

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 898 904**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **06 51031**

⑤1 Int Cl⁸ : C 09 B 67/08 (2006.01), C 08 G 18/32, A 61 K 8/11, 8/
87, A 61 Q 1/02, 3/02, 5/10, C 09 B 67/22, 67/02, C 09 C 3/10,
1/34, 1/36, B 01 J 13/16

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 24.03.06.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 28.09.07 Bulletin 07/39.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦2 Inventeur(s) : JEANNE ROSE VALERIE et RODRI-
GUEZ IVAN.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : NONY & ASSOCIES.

⑤4 **MATERIAU COLORANT COMPOSITE DE TYPE MICROCAPSULES ET SON UTILISATION COSMETIQUE.**

⑤7 La présente invention concerne un matériau colorant
composite, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme
de microcapsules composées d'une matrice polymérique
de type polyuréthane, polyurée et/ou polyuréthane/polyurée
réticulée obtenue par polycondensation interfaciale, et d'un
pigment.

FR 2 898 904 - A1



La présente invention concerne des matériaux colorants composites se présentant sous la forme de microcapsules composées d'une matrice polymérique et comprenant un pigment.

5 D'une manière générale, les compositions cosmétiques visent à procurer un effet esthétique, en association ou non avec un soin, au niveau du site d'application auquel elles sont dédiées. Cet effet esthétique est, dans la plupart des cas, figuré par un effet coloré procuré par des substances colorantes présentes dans la composition cosmétique.

A titre illustratif de compositions dédiées plus particulièrement à la génération d'un effet coloré, on peut par exemple citer les rouges à lèvres, les fonds de teint, les fards à paupières, les fards à joues, les crayons à yeux, ou encore les mascaras.

10 Bien entendu, les substances colorantes utilisables pour la fabrication de compositions cosmétiques et/ou dermatologiques destinées au maquillage et/ou au soin d'une matière kératinique doivent répondre à des normes imposées en terme d'innocuité. Ainsi, il existe pour un certain nombre de pays des listes répertoriant en particulier les pigments dont l'usage à des fins de maquillage est autorisé.

Ces listes sont contraignantes à plusieurs titres. D'une part, en n'autorisant qu'un nombre limité de pigments, elles ne permettent pas d'accéder à une large palette colorielle. D'autre part, ces listes diffèrent selon les pays considérés et ne possèdent donc en commun qu'un nombre réduit de pigments. Par conséquent, le nombre de pigments utilisables sur un large espace économique pour le maquillage d'une matière kératinique est relativement restreint.

20 Il existe donc un besoin d'élargir la gamme colorimétrique accessible à partir d'un pigment donné, et notamment à partir d'un pigment agréé pour une zone économique importante.

25 Par ailleurs, il est connu que certains pigments présentent une aptitude au dégorgement. Ce dégorgement peut entraîner de la griffe, par exemple sur les lèvres (notamment dans le cas des rouges à lèvres) ou sur les ongles (notamment dans le cas des vernis à ongles), et se traduit donc par une altération de la qualité du maquillage résultant. Les techniques d'enrobage classiques (basées sur les silicones ou les perfluoroalkyles, par exemple) ne permettent malheureusement pas de limiter le dégorgement observé.

30 Il existe donc également un besoin de limiter le dégorgement des pigments dans l'eau.

La présente invention vise précisément à donner satisfaction sur ces deux aspects.

Les inventeurs ont découvert, de façon surprenante, que l'encapsulation d'un pigment par polycondensation-réticulation interfaciale permet d'obtenir une poudre organique dans laquelle est emprisonné ledit pigment permettant, d'une part, d'accéder à des propriétés colorimétriques nouvelles par rapport au même pigment sous forme libre et, d'autre part, de s'affranchir de tout problème de dégorgement.

Les techniques de microencapsulation sont fréquemment employées dans l'industrie phytosanitaire ou encore dans celle du papier autocopieur.

10 Ainsi, on connaît du document GB 1 019 141 un procédé d'encapsulation de liquides par polymérisation interfaciale, conduisant notamment à la formation de microcapsules formées d'une matrice polymérique réticulée de type polyamide, polyester, polyurée, polycarbonate ou polyamide-polyurée.

Le brevet US 6 753 083 décrit, pour sa part, des compositions utiles pour encapsuler divers matériaux, et en particulier des catalyseurs, dans une matrice polymérique réticulée ou non, et pouvant être obtenue par polymérisation interfaciale.

Enfin, il est également connu, d'après les brevets US 6 890 653 et WO 03/101606, d'encapsuler des substances organiques hydrosolubles, comme par exemple des phéromones, dans des microcapsules formées d'une matrice polymérique de type polyuréthane et/ou polyurée, en vue notamment de contrôler leur libération.

