type naphtopyrane à au moins une seconde matière colorante notamment différente d'un naphtopyrane, et en particulier choisie parmi les agents de coloration goniochromatiques, colorants hydrosolubles ou liposolubles, pigments, particules réfléchissantes et/ou nacrés.

Selon une seconde variante, la composition cosmétique comprend au moins deux matières colorantes de type naphtopyrane distinctes.

Les inventeurs ont ainsi constaté que l'association d'au moins une matière colorante de type naphtopyrane, notamment conforme à l'invention, à une matière colorante plus conventionnelle et notamment non photochrome dans une composition cosmétique, notamment de maquillage permettait de conférer à celle-ci une dynamique rapide et réversible en terme d'effet de teinte et/ou d'éclat.

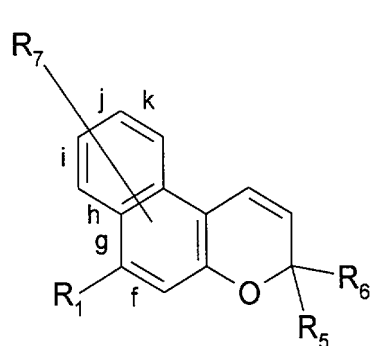
L'écart de teinte est suffisamment significatif pour être remarqué à l'œil nu.

Il est immédiat, c'est-à-dire se manifeste dans un délai très court, après soit exposition de la composition maquillage à un rayonnement UV, soit arrêt de cette exposition.

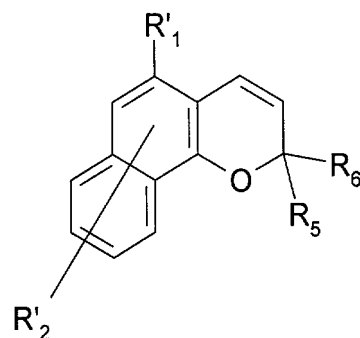
Outre cet aspect « effet de teinte et/ou d'éclat dynamique », les compositions selon l'invention sont tout particulièrement avantageuses pour suppléer au phénomène d'altération des couleurs qui a été discuté précédemment et qui est généralement lié à une mauvaise tenue des pigments conventionnels au sébum. L'association à ces pigments d'une matière colorante de type naphtopyrane conforme à l'invention permet en effet avantageusement de compenser ce type d'altération dans la mesure où cette matière colorante peut être capable à elle seule, en réponse à une excitation lumineuse de type UV, de restituer un effet coloré pouvant être équivalent à celui procuré initialement par lesdits pigments.

MATIERE COLORANTE NAPHTOPYRANE

Les matières colorantes de type naphtopyrane selon l'invention sont plus particulièrement choisies parmi des 3H-naphto-[2,1-b]-pyranes de la formule (I) et des 2H-naphto-[1,2-b]-pyranes de la formule (II) :



(I)



(II)

dans lesquelles :

- R1 représente :

- (i) un atome d'hydrogène;

5 - (ii) un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12, voire 1 à 6 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;

- (iii) un cycle hydrocarboné formé avec l'une des liaisons "f" ou "gh" et

10 le radical R7; ou

- (iv) un groupement choisi parmi -COOR4, -C(O)NR2R3, -NR2R3, -OR4 et -SR4, dans lequel :

15 - R2 et R3 soit représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P,

20 soit pris ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, forment un hétérocycle hydrocarboné, saturé ou insaturé, comportant 3 à 10, notamment 4 à 6 atomes de carbone et éventuellement 1 à 5 autres hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, ledit cycle étant éventuellement substitué par au moins un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

25 - R4 représente un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé,

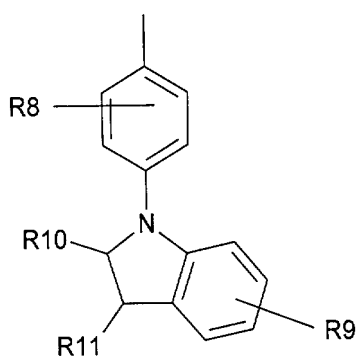
- R_5 et R_6 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi :

5



10

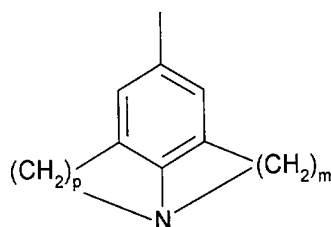
15



(III)

dans laquelle R_{10} et R_{11} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12, voire 1 à 6 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl; (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl; (iii) les groupements -CN (nitrile), -COOH (carboxylate), -NO₂ (nitro); (iv) un atome d'hydrogène; (v) un groupement choisi parmi -C(O)NR₂R₃, -NR₂R₃, -OR₄ ou -SR₄ avec R₂, R₃ et R₄ ayant les significations
 10 données ci-dessus; (vi) les radicaux R_{10} et R_{11} pouvant former ensemble un cycle hydrocarboné saturé ou insaturé ayant au total 5 à 8 atomes (incluant les atomes du cycle indoline), lesdits atomes étant choisis parmi C, O, S et/ou NR avec R représentant H ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, voire 1 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi
 15 N, O, S, Si et P,

- (iii) les groupements de formule (IV) :

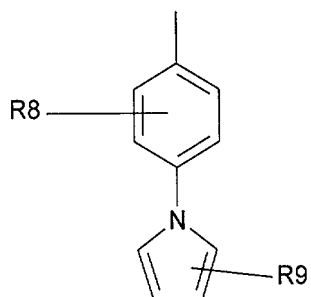


(IV)

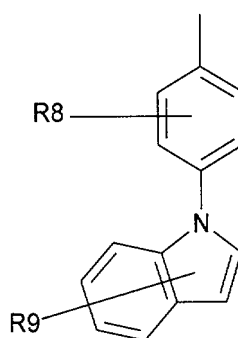
dans laquelle m et p sont, indépendamment l'un de l'autre, des entiers allant de 2 à 5;

- (iv) les groupements aminoaryles cycliques insaturés de formules (Va), (Vb) ou (Vc) :

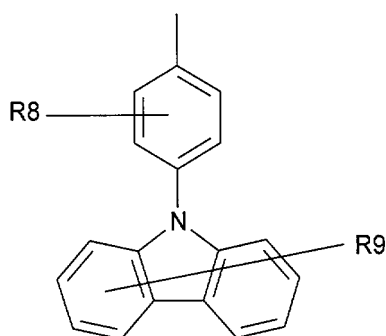
5



(Va)



(Vb)



(Vc)

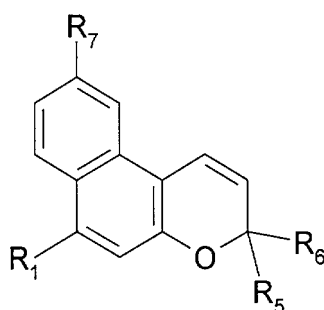
dans lesquelles R_8 et R_9 , représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12, voire 1-6 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl; (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl; (iii) les groupements -CN (nitrile), -COOH (carboxylate), -NO₂ (nitro); (iv) un atome d'hydrogène; (v) un groupement choisi
10
15
parmi -C(O)NR₂R₃, -NR₂R₃, -OR₄ ou -SR₄ avec R₂, R₃ et R₄ ayant les significations données ci-dessus;

- (v) un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 2 à 18, et en particulier 3 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P; et notamment un groupement choisi parmi $-C_6H_4-CONR_2R_3$, $-C_6H_4-NR_2R_3$ et $-C_6H_4-OR_4$ avec R_2 , R_3 et R_4 ayant les significations données ci-dessus;
- R_7 représente un groupement choisi parmi :
 - (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;
 - (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl;
 - (iii) les groupements $-CN$ (nitrile), $-COOH$ (carboxylate), $-NO_2$ (nitro); $-N=N-$ (azo); $=NH$ (imino); $-CONH_2$ (amide);
 - (iv) un atome d'hydrogène;
 - (v) un groupement choisi parmi $-C(O)NR_2R_3$, $-NR_2R_3$, $-OR_4$ ou $-SR_4$ avec R_2 , R_3 et R_4 ayant les significations données ci-dessus;
 - (vi) le radical R_7 pouvant en outre former, avec l'une des liaisons "i", "j", "k", ou "g,h" prises avec le radical R_1 , ou "f" prise avec le radical R_1 , un cycle hydrocarboné saturé ayant au total 3 à 8, notamment 4 à 7, et en particulier 5 ou 6, atomes de carbone, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;
- R'_1 représente un groupement choisi parmi :
 - un atome d'hydrogène;
 - (ii) un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;
 - (iii) un groupement choisi parmi $-C(O)NR_2R_3$, $-NR_2R_3$, $-OR_4$ et $-SR_4$, avec R_2 , R_3 et R_4 ayant les significations données ci-dessus;
- R'_2 représente un groupement choisi parmi :
 - (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou

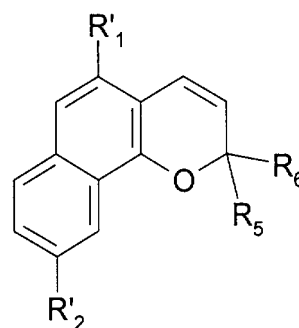
insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;

- (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl;
- (iii) les groupements -CN (nitrile), -COOH (carboxylate), -NO₂ (nitro); -N=N- (azo); =NH (imino); -CONH₂ (amide);
- (iv) un atome d'hydrogène;
- (v) un groupement choisi parmi -C(O)NR₂R₃, -NR₂R₃, -OR₄ ou -SR₄ avec R₂, R₃ et R₄ ayant les significations données ci-dessus.

Notamment, les matières colorantes organiques photochromes selon l'invention peuvent répondre à l'une des formules (Ia) et (IIa) suivantes :



(Ia)



(IIa)

dans lesquelles R₁, R₅, R₆, R₇, R₁' et R₂' sont définis tels que précédemment.

En particulier, R₁ peut représenter un atome d'hydrogène; un cycle hydrocarboné avec l'une des liaisons "f" ou "gh" et le radical R₇; ou un groupement choisi parmi -COOR₄, -NR₂R₃, -OR₄ et -SR₄, dans lequel :

- R₂ et R₃ soit peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P,
- soit pris ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, peuvent former un hétérocycle hydrocarboné, saturé ou insaturé, comportant 3 à 10, notamment 4 à 6 atomes de carbone et éventuellement 1 à 5 autres hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, ledit cycle étant éventuellement substitué par au moins un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique,

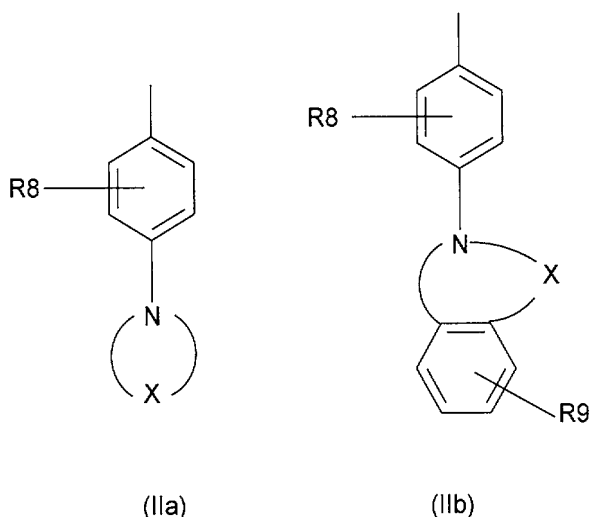
saturé ou insaturé, comportant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

- R_4 peut représenter un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl, et/ou éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P.