Toutefois, aucun de ces documents n'applique spécifiquement une telle technique à l'encapsulation d'un pigment dans le domaine des cosmétiques et notamment à des fins d'élargir la gamme colorielle accessible à partir d'un unique pigment.

25 Ainsi, selon un premier de ses aspects, la présente invention concerne un matériau colorant composite caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme de microcapsules composées d'une matrice polymérique de type polyuréthane, polyurée et/ou polyuréthane/polyurée réticulée et obtenue par polycondensation interfaciale, et d'un pigment.

30 Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne une composition cosmétique et/ou dermatologique, en particulier pour le maquillage et/ou le soin d'une

matière kératinique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un matériau colorant composite selon l'invention.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites
5 matières d'une composition cosmétique telle que définie précédemment.

Selon encore un autre de ses aspects, l'invention concerne l'utilisation d'au moins un matériau colorant composite selon l'invention pour la préparation d'une composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin d'une matière kératinique.

10 Avantagement, les matériaux colorants composites selon l'invention possèdent une couleur différente de celle du pigment d'origine qu'ils contiennent, c'est-à-dire différente de celle du pigment sous forme non encapsulée.

En outre, ces matériaux composites se présentant sous la forme d'une poudre, ils peuvent être mis en œuvre aisément dans tous types de compositions cosmétiques, et sous une large gamme de conditions opératoires. Les matériaux selon l'invention peuvent
15 en particulier être formulés dans des produits cosmétiques nécessitant au cours de leur fabrication une étape de chauffage à haute température, tels par exemple les rouges à lèvres. Ils se distinguent ainsi avantageusement des pigments en solution ou en dispersion dans un solvant volatil, ou susceptible de se volatiliser durant le procédé de fabrication, ou
20 encore dans un solvant incompatible avec les autres composés.

Les inventeurs ont également découvert que l'encapsulation d'un pigment par polycondensation-réticulation interfaciale permet de limiter le dégorgement dans l'eau dudit pigment.

Dans le cadre de la présente invention, le terme « matière kératinique » désigne
25 la peau, les lèvres, les ongles, les cheveux, les cils et les sourcils et le terme « fibres kératiniques » désigne plus particulièrement les cheveux, les cils et les sourcils.

Les compositions selon l'invention comprennent un milieu physiologiquement acceptable, notamment cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible en particulier avec les matières kératiniques, et notamment les fibres kératiniques telles les
30 cheveux, les cils et les sourcils.

Par « cosmétiquement acceptable », on entend, dans le cadre de la présente invention, un composé dont l'utilisation est compatible avec une application sur les matières et les fibres kératiniques.

5 Au sens de l'invention, les microcapsules sont des particules de forme sphérique constituées d'un matériau de support, appelé encore « matrice polymérique » dans la présente description, *via* lequel est emprisonné un pigment.

Matrice polymérique

10 Les matrices polymériques convenant à la mise en œuvre de la présente invention sont de type polyuréthane, polyurée et/ou polyuréthane/polyurée et sont réticulées.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la matrice polymérique des microsphères selon l'invention est de type polyuréthane/polyurée.

15 La matrice polymérique peut être obtenue en faisant réagir au moins deux réactifs, l'un dit de type "isocyanate" et l'autre dit de type "alcool et/ou amine", l'un au moins de ces deux réactifs portant au moins trois fonctions, identiques ou différentes, choisies pour le premier type parmi les fonctions isocyanate, et pour le second type parmi les fonctions hydroxyle et amine. Ce réactif assure notamment la fonction de réticulant.

20 Selon une première variante de réalisation, la matrice polymérique peut par exemple être obtenue en faisant réagir un réactif de type alcool et/ou amine comportant au moins trois fonctions, identiques ou différentes, choisies parmi les fonctions hydroxyle et amine, avec un réactif de type isocyanate comportant une seule, voire de préférence deux, fonction(s) isocyanate.

25 Selon une autre variante de réalisation, la matrice polymérique peut également être obtenue en faisant réagir un tri- ou un poly-isocyanate avec un réactif de type alcool et/ou amine comportant une seule, voire de préférence deux, fonction(s), identiques ou différentes le cas échéant, choisies parmi les fonctions hydroxyle et amine.

30 L'eau peut également agir comme réactif et générer un groupe amino, par addition sur un groupe NCO et élimination consécutive du CO₂, ledit groupe amino pouvant ensuite réagir *in situ* avec un groupe NCO.

Réactifs de type isocyanate

Les réactifs de type isocyanate utilisables pour former les matériaux selon l'invention peuvent comprendre une seule ou plusieurs, et notamment deux, voire trois fonctions isocyanate. Ils peuvent par exemple être choisis parmi les di- ou poly-isocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques, aromatiques et hétérocycliques tels que
5 ceux décrits par exemple par W. SIEFKEN dans Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pages 75 à 136.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les réactifs de type isocyanate peuvent être choisis parmi les diisocyanates, et notamment l'éthylène diisocyanate, le 1,4-tétraméthylène diisocyanate, le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 2,2,4- ou 2,4,4-
10 triméthyl-1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 1,12-dodécane diisocyanate, le cyclobutane 1,3-diisocyanate, le cyclohexane 1,3- et 1,4-diisocyanate et tout mélange de ses isomères, le 4,4'-méthylènebis(cyclohexyl)diisocyanate le 1-isocyanato-3,3,5-triméthyl-5-isocyanatométhylcyclohexane, le 2,4- et 2,6-hexane-hydrotolylène diisocyanate et tout
15 mélange de ses isomères, l'hexahydro-1,3- et 1,4-phénylène diisocyanate, le perhydro-1,4'- et 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,3- et 1,4-phénylène diisocyanate, le 2,6-tolylène diisocyanate et tout mélange de ses isomères, le 4,4'-diphénylméthanediiisocyanate (4,4'-MDI), le 1,5-naphtylène diisocyanate, le m-xylylène diisocyanate, le tétraméthylxylylène diisocyanate, les m- et p-isocyanatophénylsulfonyl isocyanates, le lysine alkyl ester
20 diisocyanate où l'alkyl est en C₁ à C₁₀ ou le 2-butyl-2-éthylpentaméthylène diisocyanate, et leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les réactifs de type isocyanate peuvent comprendre au moins trois fonctions isocyanate et jouer ainsi le rôle de réticulant. Ils peuvent alors notamment être choisis parmi les triisocyanates, comme par
25 exemple le triphénylméthane 4,4',4''-triisocyanate, ou le 4-isocyanatométhyl-1,8-octaneméthylène diisocyanate ou encore parmi les polyisocyanates, et notamment les polyphénylpolyméthylène polyisocyanates, les aryl poly-isocyanates perchlorés, les polyisocyanates ayant des groupes carbodiimides, les polyisocyanates ayant des groupes allophanates, les polyisocyanates ayant des groupes isocyanurates, les poly-isocyanates
30 ayant des groupes urée acylés, les polyisocyanates ayant des groupes bis-urée, les polyisocyanates préparés par réaction de télomérisation, les polyisocyanates ayant des groupes éthers, les produits de réaction des isocyanates mentionnés ci-dessus avec des acétals, les

poly-isocyanates contenant des radicaux d'acides gras polymériques et tout mélange des poly-isocyanates mentionnés ci-dessus.

Il est également possible d'utiliser, à titre de réactif de type isocyanate, des mélanges desdits isocyanates, c'est-à-dire des mélanges d'isocyanates aliphatiques, des mélanges des isocyanates aromatiques, des mélanges d'isocyanates aliphatiques et aromatiques, et en particulier des mélanges qui comprennent éventuellement des diphénylméthane diisocyanates modifiés.

A titre illustratif de ces mélanges, on peut notamment citer le biuréthique hexaméthylène diisocyanate, en mélange avec le 4,4'-diphénylméthane isocyanate, et éventuellement avec le 2,4-diphénylméthane isocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate trimérisé, en mélange avec le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, et éventuellement avec le 2,4-diphénylméthane diisocyanate.

Il est également possible d'utiliser, à titre de réactif de type isocyanate, des oligo- ou poly-isocyanates susceptibles d'être préparés à partir des di- ou poly-isocyanates cités précédemment ou leurs mélanges en les liant au moyen de structures uréthane, allophanate, urée, bis-urée, amide, isocyanurate, carbodiimide, uretonimine, oxadiazinetrione ou iminooxadiazinedione.

On peut encore citer les di- ou poly-isocyanates, tels que les mélanges de monomères diphénylméthane diisocyanates et d'oligomères diphénylméthane diisocyanates (également appelés polymères MDI), le 2,4-tolylène diisocyanate (2,4-TDI), le 2,4'-diphénylméthane diisocyanate (2,4'-MDI), le triisocyanatotoluène, l'isophorone diisocyanate (IPDI), le 2-butyl-2-ethylpentaméthylène diisocyanate, le 2-isocyanatopropylcyclohexyl isocyanate, le 3(4)-isocyanatométhyl-1-méthylcyclohexyl isocyanate, le 1,4-diisocyanato-4-méthylpentane, le 2,4'-méthylènebis(cyclohexyl) diisocyanate et le 4-méthylcyclohexane 1,3-diisocyanate (H-TDI), qui peuvent plus particulièrement être utilisés à titre de réactif de type isocyanate.

Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, les réactifs de type isocyanate utilisables pour former les matériaux selon l'invention sont choisis parmi les di- ou polyisocyanates et notamment les mélanges de monomères diphénylméthane diisocyanates et d'oligomères diphénylméthane diisocyanates (polymères MDI), le tolylène diisocyanate (TDI), et notamment le 2,4-tolylène diisocyanate et le 2,6-tolylène diisocyanate, ainsi que

leur mélange, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (4,4'-MDI) ou encore l'isophorone diisocyanate (IPDI).