En l'occurrence R_5 et R_6 peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi :

- les groupements aminoaryles cycliques saturés de formule (IIa) ou (IIb)

10 :



dans lesquelles le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 3 à 30 atomes, notamment 4 à 10 et encore en particulier 5, 6 ou 7 atomes, inclus l'azote, le reste étant des atomes de carbone et/ou des hétéroatomes choisis parmi O, S, Si, P et/ou des groupements choisis parmi -NH et -NR avec R représentant un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

- un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 2 à 18, et en particulier 3 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P; et

notamment un groupement choisi parmi $-C_6H_4-CONR_2R_3$, $-C_6H_4-NR_2R_3$ et $-C_6H_4-OR_4$ avec R_2 , R_3 et R_4 ayant les significations données ci-dessus;

Notamment, R_7 peut représenter un groupement choisi parmi :

- (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;
- (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl;
- (iii) les groupements $-CN$ (nitrile), $-COOH$ (carboxylate), $-NO_2$ (nitro); -
- 10 $N=N-$ (azo); $=NH$ (imino); $-CONH_2$ (amide);
- (iv) un atome d'hydrogène;
- (v) un groupement choisi parmi $-NR_2R_3$, $-OR_4$ ou $-SR_4$ avec R_2 , R_3 et R_4 ayant les significations données ci-dessus;
- (vi) le radical R_7 pouvant en outre former, avec l'une des liaisons "i",
- 15 "j", "k", ou "g,h" prises avec le radical R_1 , ou "f" prise avec le radical R_1 , un cycle hydrocarboné saturé ayant au total 3 à 8, notamment 4 à 7, et en particulier 5 ou 6 atomes de carbone, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P.

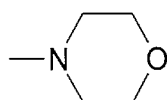
En particulier, R'_1 peut représenter l'hydrogène ou un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 1-18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl.

Notamment, R'_2 représente l'hydrogène ou un groupement choisi parmi $-NO_2$, $-NR_2R_3$ et $-C(O)NR_2R_3$, dans lesquels R_2 et R_3 , soit représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6, atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P; soit pris ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, forment un hétérocycle hydrocarboné, saturé ou insaturé, comportant 3 à 10, notamment 4 à 6 atomes de carbone et éventuellement 1 à 5 autres hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, ledit cycle étant éventuellement substitué par au moins un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en

particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P.

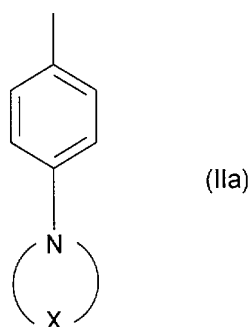
On peut plus particulièrement citer les colorants organiques de formule (I) ou (Ia) pour lesquelles :

- 5 - R_1 représente l'hydrogène; ou un groupement $-COOR$ avec R étant un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle; ou un groupement

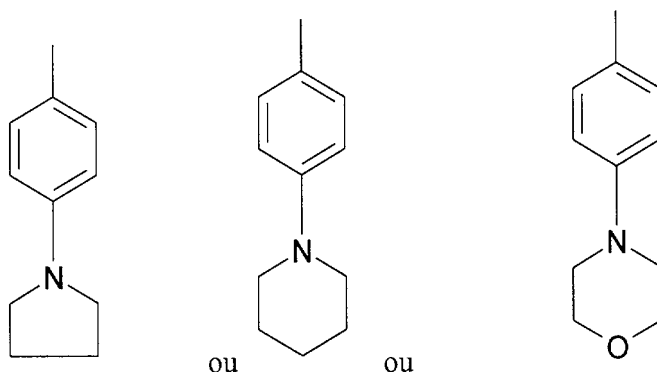


et/ou

- 10 - R_5 et R_6 représentent, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un groupement de formule (IIa) :

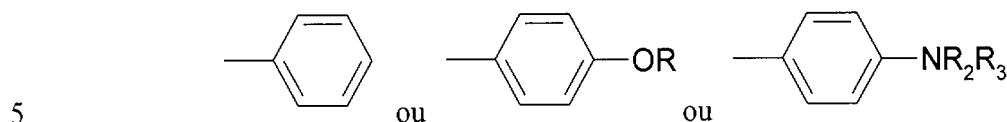


- 15 dans laquelle le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 4 à 7 atomes, notamment 5 ou 6 atomes, inclus l'azote, et notamment 3 à 5 atomes de carbone et 0 ou 1 atome d'oxygène; et en particulier un groupement de formule:



soit (ii) un groupement hydrocarboné ayant 5 à 14, notamment 6 à 10 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 2 hétéroatomes choisis parmi N, O ou S;

en particulier un groupement



dans lesquelles R est un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle; et R₂ et R₃ sont, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

et/ou

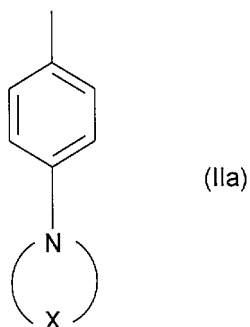
- R₇ représente un atome d'hydrogène ou un groupement -NR₂R₃, avec R₂ et R₃ représentant, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un groupement méthyle et/ou éthyle.

On peut également citer les matières colorantes naphthopyranes de formule (II) ou (IIa) pour lesquelles :

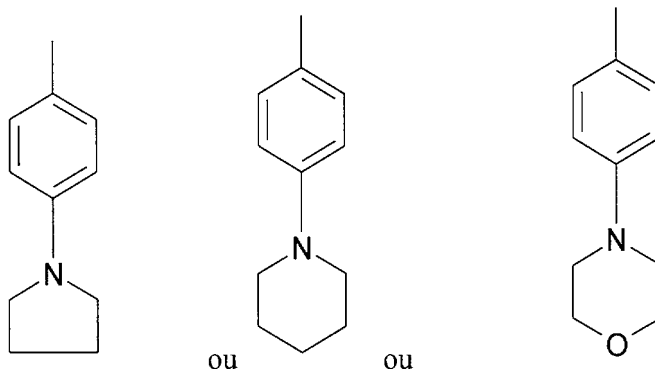
- R₁ représente l'hydrogène ou un groupement -COOR avec R étant un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle;

et/ou

- R₅ et R₆ représentent, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un groupement de formule (IIa) :

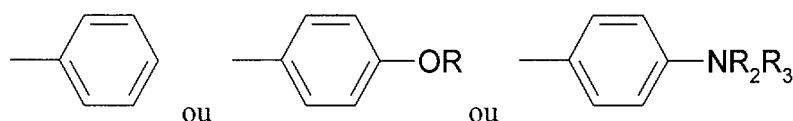


dans laquelle le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 4 à 7 atomes, notamment 5 à 6 atomes, inclus l'azote, et notamment 4 à 5 atomes de carbone et 0 ou 1 atome d'oxygène; et en particulier un groupement de formule:



- 5 soit (ii) un groupement hydrocarboné ayant 5 à 14, notamment 6 à 10 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 2 hétéroatomes choisis parmi N, O ou S;

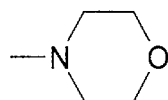
en particulier un groupement :



- 10 dans lesquelles R est un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1-6 atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle; et R₂ et R₃ sont, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

- 15 et/ou

- R'₂ représente l'hydrogène, ou un groupement -NR'R'' avec R' et R'', identiques ou différents, représentant un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un groupement méthyle et/ou éthyle; ou un groupement

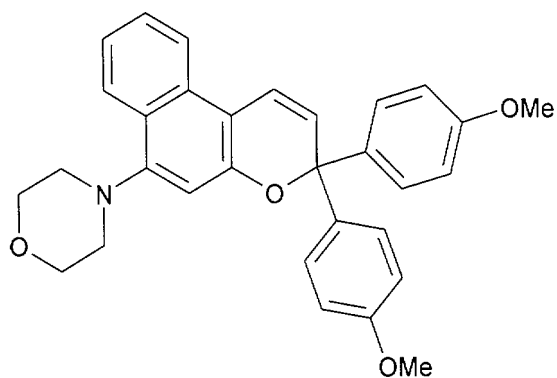


20

A titre représentatif et non limitatif des matières colorantes de type naphtopyrane, on peut citer celles décrites dans les demandes WO94/22850, WO98/45281 et WO00/18755.

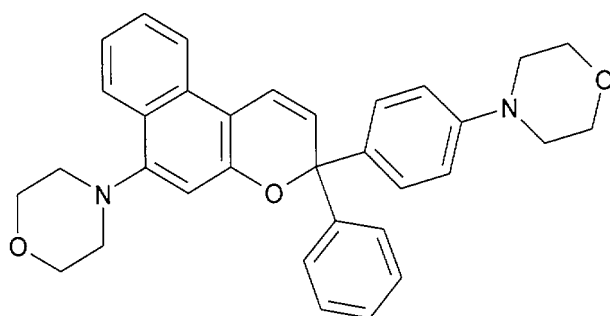
Conviennent tout particulièrement à l'invention les composés suivants :

Le 3,3-di(4-méthoxyphényl)-6-morpholino-3H-naphto[2,1-b]pyrane de
formule :



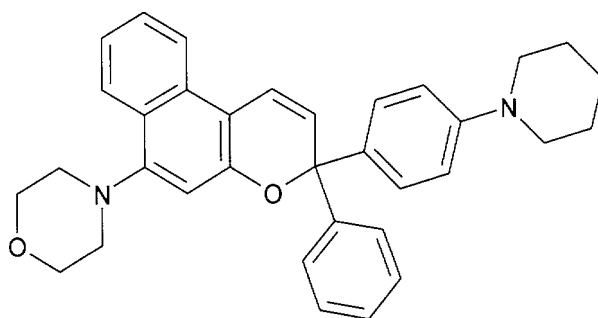
5

Le 3-phényl-3-(4-morpholinophényl)-6-morpholino-3H-naphto[2,1-b]pyrane de
formule :



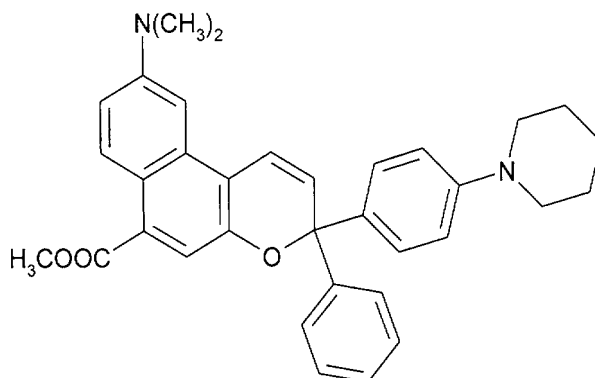
10

Le 3-phényl-3-(4-pipéridinophényl)-6-morpholino-3H-naphto[2,1-b]pyrane de
formule :



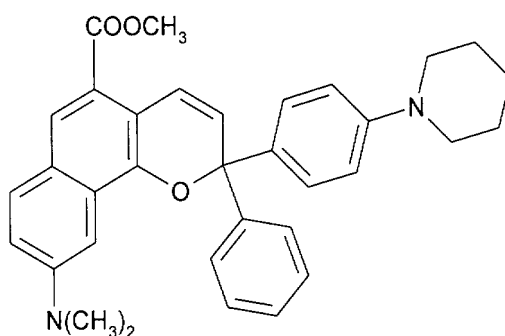
15

Le 3-phényl-3-(4-pipéridinophényl)-6-carboxyméthyl-9-N-diméthyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane de formule :



5

Le 2-phényl-2-(4-piperidinophényl)-5-carboxyméthyl-9-N-diméthyl-2H-naphto[1,2-b]pyrane de formule :



10

et leurs mélanges.

D'une manière générale, les dérivés naphtopyrane selon l'invention possèdent la propriété de changer de teinte lorsqu'ils sont éclairés par de la lumière ultraviolette et de rétablir leur couleur initiale lorsqu'ils ne sont plus éclairés par cette lumière ou encore de passer d'un état non coloré à un état coloré et inversement. En d'autres termes, de tels dérivés peuvent présenter des teintes différentes selon qu'ils sont éclairés par de la lumière contenant un certaine quantité de radiations UV comme la lumière solaire ou de la lumière artificielle.

Plus particulièrement, ils peuvent être caractérisés par un écart de teinte ΔE au moins égal à 5.

Au sens de la présente invention, ΔE figure l'écart de teinte observé au niveau de la matière photochromique entre son état excité, c'est-à-dire en présence d'irradiation UV et son état non excité, c'est-à-dire en absence d'irradiation UV.

Le ΔE peut être déterminé à partir de l'espace chromatique et plus particulièrement à partir des coordonnées chromatiques spécifiques de la matière colorante photochrome considérée, évaluées d'une part au terme de 2 minutes d'exposition à une radiation UV, généralement à l'aide d'une lumière artificielle contenant un rayonnement UV, et d'autre part au repos, c'est-à-dire 5 secondes après l'arrêt de la radiation. Le protocole de mesure est décrit de manière plus détaillée au niveau des exemples.