La quantité de réactif de type isocyanate à utiliser pour la mise en œuvre de l'invention varie dans la gamme utilisée de façon usuelle dans les procédés de polyaddition
5 interfaciale, et dépend en particulier du taux de microencapsulation recherché.

Réactifs de type alcool et/ou amine

Les réactifs de type alcool et/ou amine utilisables pour former les matériaux selon l'invention peuvent comprendre une seule ou plusieurs, et notamment deux, voire
10 trois, fonctions identiques ou différentes choisies parmi les fonctions hydroxyle et amine.

Ils peuvent par exemple être choisis parmi les réactifs de type alcool, les réactifs de type amine, et les réactifs de type aminoalcools, utilisés seuls ou en mélange les uns avec les autres.

Ils ont de préférence un poids moléculaire allant de 200 à 4000 g/mol.

15

Réactifs de type alcool

Les réactifs de type alcool utilisables pour former les matériaux selon l'invention peuvent comprendre une seule ou plusieurs, et notamment deux, voire trois, fonctions hydroxyle.

20 Plus particulièrement, ces réactifs peuvent être un polyol.

Par polyol, on entend au sens de l'invention toute molécule organique comportant dans sa structure chimique au moins deux groupements hydroxyle -OH.

Le polyol peut être par exemple un composé hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé portant au moins deux fonctions hydroxyle.

25 Le polyol peut être en particulier un composé (hydro)carboné comportant de préférence de 2 à 300 atomes de carbone, et portant au moins deux groupes hydroxyle, de préférence de 2 à 10 groupes hydroxyle.

De préférence, il s'agit d'un composé (hydro)carboné ayant de 3 à 32 atomes de carbone, et notamment de 4 à 18 atomes de carbone, voire de 4 à 12 atomes de carbone.

30 En particulier, le polyol peut être un composé ayant de 2 à 18 atomes de carbone et de 2 à 6 fonctions hydroxyles.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les réactifs de type alcool peuvent être choisis parmi les diols et notamment les dérivés du glycol tels que le diéthylène glycol, le dipropylène glycol, l'éthylène glycol, le propylène glycol, l'hexylène glycol, l'isoprène glycol, le butylène glycol, et le pentylène glycol, ou encore le butane diol, le propane-1,2
5 diol, les pentanediols et en particulier le 1,5-pentanediol, le décanediol, le dodécane diol, ou leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les réactifs de type alcool peuvent comprendre au moins trois fonctions hydroxyle, et jouer ainsi le rôle de réticulant. Ils peuvent alors notamment être choisis parmi le triméthylolpropane, le glycérol, le
10 pentaérythritol, le 1,2,3-trihydroxyhexane, l'érythritol, l'arabitol, l'adonitol, le dulcitol et le sorbitol, les polymères et les copolymères de glycérol, comme par exemple l'hexaglycérol et le diglycérol, les dérivés du glycérol, comme par exemple le butyldiglycol, le polyglycéryl-3-diisostéarate et l'huile de ricin, les dérivés du glycol comme par exemple les polyéthylène glycols et notamment les polyéthylène glycols (PEG) ayant de 4 à 150
15 motifs d'éthylène glycol, comme le PEG-400, le PEG-600, le PEG-800, et le PEG-1200, les polypropylène glycols, les copolymères de l'éthylène glycol et du propylène glycol ou encore les sucres tels que le glucose, le fructose, le xylose, le tréhalose, le saccharose, le maltose, le lactose, et leurs mélanges.

De manière préférée, les réactifs de type alcool utiles pour jouer le rôle de
20 réticulant sont choisis parmi le triméthylolpropane, le glycérol, le pentaérythritol et les sucres.

Le polyol peut également être un polyéther alcool de poids moléculaire moyen allant de 150 à 600, tel que le polyéthylène glycol 300 et la polyglycérine 500.

Il est aussi possible d'utiliser tout mélange des polyols mentionnés ci-dessus.

25 Le polyol peut être également choisi parmi les polyols non étherifiés et les polyols non estérifiés.

Selon un mode de réalisation préféré, les réactifs de type alcool utilisables pour former les matériaux selon l'invention sont choisis parmi des diols, comme par exemple le diéthylène glycol, des polyols, comme par exemple les polyéthylènes glycols, et
30 notamment ceux ayant de 4 à 150 motifs d'éthylène glycol, ou encore des mélanges de polyéthylène glycols et de diéthylène glycol.

Réactifs de type amine

Les réactifs de type amine utilisables pour former les matériaux selon l'invention peuvent comprendre une seule ou plusieurs, et notamment deux, voire trois fonctions amine.