Avantageusement, les matières colorantes naphtopyranes susceptibles d'être mises en oeuvre selon l'invention possèdent un ΔE au moins égal à 5, notamment supérieur ou égal à 10, en particulier supérieur ou égal à 25 plus particulièrement supérieur ou égal à 35 voire supérieur ou égal à 45. Une mesure de ΔE supérieure à 30 environ signifie que la matière colorante photochrome donne une couleur vive.

Les dérivés naphtopyranes considérés selon l'invention ont par ailleurs pour avantage de répondre à bref délai soit à une excitation par de la lumière UV soit à un arrêt d'une telle excitation. Il s'en suit une modification rapide en terme de coloration. Cette modification de teinte peut ainsi se traduire dans un laps de temps avantageusement inférieur ou égal à 2 minutes, notamment inférieur ou égal à 1 minute et en particulier inférieur ou égal à 50 secondes.

Selon une variante de l'invention, la composition selon l'invention contient au moins deux matières colorantes naphtopyranes telles que définies ci-dessus, en association ou non à une seconde matière colorante notamment non photochrome.

La matière colorante naphtopyrane considérée selon l'invention peut être présente à une quantité variant de 0,001 à 20 % en poids, notamment de 0,005 à 10 % en poids, en particulier de 0,01 à 5 % en poids, et plus particulièrement de 0,05 à 2 % en poids, voire de 0,1 à 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique.

Comme précisé précédemment, elle est présente sous une forme solubilisée au sein de la composition selon l'invention. En conséquence, le choix des dérivés naphtopyrane susceptibles d'être mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention est

réalisé en prenant en compte leur solubilité dans la phase ou l'une des phases composant le milieu physiologiquement acceptable de la composition selon l'invention.

AUTRES MATIÈRES COLORANTES

5 Au sens de la présente invention, sont plus particulièrement désignées sous ce terme les matières colorantes différentes des naphthopyranes et notamment choisies parmi les colorants monochromes liposolubles et hydrosolubles, les nacres, les particules réfléchissantes et les agents de coloration goniochromatiques.

10 **Les agents de coloration goniochromatiques**

 Par « agent de coloration goniochromatique », on désigne au sens de la présente invention un agent de coloration permettant d'obtenir, lorsque la composition cosmétique est étalée sur un support, un trajet de couleur dans le plan a^*b^* de l'espace colorimétrique CIE 1976 qui correspond à une variation Dh de l'angle de la teinte h d'au moins 20°
15 lorsque l'on fait varier l'angle d'observation par rapport à la normale entre 0° et 80° , pour un angle d'incidence de la lumière de 45° .

 Le trajet de couleur peut être mesuré par exemple au moyen d'un spectrogoniorélectomètre de marque INSTRUMENT SYSTEMS et de référence GON 360 GONIOMETER, après que la composition cosmétique ait été étalée à l'état fluide avec
20 une épaisseur de $300\ \mu\text{m}$ au moyen d'un étaleur automatique sur une carte de contraste de marque ERICHSEN et de référence Typ 24/5, la mesure étant effectuée sur le fond noir de la carte.

 L'agent de coloration goniochromatique peut être présent par exemple en une quantité pouvant varier, en poids par rapport au poids total de la composition, de 0,5 à
25 60 %, voire de 1 à 20 % ou de 2 à 15 %, et mieux de 2 à 10 % pour une composition destinée à être appliquée sur les lèvres. Une composition de vernis à ongles pourra contenir par exemple entre 0,1 % et 5 % d'agent de coloration goniochromatique ; un fond de teint pourra en contenir de 10 à 15 % et un rouge à lèvres pourra en contenir de 2 à 8 % en poids.

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

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

Dans le cas d'une structure multicouche, celle-ci peut comporter par exemple au moins deux couches, chaque couche, indépendamment ou non de la (ou les) autre(s) couche(s), étant réalisée par exemple à partir d'au moins un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux suivants : MgF_2 , CeF_3 , ZnS , ZnSe , Si , SiO_2 , Ge , Te , Fe_2O_3 , Pt , Va , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , S_2O_3 , SiO , HfO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , Ag , Al , Au , Cu , Rb , Ti , Ta , W , Zn , MoS_2 , cryolithe, alliages, polymères et leurs associations.

Quant aux particules gonochromatiques à cristaux liquides susceptibles d'être mises en œuvre dans la composition selon l'invention, elles peuvent notamment être à base de polymère susceptible d'être obtenu par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

- a) au moins un premier monomère A de formule (I) Y1-A1-M1-A2-Y2 dans laquelle
- 15 - i) Y1 et Y2 , identiques ou différents, représentent un groupe polymérisable choisi parmi les groupements acrylate ou méthacrylate, un groupement époxy, un groupe isocyanate, hydroxy, vinyléther ($-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$) ou vinylester ($-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$), et
- ii) A1 et A2 , identiques ou différents, représentent un groupement de formule $-\text{CnH}_{2n}-$, dans laquelle n est un nombre entier allant de 0 à 20 et un ou plusieurs groupes méthylène dudit groupement $-\text{CnH}_{2n}-$ pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et
- 20 - iii) M1 désigne un groupement de formule générale (I') $-\text{R}_1-\text{X}_1-\text{R}_2-\text{X}_2-\text{R}_3-\text{X}_3-\text{R}_4-$, dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent un groupement divalent choisi parmi $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$, et $-\text{R}_2-\text{X}_2-\text{R}_3-$ ou $-\text{R}_2-\text{X}_2-$ ou $-\text{R}_2-\text{X}_2-\text{R}_3-\text{X}_3-$ pouvant également être une
- 25 liaison covalente simple, et $\text{X}_1, \text{X}_2, \text{X}_3$ sont des groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements 1,4-phénylène, 1,4-cyclohexylène, les groupements arylènes ou hétéroarylènes ayant un noyau aryle comprenant de 6 à 10 atomes éventuellement substitués par B1 et/ou B2 et/ou B3 , ledit hétéroarylène contenant de 1 à 3 hétéroatomes
- 30 choisis parmi les atomes O , N et S , les groupements cycloalkylènes ayant de 3 à 10 atomes de carbones éventuellement substitués par $-\text{B1}$ et/ou $-\text{B2}$ et/ou $-\text{B3}$, $-\text{B1}$, $-\text{B2}$, et $-\text{B3}$, identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_{20} , alkoxy en

- C₁-C₂₀, alkylthio en C₁-C₂₀, alkyl(C₁-C₂₀) carbonyl, alkoxy(C₁-C₂₀) carbonyl, alkyl(C₁-C₂₀) thiocarbonyl, -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂, formyle, acétyle, et des groupements alkyle, alkoxy ou alkylthio ayant de 1 à 20 atomes de carbone, interrompus par un ou plusieurs atome(s) d'oxygène ou un ou plusieurs atome(s) de soufre ou un ou plusieurs groupe(s)
- 5 ester,
- et
- b) au moins un deuxième monomère B chiral de formule (II) V1-A'1-W1-Z-W2-A'2-V2, dans laquelle
- i) V1 et V2, identiques ou différents, désignent un groupement choisi parmi
- 10 un groupement acrylate ou méthacrylate, un groupement époxy, un groupement vinyléther ou vinylester, un groupement isocyanate, un alkyle en C₁-C₂₀, un alkoxy en C₁-C₂₀, un alkylthio en C₁-C₂₀, un alkoxy(C₁-C₂₀) carbonyl, un alkyl(C₁-C₂₀)thiocarbonyl, -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂, formyle, acétyle et des groupements alkyle, alkoxy ou alkylthio, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, et interrompus par un ou plusieurs atome(s) d'oxygène
- 15 ou un ou plusieurs atome(s) de soufre ou un ou plusieurs groupe(s) ester (-CO-O-),
- et au moins V1 ou V2 désigne un groupe polymérisable choisi parmi les groupements acrylate ou méthacrylate, un groupement époxy, un groupe isocyanate, hydroxy, vinyléther (-O-CH=CH₂) ou vinylester (-CO-O-CH=CH₂),
- ii) A'1 et A'2, identiques ou différents, représentent un groupement de
- 20 formule -C_nH_{2n}-, dans laquelle n est un nombre entier allant de 0 à 20 et un ou plusieurs groupes méthylène dudit groupement C_nH_{2n} pouvant être remplacés par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et
- iii) W1 et W2 désignent un groupement divalent de formule générale R'1-X'1-R'2-X'2-R'3- dans laquelle R'1, R'2 et R'3, identiques ou différents, désignent un
- 25 groupement divalent choisi parmi -O-, -COO-, -CONH-, -CO-, -S-, -C≡C-, -CH=CH-, -N=N-, -N=N(O)-, et R'1, R'2, R'3 ou R'2-X'2 peut également être une liaison covalente simple, et X'1 et X'2 sont des groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements 1,4-phénylène, 1,4-cyclohexylène, les groupements arylènes ou hétéroarylènes ayant un noyau aryle comprenant de 6 à 10 atomes éventuellement
- 30 substitués par B'1 et/ou B'2 et/ou B'3, ledit hétéroarylène contenant de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi les atomes O, N et S, les groupements cycloalkylènes ayant de 3 à 10 atomes de carbones éventuellement substitués par -B'1 et/ou -B'2 et/ou -B'3, -B'1, -B'2, et -B'3,

identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_{20} , alkoxy en C_1-C_{20} , alkylthio en C_1-C_{20} , alkyl(C_1-C_{20})carbonyl, alkoxy (C_1-C_{20})carbonyl, alkyl(C_1-C_{20})thiocarbonyl, -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂, formyle, acétyle, et des groupements alkyle, alkoxy ou alkylthio ayant de 1 à 20 atomes de carbone, interrompus
 5 par un ou plusieurs atome(s) d'oxygène ou un ou plusieurs atome(s) de soufre ou un ou plusieurs groupe(s) ester,

et Z désigne un groupement chiral divalent comprenant au moins 4 atomes de carbone, notamment de 4 à 20 atomes de carbone, et mieux de 4 à 10 atomes de carbone, (le groupement chiral divalent comprenant au moins un carbone asymétrique, notamment
 10 un ou deux carbones asymétriques, et en particulier deux carbones asymétriques) et en particulier un groupe chiral divalent issu du groupe des dianhydrohexites, hexoses, pentoses, les dérivés binaphtyle (groupements binaphtyle), les dérivés biphenyle (groupements biphenyle), les dérivés d'acides tartriques ou des glycols optiquement actifs.

De préférence, le polymère à cristaux liquides est obtenu par
 15 polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

- a) au moins un premier monomère A de formule (I) Y1-A1-M1-A2-Y2 dans laquelle
 - i) Y1 et Y2 , identiques ou différents, représentent un groupe acrylate ou méthacrylate, de préférence un groupe acrylate ;
 - 20 - ii) A1 et A2, identiques ou différents, représentent un groupement de formule $-C_nH_{2n}-$, dans laquelle n est un nombre entier allant de 1 à 20, de préférence allant de 2 à 6, et mieux égal à 4 ;
 - iii) M1 désigne un groupement de formule générale (I') $-R_1-X_1-R_2-X_2-R_3-X_3-R_4-$, dans laquelle R1 et R4 désignent -O-, R2 et R3 désignent -COO-,
 25 et X1,X2,X3 sont un groupement 1,4 phénylène, le groupe carbonyl -CO- respectivement de R2 et de R3 étant lié respectivement au groupement X1, X3 ,

et

- b) au moins un deuxième monomère B chiral de formule (II) V1-W1-Z-W2-V2, dans laquelle
 - 30 - i) V1 désigne un groupement acrylate ou méthacrylate, et de préférence un groupe acrylate, et V2 désigne un groupement alkyle en C_1-C_{20} , un alkoxy en C_1-C_{20} , un

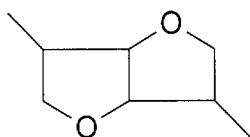
alkoxy(C₁-C₂₀)carbonyle, -OH, et de préférence désigne un groupement alkoxy en C₁-C₂₀, notamment en C₁-C₄, et en particulier un groupement méthoxy ;

ii) W1 représente un groupement divalent de formule -X'1-CO-O-,

W2 représente un groupement divalent de formule -O-CO-X'1-,

5 dans lesquelles X'1 désigne un groupe 1,4-phénylène,

et Z désigne un groupement chiral à deux liaisons, issu du groupement dianhydrohexite, en particulier un radical divalent de formule :



De préférence, le mélange de monomères comprend de 70 à 99 % en poids de monomère A et de 1 à 30 % en poids de monomère B, par rapport au poids total de monomère A et de monomère B, et mieux comprend de 90 à 95 % en poids de monomère A et de 5 à 10 % en poids de monomère B.