5 Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les réactifs de type amine peuvent être choisis parmi les diamines, comme par exemple le diaminoéthane, les diaminopropanes, les diaminobutanes, les diaminohexanes, la pipérazine, la 2,5-diméthyl-
pipérazine, l' amino-3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexane (isophorone diamine, IPDA), le 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, le 1,4-diaminocyclohexane,
10 l' aminoéthyléthanolamine, l' hydrazine ou l' hydrate d' hydrazine.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les réactifs de type amine peuvent comprendre au moins trois fonctions amine, et jouer ainsi le rôle de réticulant. Ils peuvent alors notamment être choisis parmi les triamines, comme par exemple la guanidine, la diéthylène triamine ou le 1,8-diamino-4-aminométhyl-octane.

15 Les réactifs de type amine peuvent également être utilisés sous forme de cétamines, cétazines ou des sels d'amines correspondants.

Selon un mode de réalisation préféré, les réactifs de type amine utilisables pour former les matériaux selon l'invention comprennent au moins un groupe amino choisi parmi les groupes amines primaires et amines secondaires de type NHR, dans lequel R
20 représente un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

Les réactifs de type amine sont de préférence solubles dans l'eau en tant que tels, ou sous la forme d'un de leurs sels.

Réactifs de type aminoalcool

25 Les réactifs de type aminoalcool utilisables pour former les matériaux selon l'invention peuvent comprendre au moins deux différentes fonctions choisies parmi les fonctions amine et hydroxyle.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les réactifs de type aminoalcools peuvent être difonctionnels, c'est-à-dire comprendre deux fonctions, à savoir une fonction
30 amine et une fonction hydroxyle.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les réactifs de type aminoalcool peuvent comprendre au moins trois fonctions, et jouer ainsi le rôle de

réticulant. Ils peuvent par exemple comprendre un unique fonction hydroxyle (respectivement amine) et au moins deux fonctions amine (respectivement hydroxyle), ou encore deux fonctions hydroxyle (respectivement amine) et au moins une fonction amine (respectivement hydroxyle).

5 Comme réactif de type aminoalcool utilisable dans la présente invention, on peut notamment citer l'éthanolamine et la triéthanolamine.

 Comme précisé précédemment, les matrices polymériques des microcapsules selon l'invention peuvent, selon une première alternative, être obtenues en faisant réagir au
10 moins un diisocyanate, par exemple tel que décrit précédemment, avec au moins un réactif de type alcool et/ou amine portant au moins trois fonctions, identiques ou différentes, choisies parmi les fonctions hydroxyle et amine, et jouant le rôle de réticulant, en présence éventuellement d'au moins un diol et/ou d'au moins une diamine et/ou d'au moins un amino-alcool difonctionnel tels que décrits ci-dessus.

15 Selon un mode de réalisation préféré, le réactif de type isocyanate est un diisocyanate choisi parmi les mélanges de monomères diphénylméthane diisocyanates et d'oligomères diphénylméthane diisocyanates (polymères MDI), le tolylène diisocyanate (TDI) et notamment le 2,4-tolylène diisocyanate et le 2,6-tolylène diisocyanate, ainsi que leur mélange, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (4,4'-MDI) ou encore l'isophorone
20 diisocyanate (IPDI).

 Comme réactif jouant le rôle de réticulant, on peut par exemple utiliser les triols, polyols, triamines et polyamines décrits précédemment.

 Selon un mode de réalisation préféré, le réactif jouant le rôle de réticulant est choisi parmi les triols, comme par exemple le triméthylolpropane, le glycérol et le
25 pentaérythritol, et les polyols, comme par exemple les sucres tels le glucose, le fructose, le xylose, le tréhalose, le saccharose, le maltose et le lactose.

 Selon un mode de réalisation préféré, les diamines comprennent au moins un groupe amino choisi parmi les groupes amines primaires et amines secondaires de type -NHR, dans lequel R représente un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

30 Les matrices polymériques selon l'invention sont notamment obtenues par polycondensation interfaciale d'au moins deux réactifs tels que décrits ci-dessus.

La polycondensation interfaciale est une réaction de polymérisation qui se produit à l'interface de deux liquides non miscibles, dont au moins l'un des deux contient un réactif polyfonctionnel approprié.

5 Selon un mode de réalisation préféré, au moins un monomère et/ou réactif est soluble dans la première phase et au moins un monomère et/ou réactif est soluble dans la deuxième phase, non miscible à ladite première phase.

Dans le cas où cette réaction s'effectue sans élimination de produits secondaires, elle est également appelée polymérisation interfaciale.

10 Cette réaction peut être notamment réalisée dans une émulsion, notamment biphasique voire multiphasique, à l'interface entre les phases non miscibles.