De préférence, la concentration des groupes polymérisables présents dans le mélange de monomère A et de monomère B (groupes polymérisables Y1, Y2 du monomère A et groupes polymérisables V1, V2 du monomère B) va de 3,2 à 15 mmol/g.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère à cristaux liquides est tel que le mélange de monomère A et de monomère B comprend des groupes polymérisables, dont au moins 90 % sont présents dans des monomères ayant au moins deux groupes polymérisables, en une concentration allant de 3,2 à 15 mmol/g.

En particulier, le polymère à cristaux liquide comprend essentiellement ou consiste en un mélange des monomères A et B définis précédemment.

Le polymère à cristaux liquide présente notamment un pas d'hélice supérieur à 450 nm, notamment allant de 455 nm à 5000 nm, en particulier allant de 455 nm à 1000 nm, voire allant de 455 nm à 650 nm.

Le monomère A peut posséder un poids moléculaire moyen en poids allant de 150 à 800, et notamment allant de 460 à 625. Le monomère A peut être en particulier un dérivé de dibenzoate d'hydroquinone non substitué.

Le monomère B peut avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 500 à 1000, et notamment allant de 500 à 700.

Le polymère à cristaux liquides peut posséder un poids moléculaire moyen en poids inférieur à 625.

Le polymère à cristaux liquides défini précédemment peut être préparé suivant les procédés connus dans l'état de la technique, tels que ceux décrits dans les documents
5 US 5362315, US 5807497, à partir du mélange de monomère décrit précédemment.

La polymérisation du mélange de monomères orienté peut, de manière déjà connue, se faire par exemple de façon radicalaire avec utilisation d'initiateurs thermiques du commerce, en utilisant des rayons d'électrons ou de la lumière UV en combinaison avec des photoinitiateurs du commerce, ou bien par des réactions d'addition ou de condensation.

10 La réticulation des mélanges de monomères, dans l'état structural chirale, se fait de préférence au moyen d'une polyréaction qui, selon le type des groupes polymérisables, polycondensables ou polyadditionnables, se déroule sous la forme d'une polymérisation radicalaire, ionique ou catalysée au métal, ou d'une réaction de polycondensation ou d'une réaction de polyaddition.

15 L'initiation de la polymérisation radicalaire peut s'effectuer au moyen d'initiateurs correspondants ou par un rayonnement par UV, en utilisant des photoinitiateurs du commerce ou par un rayonnement à haute énergie, tel qu'un rayonnement d'électrons. Un avantage de la polymérisation thermique des radicaux ou de la polymérisation via un durcissement aux rayons d'électrons réside dans le fait qu'au
20 mélange polymérisable peut également être ajouté un agent de protection contre la lumière, tel qu'un absorbeur d'UV (UVA) ou des capteurs de radicaux (HALS), pour stabiliser les pigments ou les films résultants face à la lumière UV, par exemple pour des applications extérieures, sans entraîner des pertes au niveau de la conversion de polymérisation, tel que ceci est le cas lors du durcissement aux UV, du fait de l'effet d'écrantage du photoinitiateur
25 par un UVA. Il n'y a ainsi aucune diminution de la densité de réticulation.

Si le durcissement des films se fait de façon peroxydique ou par un rayonnement d'électrons, le mélange de monomères contient de préférence des agents de protection contre la lumière, du commerce, tels que des absorbeurs à UV ou des capteurs de radicaux, en une concentration globale de 0,5 à 5 % en poids.

30 Outre les photostabilisateurs, les mélanges de monomères peuvent également contenir d'autres additifs usuels visant à inhiber l'oxydation, à inhiber la polymérisation, ou des additifs visant à améliorer les propriétés rhéologiques. De plus, les charges

absorbantes, telles que les pigments ou la suie, ainsi que des colorants ou des pigments à fluorescence peuvent être contenus.

Le film obtenu après la polymérisation est ensuite broyé en particules, notamment sous forme de plaquettes.

- 5 De préférence, les particules de polymère à cristaux liquides ont une plus grande taille allant de 1 μm à 3 mm, et de préférence allant de 30 μm à 500 μm . Ces particules sont avantageusement en forme de plaquettes.

Les particules peuvent être séparées (triées) par un procédé à sélectivité de la taille de grains.

- 10 De tels polymères et leurs particules sont décrits dans la demande EP-A-1046692.

- Comme particules de polymère à cristaux liquides, on peut notamment utiliser celles connues sous le nom CTFA Polyacrylate-4 et vendus sous les dénominations « HELICONE[®] HC Sapphire », « HELICONE[®] HC Scarabeus », « HELICONE[®] HC Jade », « HELICONE[®] HC Maple », « HELICONE[®] HC XL Sapphire », « HELICONE[®] HC XL Scarabeus », « HELICONE[®] HC XL Jade », « HELICONE[®] HC XL Maple » par la société WACKER.

- Les particules du polymère à cristaux liquide peuvent être présentes dans la composition selon l'invention à une teneur allant de 0,01 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, notamment allant de 0,1 % à 60 % en poids, en particulier allant de 1 % à 30 % en poids, et voire allant de 5 % à 15 % en poids.

Colorants monochromes liposolubles et hydrosolubles

- La composition peut comprendre à titre de seconde matière colorante au moins un colorant monochrome, notamment un colorant organique naturel tel que le carmin de cochenille, et/ou un colorant de synthèse tel que les colorants halogéno-acides, azoïques, anthraquinoniques. On peut également citer des colorants minéraux tels que le sulfate de cuivre ou de fer. On peut encore citer le brun Soudan, le rouge Soudan et le rocou, ainsi que le jus de betterave, le carotène et le bleu de méthylène.

- 30 Le colorant peut être présent dans la composition, seul ou en mélange, à raison de 0,001 à 15 % en poids, et notamment de 0,01 à 5 % en poids et notamment de 0,1 à 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les pigments

Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, destinées à colorer et/ou opacifier la composition.

5 Des pigments peuvent être présents dans la composition à titre de seconde matière colorante notamment à raison de 0,01 à 25 % en poids de la composition finale, et de préférence à raison de 3 à 10 % en poids.

Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique. Ils peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. On
10 peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, l'hydrate de chrome, le noir de carbone, les outremers (polysulfures d'aluminosilicates), le pyrophosphate de manganèse et certaines poudres métalliques telles que celles d'argent ou d'aluminium. On peut encore citer les pigments D&C et les laques couramment employées pour conférer aux lèvres et à la peau un effet de
15 maquillage, qui sont des sels de calcium, de baryum, d'aluminium, de strontium ou de zirconium.

Les nacres

Par nacres, il faut comprendre des particules irisées qui réfléchissent la lumière,
20 notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

Des nacres peuvent être présentes dans la composition à titre de seconde matière colorante notamment à raison de 0,01 à 20 % en poids, de préférence à un taux de l'ordre de 3 à 10 % en poids. Parmi les nacres envisageables, on peut citer la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou
25 d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

Les particules réfléchissantes

Par « particules réfléchissantes », on désigne au sens de la présente invention des particules dont la taille, la structure, notamment l'épaisseur de la ou des couches qui la
30 constituent et leur natures physique et chimique, et l'état de surface, leur permettent de réfléchir la lumière incidente avec une intensité suffisante pour pouvoir créer à la surface de la composition revendiquée, lorsque cette dernière est appliquée sur le support à

maquiller, des points de surbrillance visibles à l'œil nu, c'est-à-dire des points plus lumineux qui contrastent avec leur environnement en semblant briller.

Des particules réfléchissantes peuvent être présentes dans la composition à titre de seconde matière colorante en étant dispersées de manière homogène par exemple à une teneur allant de 0,1 % à 20 % par rapport au poids total de la composition, notamment de 1 % à 15 % en poids, et en particulier de 1 % à 10 % en poids, par exemple environ 2 % notamment pour une composition destinée à être appliquée sur les lèvres.

Les particules réfléchissantes qui permettent une réflexion métallique de la lumière incidente conviennent tout particulièrement. C'est le cas notamment lorsque les particules réfléchissantes permettent quelque soit leur forme, une réflexion sur une couche d'un métal, par exemple de l'argent. De telles particules s'avèrent relativement neutres vis-à-vis de la couleur de la composition.

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

La lumière réfléchi par les particules réfléchissantes peut être non iridescente, notamment dans le cas d'un reflet métallique.

Les particules réfléchissantes quelque soit leur forme, peuvent présenter une structure multicouche ou non et, dans le cas d'une structure multicouche, par exemple au moins une couche d'épaisseur uniforme, notamment d'un matériau réfléchissant.

Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un composé métallique.

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

La composition peut également comprendre à titre de seconde matière colorante au moins un composé photochrome mais distinct des dérivés naphthopyranes considérés selon l'invention. Il peut être en particulier caractérisé par un $\Delta E < 5$ et le cas échéant une insolubilité dans la composition selon l'invention. On peut notamment citer les composés

photochromes minéraux, et plus particulièrement les aluminosilicates dopés tels que la sodalite dopée par des halogènes, ou les oxydes ou hydrates métalliques tels que les oxydes de titane rendu photochrome à l'aide d'un métal choisi parmi le fer, le chrome, le cuivre, le nickel, le manganèse, le cobalt, le molybdène, tel quel ou sous forme de sel tel qu'un sulfate, un chlorate, un nitrate, un acétate. Un tel composé photochrome peut être incorporé dans la composition en une quantité de 0,001 à 20 % poids par rapport au poids total de la composition, de préférence en une quantité de 0,1 à 10 % en poids.

MILIEU PHYSIOLOGIQUEMENT ACCEPTABLE

Le milieu physiologiquement acceptable sera adapté à la nature de la surface à maquiller ou à traiter sur laquelle doit être appliquée la composition ainsi qu'à la forme sous laquelle la composition est destinée à être conditionnée, notamment solide ou fluide à température ambiante et pression atmosphérique.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une phase aqueuse et/ou au moins une phase grasse.

La composition selon l'invention peut être anhydre, ou peut également comprendre une phase aqueuse, qui peut comprendre de l'eau, une eau florale telle que de l'eau de bleuet et/ou une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS ou l'eau de LA ROCHE POSAY.

Ladite phase aqueuse peut comprendre de 0,1 à 14 % en poids, par rapport au poids total de la phase aqueuse, d'un monoalcool en C₂-C₆ comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol et l'isobutanol.

Huiles

Généralement, la composition selon l'invention comprend au moins une phase huileuse qui peut comprendre une ou plusieurs huiles cosmétiquement acceptables.

Par huile cosmétiquement acceptable selon l'invention, on entend tout corps gras liquide à 25°C, 1 atm, et ayant un poids moléculaire supérieur ou égal à 160, notamment compris entre 170 et 106, voire entre 200 et 5.105, compatible avec une application sur la peau, les muqueuses (lèvres) et/ou les phanères (ongles, cils, sourcils, cheveux).

De préférence, la phase huileuse est macroscopiquement homogène, c'est-à-dire homogène à l'œil nu.

La phase huileuse peut comprendre une ou plusieurs huiles, qui peuvent être polaires ou apolaires, volatiles ou non volatiles, et de préférence, hydrocarbonées.

5 On entend par huile polaire, une huile composée de composés chimiques comportant au moins un groupement polaire. Les groupements polaires sont bien connus de l'homme du métier : il peut s'agir notamment de groupement de type alcool, ester ou acide carboxylique.

10 En particulier, on peut définir les huiles polaires selon l'invention comme ayant un paramètre moyen de solubilité δ_a selon l'espace de solubilité de Hansen, à 25°C, de : $\delta_a \geq 5,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

Les huiles polaires comprennent les huiles plutôt polaires qui ont un paramètre moyen de solubilité à 25°C de : $5,0 \leq \delta_a \leq 7,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, et les huiles franchement polaires qui ont un paramètre moyen de solubilité à 25°C de : $\delta_a > 7,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

15 De la même manière, les huiles apolaires au sens de l'invention ont un paramètre moyen de solubilité δ_a selon l'espace de solubilité de Hansen, à 25 °C, de :

$$0 \leq \delta_a < 5,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}.$$

20 Les huiles apolaires au sens de l'invention comprennent les huiles franchement apolaires ($\delta_a = 0$) et les huiles peu polaires qui ont un paramètre moyen de solubilité à 25°C de : $0 < \delta_a < 5,0 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$.

Ainsi, plus la valeur de δ_a est élevée, plus la polarité de l'huile est élevée.

La définition et le calcul des paramètres de solubilité dans l'espace de solubilité tridimensionnel de HANSEN sont décrits dans l'article de C. M. HANSEN : "The three dimensionnal solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

25 Selon cet espace de Hansen :

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

- δ_p caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents ainsi que les forces d'interactions de KEESOM entre dipôles induits et dipôles permanents;

30 - δ_h caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.) ;

- δa est déterminé par l'équation : $\delta a = (\delta p^2 + \delta h^2)^{1/2}$

Les paramètres δp , δh , δD et δa sont exprimés en $(J/cm^3)^{1/2}$.

Lorsque la phase huileuse est un mélange de différentes huiles, les paramètres de solubilité du mélange sont déterminés à partir de ceux des composés pris séparément,

5 selon les relations suivantes :

$$\delta_{Dmel} = \frac{\sum}{i} x_i \delta D_i \quad ; \quad \delta = \frac{\sum}{i} x_i \delta p_i \quad \text{et} \quad \delta = \frac{\sum}{i} x_i \delta h_i$$

$$\delta_{amel} = (\delta_{pmel}^2 + \delta_{hmel}^2)^{1/2}$$

où x_i représente la fraction volumique du composé i dans le mélange.

Il est à la portée de l'homme du métier de déterminer les quantités de chaque

10 huile pour obtenir une phase huileuse satisfaisant aux critères souhaités.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la phase huileuse est polaire et peut comprendre principalement, voire exclusivement, une ou plusieurs huiles polaires (plutôt ou franchement polaires) en mélange, qui peuvent donc représenter 5 à 100 % en poids, notamment de 10 à 90 %, voire de 15 à 60 % et en particulier de 20 à 50 % en

15 poids du poids total de ladite phase huileuse.

Selon ce premier mode, la phase huileuse polaire présente un paramètre moyen de solubilité δa selon l'espace de solubilité de Hansen, à 25 °C, supérieur ou égal à 5,0 $(J/cm^3)^{1/2}$, notamment supérieur ou égal à 5,3, voire supérieur ou égal à 5,5 et encore mieux supérieur ou égal à 6,0 $(J/cm^3)^{1/2}$, voire supérieur ou égale à 7,0 $(J/cm^3)^{1/2}$.

20 Selon un second mode de réalisation de l'invention, la phase huileuse est apolaire et peut comprendre de 5 à 100 % en poids, notamment de 10 à 90 %, voire de 15 à 60 % et en particulier de 20 à 50 % en poids d'une ou plusieurs huiles apolaires (apolaires ou peu polaires); elle présente un paramètre moyen de solubilité δa selon l'espace de solubilité de Hansen, à 25 °C, inférieur à 5,0, notamment inférieur ou égal à 4,9, encore

25 mieux inférieur ou égal à 4,5 et encore mieux inférieur ou égal à 4,0 $(J/cm^3)^{1/2}$.

Les huiles susceptibles d'être employées dans la phase huileuse peuvent être choisies parmi, seule ou en mélange, les huiles d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique; volatiles ou non.

On entend par huile volatile, les huiles ayant, à 25 °C, une pression de vapeur
30 comprise entre 0,02 et 300 mm Hg (soit 2,66 à 40000 Pa). De préférence, on utilise des huiles volatiles dont le point éclair est de l'ordre de 30-100°C.

On peut notamment citer :

- les huiles animales ou végétales notamment formées par des esters d'acide gras et de polyols, en particulier les triglycérides liquides, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, d'amandes ou d'avocat; les huiles de poisson, le tricaprocaprylate de glycérol, ou les huiles végétales ou animales de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 20 atomes de carbone, par exemple, l'huile de Purcellin; l'huile de paraffine, de vaseline, de calophyllum, de macadamia, de colza, de coprah, d'arachide, de palme, de ricin, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales; l'huile de beurre de karité; le perhydrosqualène;
- les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 29 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 3 à 30 atomes de carbone comme par exemple le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isononanoate d'isononyle, l'isostéarate d'isostéaryle; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, l'hydroxystéarate d'octyle, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le malate de diisostéaryle, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol; les esters du pentaérythritol comme le tétraisostéarate de pentaérythrithyle ; des esters du type trimellitate de tridécyle ;
- des alcools gras notamment ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ;
- des hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam; les isoparaffines comme l'isohexadécane et l'isodécane ;

- des glycérides et notamment des acétylglycérides ou des triglycérides d'acides gras ayant 4 à 10 atomes de carbone, comme les triglycérides des acides heptanoïque, octanoïque et des acides caprique/caprylique,

- et leurs mélanges.

5 Parmi les huiles polaires particulièrement préférées, on peut citer l'octyldodécanol, l'hexyldécanol, l'octyldécanol, l'alcool oléique, l'huile de ricin, le malate de diisostéaryle, le triheptanoate de glycéryle, le trioctanoate de glycéryle, le triglycéride des acides caprique/caprylique, le triisononanoïne, le trimellitate de tridécyle, et leurs mélanges.

10 Parmi les huiles apolaires particulièrement préférées, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques notamment en C₆-C₄₀ comme les huiles de paraffine, volatiles, telles que l'isohexadécane ou l'isododécane, ou non volatiles, et leurs dérivés; la vaseline, les polydécènes hydrogénés ou non, le polyisobutène hydrogéné tel que l'huile de Parléam, le squalane, les polybutylènes, l'isononanoate d'isononyle; les huiles fluorées notamment
15 perfluorées, et leurs mélanges.

On peut notamment citer les huiles suivantes :

	$\delta a \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$
huile de ricin	9,09
2-hexyldécanol	8,55
alcool oléique	8,17
octyldodécanol	7,69
triglycéride de l'acide heptanoïque	7,29
diisostéarylmalate	7,19
triglycéride de l'acide octanoïque	6,87
triglycéride des acides caprique/caprylique	6,69
Triisononanoïne	6,54
Trimellilate de tridécyle	5,35
Isononanoate d'isononyle	4,87
Polyisobutène hydrogéné	0
Isododécane	0

On choisit de préférence la phase huileuse de manière à ce que la ou les matières colorantes photochromes y soient solubles.

La phase huileuse est de préférence comprise en une quantité de 1 à 99 % en poids, notamment 10 à 90 % en poids, de préférence 15 à 80 % en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique.

La composition selon l'invention peut comprendre en outre d'autres corps gras que les huiles ci-dessus, qui peuvent être choisis par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à conférer à la composition finale les propriétés souhaitées, par exemple en consistance et/ou en texture.

Ces corps gras additionnels peuvent être des cires, des gommes et/ou des corps gras pâteux d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, ainsi que leurs mélanges.

Une cire, au sens de la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 40°C et pouvant aller jusqu'à 200°C, généralement une dureté supérieure à 0,5 MPa, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope.

On peut notamment citer les cires d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique telles que les cires microcristallines, la cire de paraffine, le pétrolatum, la vaseline, l'ozokérite, la cire de montan; la cire d'abeilles, la cire de lanoline et ses dérivés; les cires de Candellila, d'Ouricury, de Carnauba, du Japon, le beurre de cacao, les cires de fibres de lièges ou de canne à sucre, la cire de lignite, la cire de son de riz, la cire de sapin, la cire de coton; les huiles hydrogénées ayant une température de fusion supérieure à 40°C (environ), comme l'huile de jojoba hydrogénée; les esters gras et les glycérides concrets à 25°C; les cires de polyéthylène et les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch; des huiles hydrogénées concrètes à 25°C; des lanolines.

Les corps gras pâteux ont généralement un point de fusion compris entre 25 et 60°C, de préférence entre 30 et 45°C, et/ou une dureté allant de 0,001 et 0,5 MPa, de préférence entre 0,005 et 0,4 MPa. On peut notamment citer les lanolines et leurs dérivés, ou les esters de cholestérol.

Ces corps gras additionnels peuvent être présents en une quantité de 0,1 à 50 % en poids, notamment de 3 à 40 % en poids, encore mieux de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Tensioactifs

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre un tensioactif, notamment lorsqu'elle se présente sous forme d'émulsion, en particulier en une
 5 quantité de 0,01 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

On peut citer, seuls ou en mélange, les sels alcalins, les sels d'ammonium, les sels d'amines ou les sels d'aminoalcools des composés suivants : les alcoylsulfates, alcoyléther sulfates, alcoylamides sulfates et éthers sulfates, alcoylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates, alcoylsulfonates, alcoylamides sulfonates, alcoylarylsulfonates,
 10 α -oléfines sulfonates, paraffines sulfonates, alcoylsulfosuccinates, alcoyléthersulfosuccinates, alcoylamides sulfosuccinates, alcoylsulfosuccinamates, alcoylsulfoacétates, alcoylpolyglycérol carboxylates, alcoylphosphates/alcoylétherphosphates, acylsarcosinates, alcoylpolypeptidates, alcoylamidopolypeptidates, acyliséthionates, alcoyllaurates. Le radical alcoyle ou acyle
 15 dans tous ces composés désigne généralement une chaîne de 12 à 18 atomes de carbone.

On peut aussi citer les savons et les sels d'acides gras tels que les acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée et notamment les sels d'amines tels que les stéarates d'amines; les acyl lactylates dont le radical acyle comprend 8-20 atomes de carbone; les acides carboxyliques
 20 d'éthers polyglycoliques.

On peut encore citer les alcools, les alcoylphénols et acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse comportant 8 à 18 atomes de carbone; des copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, des amines grasses
 25 polyéthoxylées, des éthanolamides, des esters d'acides gras de glycol, des esters d'acides gras (stéarate, oléate) du sorbitan oxyéthylénés ou non, des esters d'acides gras du saccharose, des esters d'acides gras de polyéthylèneglycol (monostéarate ou monolaurate de polyéthylène glycol); des triesters phosphoriques, des esters d'acides gras de dérivés de glucose; les alkylpolyglycosides et les alkylamides des sucres aminés; les produits de
 30 condensation d'un α -diol, d'un monoalcool, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol ou un précurseur de glycidol.

On peut également citer le trioléyl phosphate; les ester d'acides gras de polyols comme les mono-, di-, tri- ou sesqui-oléates ou stéarates de sorbitol ou de glycérol, les laurates de glycérol ou de polyéthylène glycol; les alkyl ou alkoxy diméthicones copolyols à chaîne alkyle ou alkoxy pendante ou en bout de squelette siliconé ayant par exemple de 6
 5 à 22 atomes de carbone; les alkyl (lauryl, cétyl, stéaryl, octyl) éthers polyoxyéthylénés et les diméthicones copolyols.