Dans le cadre de la présente demande, la réaction peut être réalisée dans une émulsion de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile, ou encore dans une émulsion multiple de type eau-dans-huile-dans-eau ou huile-dans-eau-dans huile.

Selon un mode de réalisation préféré, l'émulsion est du type huile-dans-eau.

15 Comme précisé précédemment, les matrices polymériques convenant à la mise en œuvre de la présente invention sont réticulées.

Cette réticulation est obtenue par réaction des chaînes de polymères avec un réactif de fonctionnalité au moins égale à 3, appelé réticulant, dont des exemples sont donnés ci-dessus.

20 Par suite de la réticulation de la matrice polymérique, les effets induits sur le pigment encapsulé selon l'invention, et par exemple la modulation de la teinte, sont irréversibles.

Suivant la structure de la matrice polymérique, on distingue deux types de microcapsules :

25 - les microcapsules de type matriciel, appelées également microsphères, dans lesquelles la matrice polymérique est un réseau continu, dans lequel est dispersée le pigment à encapsuler,

- les microcapsules de type réservoir dans lesquelles la matrice polymérique est une enveloppe solide, encore appelée « écorce », d'épaisseur variable, délimitant un cœur dans lequel est emprisonnée le pigment à encapsuler.

30 Dans le cadre de la présente invention, les microcapsules de type réservoir peuvent emprisonner ledit pigment dans leur écorce et/ou dans leur cœur.

Lorsque la réaction est réalisée dans une émulsion, et si les oligomères formés au début de la réaction sont insolubles dans la phase dispersée, la formation de microcapsules de type réservoir est privilégiée. En revanche, si lesdits oligomères sont solubles dans la phase dispersée, la formation de microcapsules de type matriciel est alors privilégiée.

Lorsque la polymérisation est réalisée en l'absence de solvant, les microcapsules obtenues sont de type matriciel.

Lorsque la polymérisation est réalisée en l'absence de solvant mais en présence d'une huile, notamment cosmétique, ne solvatant pas les oligomères formés, les microcapsules obtenues sont de type réservoir.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les microcapsules sont de type réservoir.

Selon un autre mode de réalisation, le pigment selon l'invention est emprisonné dans l'écorce des microcapsules de type réservoir.

Selon un autre mode de réalisation, le pigment selon l'invention est emprisonné dans le cœur des microcapsules de type réservoir.

Le pigment selon l'invention peut également être emprisonné à la fois dans l'écorce et dans le cœur des microcapsules de type réservoir.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les microcapsules sont de type matriciel.

Au sens de la présente invention, et sans précision complémentaire, le terme « microcapsule » entend aussi bien couvrir les microcapsules de type matriciel que les microcapsules de type réservoir.

Les microcapsules selon l'invention ont une taille comprise entre 500 nm et 1200 µm, notamment entre 500 nm et 30 µm.

La taille des microcapsules peut par exemple être mesurée par microscopie optique, électronique, ou encore par granulométrie laser.

Pigments

Par pigment on entend désigner une particule solide, blanche ou colorée, naturellement insoluble dans les phases hydrophiles et lipophiles liquides usuellement

employées en cosmétique ou rendue insoluble par formulation sous forme de laque, le cas échéant.

Dans le cadre de la présente invention, le pigment peut être au moins en partie organique.

5 Selon un mode de réalisation de l'invention, le pigment est un pigment organique.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le pigment est un pigment minéral.

10 Les microcapsules selon l'invention comprennent au plus 80 % en poids du pigment par rapport au poids de la matrice polymérique. En particulier, elles peuvent comprendre de 0,5 à 75 % en poids, par exemple de 1 à 70 % en poids, notamment de 20 à 65 % en poids, voire de 30 à 60 % en poids du pigment par rapport au poids de la matrice polymérique.

15 Bien entendu, le taux d'encapsulation dépend de la modulation de la teinte recherchée et peut donc varier significativement selon l'effet que l'on souhaite obtenir.

A titre illustratif des pigments utilisables dans la présente invention, on peut citer le noir de carbone, l'oxyde de titane, l'oxyde de chrome, les pigments de type D&C, FD&C et leurs laques, et notamment ceux connus sous les dénominations D&C Blue n°4, D&C Brown n°1, FD&C Green n°3, D&C Green n°5, D&C Green n°6, FD&C Green n°8, 20 D&C Orange n°4, D&C Orange n°5, D&C Orange n°10, D&C Orange n°11, FD&C Red n°4, D&C Red n°6, D&C Red n°7, D&C Red n°17, D&C Red n°21, D&C Red n°22, D&C Red n°27, D&C Red n°28, D&C Red n°30, D&C Red n°31, D&C Red n°33, D&C Red n°34, D&C Red n°36, FD&C Red n°40, FD&C Red 40 lake, D&C Violet n°2, Ext. D&C Violet n°2, FD & C Blue n° 1, D&C Yellow n°6, FD&C Yellow n°6, D&C Yellow n°7, 25 Ext. D&C Yellow n°7, D&C Yellow n°8, D&C Yellow n°10 ou D&C Yellow n°11, étant entendu que lorsque ledit pigment n'est pas naturellement insoluble dans les phases hydrophiles et lipophiles usuellement employées en cosmétique, il est utilisé sous forme d'une laque correspondante.