Agent épaississant

La composition selon l'invention peut encore comprendre un ou plusieurs
 10 agents épaississants, par exemple dans des concentrations de 0,01 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

L'agent épaississant peut être choisi parmi, seul ou en mélange :

- les biopolymères polysaccharidiques comme la gomme de xanthane, la gomme de caroube, la gomme de guar, les alginates, les celluloses modifiées telles que
 15 l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et la carboxyméthylcellulose, les dérivés de l'amidon, les dérivés d'éthers de cellulose possédant des groupes ammonium quaternaires, les polysaccharides cationiques;
- les polymères synthétiques comme les acides polyacryliques tels que les polymères poly(méth)acrylates de glycéryle tels que l'HISPAGEL ou le LUBRAGEL des
 20 sociétés HISPANO QUIMICA ou GARDIAN, la polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique, les polymères réticulés d'acrylamide et d'acrylate d'ammonium tels que le PAS 5161 ou BOZEPOL C de HOECHST; les copolymères acrylate/octyl-acrylamide tels que le Dermacryl de National Starch; les polymères à base de polyacrylamide tels que le SEPIGEL 305 de SEPPIC, les polymères réticulés d'acrylamide et de chlorure de
 25 méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium tels que le SALCARE SC 92 de ALLIED COLLOIDS,
- le silicate de magnésium et d'aluminium;
- les argiles éventuellement modifiées comme les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C₁₀ à C₂₂, comme l'hectorite modifiée par du
 30 chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium ;
- la silice éventuellement modifiée;

- les galactomannanes comportant un à six et mieux de deux à quatre groupes hydroxyle par ose, substitués par une chaîne alkyle saturée ou non, comme la gomme de guar alkylée par des chaînes alkyle en C₁ à C₆ et mieux en C₁ à C₃ et plus particulièrement la guar éthylée ayant un degré de substitution de 2 à 3 telle que celle vendue par la société
- 5 Aqualon sous le nom N-HANCE-AG ;
 - les dérivés de cellulose tel que l'éthylcellulose.
 - les copolymères séquencés, notamment de type "dibloc" ou "tribloc" du type polystyrène/polyisoprène, polystyrène/polybutadiène, polystyrène/copoly(éthylène-butylène) ou encore polystyrène/copoly(éthylène-propylène) tels que ceux vendus sous le
 - 10 nom de 'Kraton' par Shell Chemical;
 - les polymères de type polyamide, par exemple comportant un squelette polymérique ayant des motifs répétitifs amide, et éventuellement au moins une chaîne grasse pendante et/ou au moins une chaîne terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide, parmi lesquels on
 - 15 peut citer les produits commerciaux vendus par la société Arizona Chemical sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100 qui sont un mélange de copolymères d'un diacide en C36 condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne en poids d'environ 6000, les groupes ester terminaux résultant de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

20

Polymère filmogène

Selon l'application envisagée, la composition peut comprendre en outre au moins un polymère filmogène. Ceci est généralement le cas lorsque l'on souhaite préparer une composition de type vernis à ongles, mascara, eye-liner ou laque à lèvres.

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

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

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

carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle et les monomères styréniques comme le styrène et l'alpha-méthyl styrène. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesterers, les polyesterers amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques insolubles dans l'eau tels que la nitrocellulose, l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, l'acétopropionate de cellulose, l'éthyl cellulose, et leurs mélanges.

Les polymères peuvent être dissous ou dispersés dans le milieu cosmétiquement acceptable. Les polymères peuvent être présents à une teneur allant de 0,01 % à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition peut également comprendre un plastifiant choisi parmi les plastifiants usuels et qui peut être présent à une teneur allant de 0,1 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Charge

La composition peut comprendre en outre des charges habituellement utilisées dans les compositions cosmétiques.

Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires, destinées à donner du corps ou de la rigidité à la composition, et/ou de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage.

Les charges, qui peuvent être présentes à raison de 0,01 à 60 % en poids, de préférence de 3 à 10 %, dans la composition, peuvent être minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres

de Nylon et de polyéthylène, le Téflon, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères de polymère telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls de Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le carbonate ou l'hydrocarbonate de magnésium, des savons métalliques
5 dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone.

LES ADDITIFS

La composition peut en outre comprendre un filtre UV qui peut être incorporé dans la composition en une quantité de 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids total de
10 la composition, de préférence en une quantité de 0,1 à 10 % en poids. On peut notamment citer, parmi les filtres solaires susceptibles d'être employés, les composés appartenant aux familles des para-aminobenzoïques; des salicylates; des dibenzoylméthanes; des cinnamates; des dérivés de β,β' -diphénylacrylate; des benzophénones; des benzylidène camphres; des phenyl benzimidazoles; des triazines; des phenyl benzotriazoles; des
15 anthraniliques; des imidazolines et/ou des benzalmalonates.

La composition selon l'invention peut également être exempte de filtre U.V.

La composition peut comprendre en outre tout additif usuellement utilisé dans le domaine cosmétique, tel que des antioxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques lipophiles ou hydrophiles, des hydratants, des
20 vitamines, des sphingolipides, des agents autobronzants tels que la DHA, des azurants optiques, des agents antimousses, des agents séquestrants.

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

FORMULATION GALENIQUE

La composition cosmétique selon l'invention trouve notamment une application particulièrement intéressante dans le domaine du maquillage de la peau, des semi-
30 muqueuses, des muqueuses et/ou des phanères (ongles, cils, sourcils, poils et cheveux).

Elle peut comprendre ou se présenter sous la forme d'une suspension, une dispersion notamment d'huile dans de l'eau grâce à des vésicules; une solution huileuse

éventuellement épaissie voire gélifiée; une émulsion huile-dans-eau, eau-dans-huile, ou multiple; un gel ou une mousse; un gel huileux ou émulsionné; une dispersion de vésicules notamment lipidiques; une lotion biphasé ou multiphasé; un spray; une poudre libre, compacte ou coulée; une pâte anhydre. Cette composition peut avoir l'aspect d'une lotion,
 5 d'une crème, d'une pommade, d'une pâte souple, d'un onguent, d'un solide coulé ou moulé et notamment en stick ou en coupelle, ou encore de solide compacté.

La composition cosmétique selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau du corps ou du visage, des lèvres et des cheveux, d'un produit solaire ou autobronzant, voire d'un produit capillaire.

10 Elle trouve une application particulière dans le domaine des rouges à lèvres, des fonds de teint, des fards à joues ou à paupières, des poudres libres ou compactes, des crèmes teintées, des produits de maquillage du corps, des produits de coloration de la peau, des eye-liners et des mascaras.

La composition cosmétique selon l'invention peut être obtenue selon les
 15 procédés de préparation classiquement utilisés en cosmétique.

Les exemples soumis ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif du domaine de l'invention.

EXEMPLES

20 Les pourcentages ci-après sont tous exprimés en poids par rapport au poids total de la composition.

Protocole de mesure du ΔE :

25 - 1 % en poids de la matière colorante naphthopyrane photochrome considérée est formulée dans 100 % en poids d'une base blanche de rouge à lèvres de la composition suivante :

	-	octyl-2 dodecanol	0,5 %
	-	hectorite modifiée par chlorure de di-stearyl di-méthyl ammonium	0,6 %
30	-	lanoline liquide	27,2 %
	-	cire microcristalline	10,5 %
	-	cire d'abeille polyglycérinée (3 moles)	4,2 %

	- lanoline acétylée	6,7 %
	- huile d'arara (esters d'acide oléique)	13,5 %
	- cire de lanoline oxypropylénée (5 op)	6,7 %
	- érucate d'oléyle	13,5 %
5	- triglycérides d'acides oléique-linoléique-linolénique	1,7 %
	- triglycérides d'acides palmitique-oléique-linoléique	13,5 %
	- hyaluronate de sodium	0,1 %
10	- conservateurs	0,1 %
	- vitamine	0,5 %
	- filtre UV	0,7 %

Sur une carte de contraste de marque LENETA et de référence FORM 1A PENOPAC, on étale une couche de 50 µm d'épaisseur de cette composition, à l'aide d'un
 15 étaleur automatique. La couche recouvre au moins le fond blanc de la carte.

Les mesures de réflexion sont effectuées à l'aide d'un spectrocolorimètre MINOLTA 3700D. On détermine ainsi les coordonnées trichromatiques initiales de la composition avant irradiation (L_0 , a_0 et b_0). On soumet ensuite la composition à un flux de 2 mW/cm² d'un rayonnement UVA pendant deux minutes puis aussitôt après l'arrêt de
 20 l'irradiation, on détermine les nouvelles coordonnées trichromatiques (L , a et b). Il s'écoule moins de 5 secondes entre l'arrêt de l'irradiation et la détermination des nouvelles coordonnées.

Le ΔE est calculé de la manière suivante :

$$\Delta E = [(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2]^{1/2}$$

25

Matières colorantes de type naphtopyrane

Les matières colorantes naphtopyranes utilisées dans les formulations ci-après sont des dérivés naphtopyranes de la société James Robinson commercialisés sous les dénominations suivantes :

Reversacol	Corn Yellow	Réf. 1
Reversacol	Flame	Réf. 2
Reversacol	Aqua Green	Réf. 3
Reversacol	Ruby	Réf. 4

Leurs ΔE respectifs ont été appréciés selon le protocole décrit dans la description. Le tableau I rend compte des écarts de teinte (ΔE) obtenus après 2 minutes d'exposition.

5

Photochromes	ΔE
Réf. 1	51
Réf. 2	53
Réf. 3	6
Réf. 4	49

Pour vérifier les propriétés effets de couleur dynamiques d'une composition conforme à l'invention, on a réalisé une formulation de fond de teint ayant la composition suivante :

10

Fond de teint

Composition	%
Eau	Qsp 100
Veegum	0,7
Propylène glycol	6
Polysorbate 20	30,7
Oxydes de fer	0,4
Colorants photochromes : Réf 1, 2 et 3	0,1
Isononanoate d'isononyle	22
Acide stéarique	1
Méthyl glucose sesquistearate	3,5
Silicone	10

15

Les trois colorants photochromes y ont été simultanément introduits ; Réf 1 à raison de 0,07 % en poids, Réf 2 à raison de 0,02 % en poids et Réf 3 à raison de 0,01 %.

L'efficacité en terme de dynamique des couleurs est vérifiée pour la composition photochrome correspondante. Il suffit d'incorporer une faible concentration notamment de l'ordre de 0,1 % en poids de(s) colorant(s) photochrome(s) par rapport au poids total de la composition pour que la crème faiblement teintée à l'origine, se fonce en quelques secondes sous exposition au soleil.

Rouge à lèvres en bâtonnet

		% en poids
	Néopentanoate d'octyldodécyle	17,0
	Triglycéride d'acide caprique/caprylique	10,2
10	Huile de lanoline	15,0
	Lanoline acétylée	10,2
	Polybutène	15,0
	Colorant photochrome (Réf. 4)	2
	Particules de verre enrobées d'argent	2
15	(METASHINE®)*	
	Pigment goniochromatique (SICOPEARL®)**	3,0
	Cire microcristalline	2,5
	Cire de polyéthylène	7,4
	Phényl triméthicone	7,0
20	Polyisobutène hydrogéné	6,5
	Parfum, conservateur, antioxydant	qs

* commercialisé par la société TOYAL

** commercialisé par la société BASF

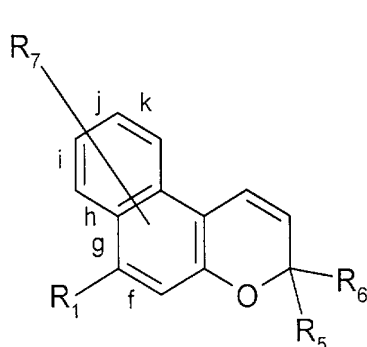
25

On obtient un bâtonnet de rouge à lèvres présentant également de bonnes propriétés dynamiques de couleur en réponse à une excitation lumineuse UV.

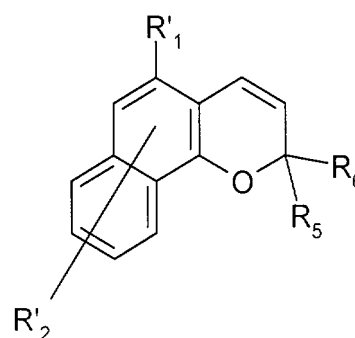
REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable au moins deux matières colorantes, dont au moins une matière colorante de type naphtopyrane sous une forme solubilisée.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la matière colorante de type naphtopyrane est au moins un 2H-naphto-[2,1-b]-pyrane de formule (I) ou un 3H-naphto-[2,1-b]-pyrane de formule (II) :



(I)



(II)

dans lesquelles :

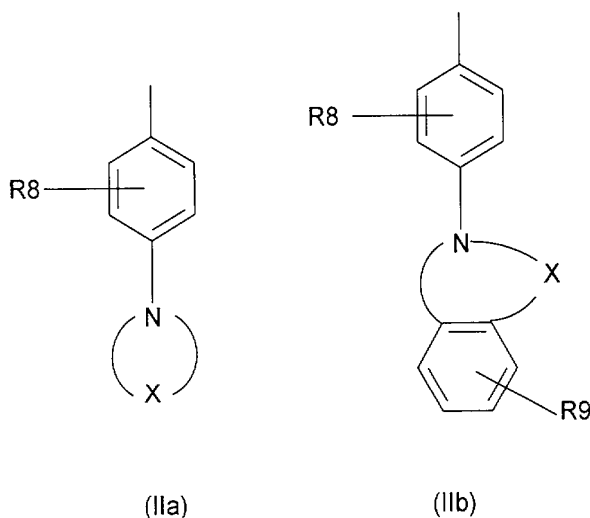
- R_1 représente :
 - (i) un atome d'hydrogène;
 - (ii) un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12, voire 1 à 6 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;
 - (iii) un cycle hydrocarboné formé avec l'une des liaisons "f" ou "gh" et le radical R_7 ; ou
 - (iv) un groupement choisi parmi $-\text{COOR}_4$, $-\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_3$, $-\text{NR}_2\text{R}_3$, $-\text{OR}_4$ et $-\text{SR}_4$, dans lequel :
- R_2 et R_3 soit représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P,

soit pris ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, forment un hétérocycle hydrocarboné, saturé ou insaturé, comportant 3 à 10, notamment 4 à 6 atomes de carbone et éventuellement 1-5 autres hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, ledit cycle étant éventuellement substitué par au moins un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

- R_4 représente un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl, et/ou éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

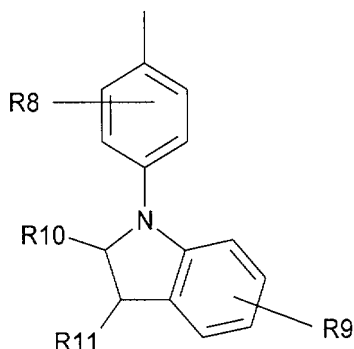
- R_5 et R_6 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi :

- les groupements aminoaryles cycliques saturés de formule (IIa) ou (IIb) :



dans lesquelles le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 3 à 30 atomes, notamment 4 à 10 et encore mieux 5 à 8 en particulier 5, 6 ou 7 atomes, inclus l'azote, le reste étant des atomes de carbone et/ou des hétéroatomes choisis parmi O, S, Si, P et/ou des groupements choisis parmi -NH et -NR avec R représentant un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

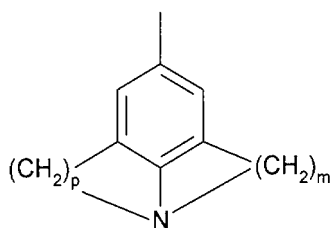
- (ii) les groupements indolinoaryles de formule (III) :



(III)

dans laquelle R_{10} et R_{11} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12, voire 1 à 6 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl; (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl; (iii) les groupements -CN (nitrile), -COOH (carboxylate), -NO₂ (nitro); (iv) un atome d'hydrogène; (v) un groupement choisi
 5
 10
 15
 parmi -C(O)NR₂R₃, -NR₂R₃, -OR₄ ou -SR₄ avec R₂, R₃ et R₄ ayant les significations données ci-dessus; (vi) les radicaux R_{10} et R_{11} pouvant former ensemble un cycle hydrocarboné saturé ou insaturé ayant au total 5 à 8 atomes (incluant les atomes du cycle indoline), lesdits atomes étant choisis parmi C, O, S et/ou NR avec R représentant H ou un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, voire 1 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P,

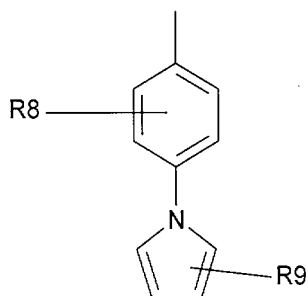
- (iii) les groupements de formule (IV) :



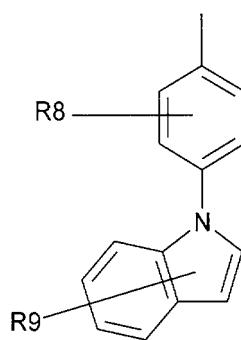
(IV)

dans laquelle m et p sont, indépendamment l'un de l'autre, des entiers allant de 2 à 5;

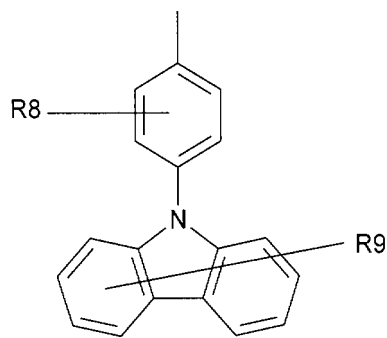
- (iv) les groupements aminoaryles cycliques insaturés de formules (Va), (Vb) ou (Vc) :



(Va)



(Vb)



(Vc)

dans lesquelles R_8 et R_9 , représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12, voire 1 à 6 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl; (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl; (iii) les groupements -CN (nitrile), -COOH (carboxylate), -NO₂ (nitro); (iv) un atome d'hydrogène; (v) un groupement choisi parmi -C(O)NR₂R₃, -NR₂R₃, -OR₄ ou -SR₄ avec R₂, R₃ et R₄ ayant les significations données ci-dessus;

- (v) un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 2 à 18, et en particulier 3 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P; et notamment un groupement choisi parmi $-C_6H_4-CONR_2R_3$, $-C_6H_4-NR_2R_3$ et $-C_6H_4-OR_4$ avec R_2 , R_3 et R_4 ayant les significations données ci-dessus;
- R_7 représente un groupement choisi parmi :
 - (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;
 - (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl;
 - (iii) les groupements $-CN$ (nitrile), $-COOH$ (carboxylate), $-NO_2$ (nitro); $-N=N-$ (azo); $=NH$ (imino); $-CONH_2$ (amide);
 - (iv) un atome d'hydrogène;
 - (v) un groupement choisi parmi $-C(O)NR_2R_3$, $-NR_2R_3$, $-OR_4$ ou $-SR_4$ avec R_2 , R_3 et R_4 ayant les significations données ci-dessus;
 - (vi) le radical R_7 pouvant en outre former, avec l'une des liaisons "i", "j", "k", ou "g,h" prises avec le radical R_1 , ou "f" prise avec le radical R_1 , un cycle hydrocarboné saturé ayant au total 3 à 8, notamment 4 à 7, et en particulier 5 ou 6 atomes de carbone, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;
 - R'_1 représente un groupement choisi parmi :
 - (i) un atome d'hydrogène;
 - (ii) un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 1-18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;
 - (iii) un groupement choisi parmi $-C(O)NR_2R_3$, $-NR_2R_3$, $-OR_4$ et $-SR_4$, avec R_2 , R_3 et R_4 ayant les significations données ci-dessus;
 - R'_2 représente un groupement choisi parmi :
 - (i) les groupements hydrocarbonés ayant 1 à 30, notamment 1 à 18, et en particulier 1 à 12 atomes de carbone, linéaires ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés,

éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, et/ou éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl;

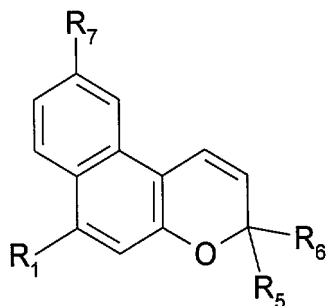
- (ii) les atomes d'halogène, et notamment F, Br et/ou Cl;
- (iii) les groupements -CN (nitrile), -COOH (carboxylate), -NO₂ (nitro); -

5 N=N- (azo); =NH (imino); -CONH₂ (amide);

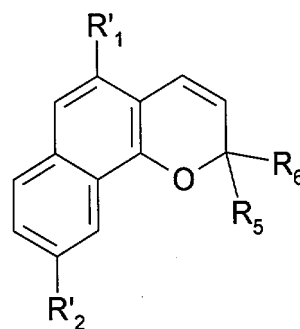
- (iv) un atome d'hydrogène;
- (v) un groupement choisi parmi -C(O)NR₂R₃, -NR₂R₃, -OR₄ ou -SR₄ avec

R₂, R₃ et R₄ ayant les significations données ci-dessus.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle
10 comprend au moins une matière colorante de type naphtopyrane répondant à la formule (Ia) ou (IIa) suivante :



(Ia)



(IIa)

dans lesquelles R₁, R₅, R₆, R₇, R'₁ et R'₂ sont tels que définis tels en revendication 2.

15 4. Composition selon la revendication 2 ou 3, caractérisée en ce que :

- R₁ représente un atome d'hydrogène; un cycle hydrocarboné avec l'une des liaisons "f" ou "gh" et le radical R₇; ou un groupement choisi parmi -COOR₄, -NR₂R₃, -OR₄ et -SR₄, dans lequel :

20 - R₂ et R₃ soit peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 12, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P,

soit pris ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont reliés, peuvent former un hétérocycle hydrocarboné, saturé ou insaturé, comportant 3-10, notamment 4 à 6 atomes de

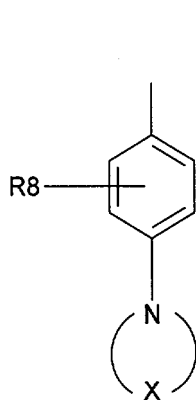
carbone et éventuellement 1 à 5 autres hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P, ledit cycle étant éventuellement substitué par au moins un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant éventuellement 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

et/ou

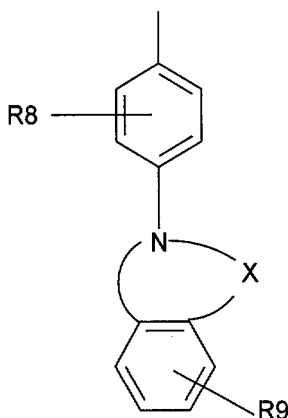
- R_4 représente un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement halogéné ou perhalogéné, notamment par F, Br et/ou Cl, et/ou éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P.

et/ou

- R_5 et R_6 peuvent représenter, indépendamment l'un de l'autre, un groupement choisi parmi :
- les groupements aminoaryles cycliques saturés de formule (IIa) ou (IIb) :



(IIa)



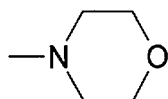
(IIb)

dans lesquelles le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 3 à 30 atomes, notamment 4 à 10 et encore en particulier 5, 6 ou 7 atomes, inclus l'azote, le reste étant des atomes de carbone et/ou des hétéroatomes choisis parmi O, S, Si, P et/ou des groupements choisis parmi -NH et -NR avec R représentant un radical hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

- un groupement hydrocarboné ayant 1 à 30, notamment 2 à 18, et en particulier 3 à 12 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P; et notamment un groupement choisi parmi $-C_6H_4-CONR_2R_3$, $-C_6H_4-NR_2R_3$ et $-C_6H_4-OR_4$ avec R_2 , R_3 et R_4 ayant les significations données ci-dessus;

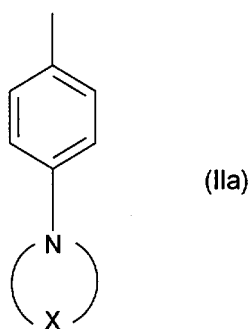
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une matière colorante de type naphtopyrane répondant à la formule (I) ou (Ia) pour lesquelles :

- R_1 représente l'hydrogène; ou un groupement $-COOR$ avec R étant un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle; ou un groupement