30 A titre d'exemple de laques, on peut notamment citer les laques à base de baryum, strontium, calcium, aluminium, ou encore les dicéto pyrrolopyrrole.

Comme autre exemple de pigments utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer les pigments minéraux, éventuellement traités en surface et/ou

enrobés, et notamment le dioxyde de titane, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, ou encore les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre, la poudre d'or et la poudre d'argent.

5 On peut également citer les pigments à effet optique tels que les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique, le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphtalate, les céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques
10 comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, ou l'oxyde de chrome.

Il peut également s'agir de nacres.

Par nacres, il faut comprendre des pigments irisés, notamment produits par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisés.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi le mica recouvert de titane ou
15 d'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. On peut également utiliser des pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

20 Il peut également s'agir de pigments ayant une structure qui peut être par exemple de type séricite/oxyde de fer brun/dioxyde de titane/silice.

Il peut également s'agir de pigments ayant une structure qui peut être par exemple de type microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer.

A titre d'exemples de pigments et de laques convenant tout particulièrement à
25 la mise en œuvre de la présente invention, on peut notamment citer le D&C Red n°7, l'oxyde de titane, l'oxyde de chrome, les laques des pigments de type D&C et FD&C cités ci-dessus, et notamment le D&C Red n°22 lake, le Yellow n°6 lake, le FD&C Blue n°1 lake.

30 **Autres substances non colorantes**

Les matériaux colorants composites selon l'invention peuvent également comprendre, en outre, au moins une substance non colorante qui peut être choisie parmi les

huiles et les cires cosmétiques, notamment minérales, animales, végétales ou de synthèse, les actifs cosmétiques tels que les vitamines, les filtres UV, les parfums et les hydratants.

La substance non colorante additionnelle peut être emprisonnée dans l'écorce ou dans le cœur de la microcapsule, lorsque celle-ci est de type réservoir, indépendamment de la localisation du pigment.

La substance non colorante additionnelle peut être présente dans les microcapsules selon l'invention en une teneur allant de 0,001 à 60 % en poids par rapport au poids de la matrice polymérique.

En particulier, les huiles cosmétiques additionnelles peuvent être présentes dans les microcapsules selon l'invention en une teneur allant de 10 à 60 % en poids par rapport au poids total de la matrice polymérique.

Les actifs cosmétiques additionnels peuvent être présents en une teneur allant de 0,001 à 10 % en poids par rapport au poids total de la matrice polymérique.

La taille des microcapsules peut être avantageusement contrôlée par adjonction d'une quantité minimale d'une huile hydrophobe, de préférence hydrocarbonée, telle que par exemple l'isododécane ou le parléam, et/ou d'esters d'acide gras, notamment de benzoate d'alcool gras, en une teneur allant notamment de 5 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la matrice polymérique.

Les matériaux colorants composites selon l'invention peuvent être obtenus par polycondensation interfaciale, et plus particulièrement par le procédé de préparation suivant.

Ce procédé peut être réalisé à une température variant de 0 °C à 100 °C. L'émulsification de la phase aqueuse et de la phase organique est obtenue par agitation, par exemple en utilisant un homogénéisateur de type Ultraturrax[®] ou sonicateur (sonde à ultrasons) à une température variant de 2 °C à 40 °C, et préférentiellement de l'ordre de 15 °C.

Après émulsification, les comonomères hydrosolubles sont introduits dans la phase aqueuse et la température du milieu réactionnel est élevée jusqu'à une température comprise variant de 60 °C à 100 °C, et préférentiellement de l'ordre de 65 °C, afin d'initier la polymérisation.

Selon l'invention, la polymérisation peut être menée en présence ou en l'absence d'un catalyseur, tel que par exemple le 2-éthylhexanoate d'étain.

En fin de polymérisation, la poudre peut être récupérée par centrifugation (4000 tr/min pendant 30 minutes) ou par filtration, ou éventuellement par lyophilisation.

5 La poudre ainsi obtenue est ensuite lavée à l'eau et à l'éthanol, puis séchée à l'air.

La phase aqueuse est généralement constituée d'eau, mais il peut également s'agir d'une solution aqueuse contenant un solvant organique hydrosoluble.

La phase aqueuse peut, en outre, contenir des stabilisants, des colloïdes tels que par exemple l'alcool polyvinylique (PVA) ou la polyvinylpyrrolidone (PVP), et des
10 tensioactifs ioniques et par exemple le lauryl sulfate de sodium (SDS), ou non ioniques comme par exemple les copolymères blocs polyéthylèneoxyde-polypropylèneoxyde-polyéthylèneoxyde de la gamme PLURONIC.