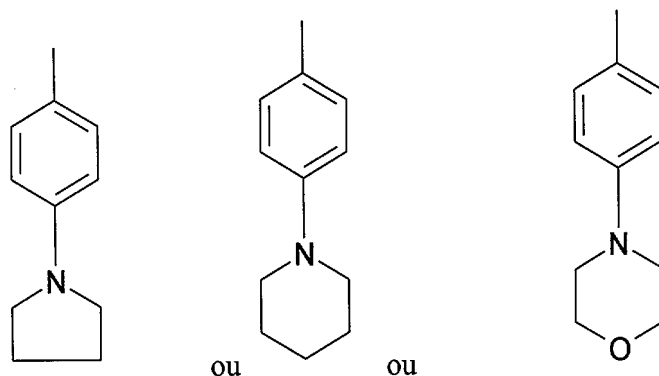


et/ou

- R_5 et R_6 représentent, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un groupement de formule (IIa) :



- dans laquelle le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 4 à 7 atomes, notamment 5 ou 6 atomes, inclus l'azote, et notamment 3 à 5 atomes de carbone et 0 ou 1 atome d'oxygène; et en particulier un groupement de formule:



soit (ii) un groupement hydrocarboné ayant 5 à 14, notamment 6 à 10 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 2 hétéroatomes choisis parmi N, O ou S;

et/ou

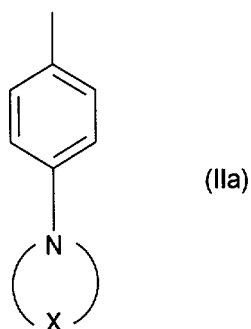
- R_7 représente un atome d'hydrogène ou un groupement $-NR_2R_3$, avec R_2 et R_3 représentant, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un groupement méthyle et/ou éthyle.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une matière colorante de type naphtopyrane répondant à la formule (II) ou (IIa) pour lesquelles :

- R'_1 représente l'hydrogène ou un groupement $-COOR$ avec R étant un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle;

et/ou

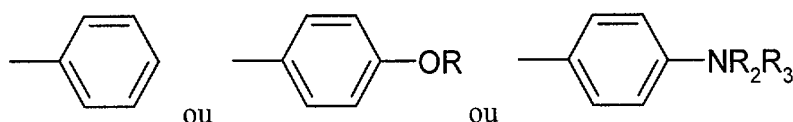
- R_5 et R_6 représentent, indépendamment l'un de l'autre, soit (i) un groupement de formule (IIa) :



dans laquelle le cycle comportant N et X est un cycle saturé qui comprend au total 4 à 7 atomes, notamment 5 à 6 atomes, inclus l'azote,

soit (ii) un groupement hydrocarboné ayant 5 à 14, notamment 6 à 10 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 2 hétéroatomes choisis parmi N, O ou S;

en particulier un groupement :



dans lesquelles R est un radical hydrocarboné saturé ayant 1 à 12, notamment 1 à 6, atomes de carbone, et notamment un radical méthyle ou éthyle; et R₂ et R₃ sont, indépendamment l'un de l'autre, un groupement hydrocarboné ayant 1 à 20, notamment 1 à 15, et en particulier 1 à 6 atomes de carbone, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, éventuellement comportant 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et P;

et/ou

- R'₂ représente l'hydrogène, ou un groupement -NR'R'' avec R' et R'', identiques ou différents, représentant un groupement hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une matière colorante de type naphtopyrane choisie parmi :

- le 3,3-di(4-méthoxyphényl)-6-morpholino-3H-naphto[2,1-b]pyrane
- le 3-phényl-3-(4-morpholinophényl)-6-morpholino-3H-naphto[2,1-b]pyrane
- le 3-phényl-3-(4-pipéridinophényl)-6-morpholino-3H-naphto[2,1-b]pyrane
- le 3-phényl-3-(4-pipéridinophényl)-6-carboxyméthyl-9-N-diméthyl-3H-naphto[2,1-b]pyrane
- le 2-phényl-2-(4-piperidinophényl)-5-carboxyméthyl-9-N-diméthyl-2H-naphto[1,2-b]pyrane et
- leurs mélanges.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins deux matières colorantes de type naphtopyrane distinctes.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend à raison de 0,001 à 20 % en poids, notamment de 0,005 à 10 % en poids, en particulier de 0,01 à 5 % en poids, plus particulièrement de 0,05 à 2 % en poids, voire de 0,1 à 1 % en poids de matière(s) colorante(s) naphthopyrane(s), par rapport au poids total de la composition.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle associe à au moins une matière colorante de type naphthopyrane au moins une seconde matière colorante différente d'un naphthopyrane.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que la seconde matière colorante est choisie parmi les agents de coloration goniochromatiques, colorants monochromes hydrosolubles ou liposolubles, pigments, particules réfléchissantes, nacres et leurs mélanges.
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre de seconde matière colorante au moins un agent de coloration goniochromatique.
13. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 60 %, en particulier de 1 à 20 % notamment de 2 à 15 %, voire de 2 à 10 % en poids d'un agent de coloration goniochromatique par rapport au poids total de la composition.
14. Composition selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisée en ce que l'agent de coloration goniochromatique est choisi parmi les structures multicouches interférentielles et les agents de coloration à cristaux liquides.
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'agent de coloration goniochromatique à structures multicouche interférentielles comporte au moins deux couches, chaque couche, indépendamment ou non de la (ou les) autre(s) couche(s), étant réalisée à partir d'au moins un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux suivants : MgF_2 , CeF_3 , ZnS , ZnSe , Si , SiO_2 , Ge , Te , Fe_2O_3 , Pt , Va , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , S_2O_3 , SiO , HfO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , Ag , Al , Au , Cu , Rb , Ti , Ta , W , Zn , MoS_2 , cryolithe, alliages, polymères et leurs associations.
16. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'agent de coloration à cristaux liquides est obtenu par polymérisation d'un mélange de monomères comprenant :

a) au moins un premier monomère A de formule (I) Y1-A1-M1-A2-Y2
dans laquelle

i) Y1 et Y2, identiques ou différents, représentent un groupe acrylate ou méthacrylate, de préférence un groupe acrylate ;

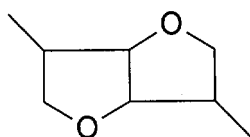
5 ii) A1 et A2, identiques ou différents, représentent un groupement de formule -C_nH_{2n}-, dans laquelle n est un nombre entier allant de 1 à 20, de préférence allant de 2 à 6, et mieux égal à 4 ;

10 iii) M1 désigne un groupement de formule générale (I') -R₁-X₁-R₂-X₂-R₃-X₃-R₄-, dans laquelle R₁ et R₄ désignent -O-, R₂ et R₃ désignent -COO-, et X₁, X₂, X₃ sont un groupement 1,4 phénylène, le groupe carbonyle -CO- respectivement de R₂ et de R₃ étant lié respectivement au groupement X₁, X₃,
et

b) au moins un deuxième monomère B chiral de formule (II) V1-W1-Z-W2-V2, dans laquelle

15 i) V1 désigne un groupement acrylate ou méthacrylate, et de préférence un groupe acrylate, et V2 désigne un groupement alkyle en C₁-C₂₀, un alkoxy en C₁-C₂₀, un alkoxy(C₁-C₂₀)carbonyl, -OH, et de préférence désigne un groupement alkoxy en C₁-C₂₀, notamment en C₁-C₄, et en particulier un groupement méthoxy ;

20 ii) W1 représente un groupement divalent de formule -X'1-CO-O-,
W2 représente un groupement divalent de formule -O-CO-X'1-,
dans lesquelles X'1 désigne un groupe 1,4-phénylène,
et Z désigne un groupement chiral à deux liaisons, issu du groupement dianhydrohexite, en particulier un radical divalent de formule :



25 17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que l'agent de coloration à cristaux liquides est obtenu à partir d'un mélange de monomères comprenant de 70 à 99 % en poids de monomère A et de 1 à 30 % en poids de monomère B, par rapport au poids total de monomère A et de monomère B, et notamment comprenant de 90 à 95 % en poids de monomère A et de 5 à 10 % en poids de monomère B.

18. Composition selon la revendication 14, 16 ou 17, caractérisée en ce que l'agent de coloration à cristaux liquides est présent à une teneur allant de 0,01 % à 99 % en poids, notamment allant de 0,1 % à 60 % en poids, en particulier allant de 1 % à 30 % en poids, et voire allant de 5 % à 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

5 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre de seconde matière colorante au moins un colorant liposoluble ou hydrosoluble, notamment présent à raison de 0,001 à 15% en poids par rapport au poids total de ladite composition.

10 20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre de seconde matière colorante au moins un pigment notamment présent à raison de 0,01 à 25 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

15 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre de seconde matière colorante au moins une nacre, notamment présente à raison de 0,01 à 20 % en poids par rapport au poids total de ladites composition.

20 22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend à titre de seconde matière colorante au moins des particules réfléchissantes, notamment présentes à raison de 0,1 % à 20 % par rapport au poids total de la composition.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une phase huileuse.

25 24. Composition selon la revendication 23, caractérisée en ce que la phase huileuse comprend une ou plusieurs huiles, polaires ou apolaires, volatiles ou non volatiles, notamment hydrocarbonées.

25. Composition selon la revendication 23 ou 24, caractérisée en ce que la phase huileuse comprend de 5 à 100 % en poids, notamment de 10 à 90 %, en particulier de 15 à 60 %, voire de 20 à 50 % en poids d'huiles polaires par rapport du poids total de ladite phase huileuse.

30 26. Composition selon la revendication 23, 24 ou 25, caractérisée en ce que la phase huileuse comprend de 5 à 100 % en poids, notamment de 10 à 90 %, en particulier

de 15 à 60 %, voire de 20 à 50 % en poids d'huiles apolaires par rapport au poids total de ladite phase huileuse.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée en ce que les huiles peuvent être choisies parmi les huiles d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique, volatiles ou non et leurs mélanges.

28. Composition selon la revendication 27, caractérisée en ce qu'elles sont choisies parmi les huiles animales ou végétales, les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras, les alcools gras, les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique, les glycérides et leurs mélanges.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisée en ce que la phase huileuse est telle que la ou les matières colorantes de type naphthopyranes y sont solubles.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 23 à 29, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 à 99 % en poids, notamment de 10 à 90 % en poids, en particulier de 15 à 80 % en poids de phase huileuse par rapport au poids total de ladite composition.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 50 % en poids, notamment de 3 à 40 % en poids et en particulier de 5 à 30 % en poids d'un corps gras autre qu'une huile par rapport au poids total de ladite composition.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est anhydre.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 31 caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une phase aqueuse.

34. Composition selon la revendication 33, caractérisée en ce que ladite phase aqueuse comprend de 0,1 à 14 % en poids, d'un monoalcool en C₂-C₆ comme l'éthanol, le propanol, le butanol, l'isopropanol et l'isobutanol, par rapport au poids total de ladite phase aqueuse.

35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un tensioactif, notamment en une quantité de 0,01 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

36. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un agent épaississant, notamment à raison de 0,01 à 6 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

5 37. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un polymère filmogène, notamment à raison de 0,01 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une charge, notamment à raison de 0,01 à 60 %, en particulier de 3 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

10 39. Procédé de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères comprenant l'application d'au moins une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes sur la peau, les lèvres et/ou les phanères.

40. Utilisation d'au moins une matière colorante de type naphthopyrane telle que définie selon l'une quelconque des revendications 2 à 17 sous une forme solubilisée
15 dans une composition cosmétique, notamment pour le maquillage de la peau, des phanères, des ongles et des lèvres.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 628569
FR 0213036

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 02 078665 A (IONITA-MANZATU MIRELA C; COHEN ISAAC D (US); COLOR ACCESS INC (US)) 10 octobre 2002 (2002-10-10) * page 2, ligne 20; exemple 1 *	1-11, 20, 23-40	A61K7/02
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2002-073025 '10! XP002246063 & KR 2001 069 807 A (MAGICHITECH), 25 juillet 2002 (2002-07-25) * abrégé *	1-9, 11, 12, 23-40	
A	FR 2 814 677 A (OREAL) 5 avril 2002 (2002-04-05)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 juillet 2003		Werner, S	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0213036 FA 628569**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 18-07-2003

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 02078665 A	10-10-2002	WO 02078665 A1	10-10-2002
KR 2001069807 A	25-07-2001	WO 02092041 A1	21-11-2002
FR 2814677 A	05-04-2002	FR 2814677 A1	05-04-2002
		EP 1326575 A1	16-07-2003
		WO 0228356 A1	11-04-2002