Elle peut également contenir le(s) monomère(s) hydrosoluble(s).

La phase organique contient le(s) monomère(s) hydrophobe(s) (réactifs de type
15 isocyanate) et le pigment.

Elle peut contenir un solvant des monomères isocyanates tels que le toluène, le xylène, ou une huile volatile (isododécane) ou non volatile minérale (parléam, benzoate d'alcool), ou végétale, ou animale, ou siliconée (diméthylsiloxane, silicone phénylée) ou une cire ou un mélange de ces huiles et cires. La phase organique peut également contenir
20 un agent de dispersion du pigment (Solsperse®).

Les matériaux colorants composites selon l'invention peuvent être utilisés dans les domaines cosmétiques et/ou dermatologiques notamment pour colorer et/ou opacifier une composition cosmétique et/ou dermatologique.

25 Ainsi, l'invention concerne, selon un de ses aspects, une composition cosmétique et/ou dermatologique, en particulier pour le maquillage et/ou le soin d'une matière kératinique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un matériau colorant composite selon l'invention.

Une composition selon l'invention peut comprendre de 0,01 % à 50 % en poids, notamment de 0,1 à 20 % en poids, et en particulier de 0,5 à 15 % en poids, par rapport à son poids total, de matériau colorant composite tel que défini ci-dessus.
30

Les compositions cosmétiques ou dermatologiques selon l'invention comprennent, outre ledit matériau colorant composite, un milieu physiologiquement acceptable, notamment cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques telles que la peau du visage ou du corps, les lèvres, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

Les compositions selon l'invention peuvent ainsi comprendre, selon l'application envisagée, les constituants habituels à ce type de composition.

Ainsi, les compositions selon l'invention peuvent comprendre, un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et/ou les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les polyéthylène glycols; et/ou des éthers en C₂ et des aldéhydes en C₂-C₄ hydrophiles; et/ou des esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, ou l'acétate d'isopentyle.

Les compositions selon l'invention peuvent avantageusement comprendre une phase grasse liquide, qui peut elle-même comprendre des huiles et/ou des solvants de préférence lipophiles; des cires, des gommes et/ou des corps gras pâteux, d'origine végétale, animale, minérale ou de synthèse, voire siliconés, et leurs mélanges.

Comme cire susceptible d'être présente dans une composition selon l'invention, on peut par exemple citer, seules ou en mélange, les cires hydrocarbonées telles que la cire d'abeilles; la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, les cires de fibres de lièges ou de canne à sucre; les cires de paraffine, de lignite; les cires microcristallines; la cire de lanoline; la cire de Montan; les ozokérites; les cires de polyéthylène; les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch; les huiles hydrogénées, les esters gras et les glycérides concrets à 25 °C. Il est également possible d'utiliser des cires de silicone, comme par exemple les alkyls, alcoxys et/ou esters de polyméthylsiloxane.

Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre des huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, volatiles ou non volatiles, seules ou en mélange dans la mesure où elles

forment un mélange homogène et stable et où elles sont compatibles avec l'utilisation envisagée.

Comme huile susceptible d'être présente dans une composition selon l'invention, on peut notamment citer, seules ou en mélange, les huiles hydrocarbonées
5 telles que l'huile de paraffine ou de vaseline; le perhydrosqualène; l'huile d'arara; l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique; des alcools tels que l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linoléique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol. On peut également citer les huiles siliconées telles que
10 les polydiméthylsiloxanes, éventuellement phénylées comme par exemple les phényltriméthicones.

Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre des huiles volatiles, telles que la cyclotétradiméthylsiloxane, la cyclopentadiméthylsiloxane, la cyclohexadiméthylsiloxane, le méthylhexyldiméthylsiloxane, l'hexaméthylsiloxane ou
15 les isoparaffines.

De préférence, la composition selon l'invention comprend au moins une huile choisie parmi les isoparaffines volatiles telles que l'isododécane, les huiles non volatiles carbonées telles que le parléam ou le benzoate d'alcool, les polydiméthylsiloxanes, les silicones volatiles et les huiles siliconées phénylées.
20

Les compositions selon l'invention peuvent en outre comprendre une ou plusieurs matières colorantes additionnelles, pouvant être choisies parmi les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier.

Ces matières colorantes additionnelles peuvent être présentes dans la composition, en une teneur allant de 0,01 à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,02 à 25 % en poids.
25

Par pigments additionnels, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition. Comme pigment minéral utilisable à titre de pigment
30 additionnel, on peut notamment citer le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou

rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, ou la poudre de cuivre.

Comme pigment organique utilisable à titre de pigment additionnel, on peut notamment citer le noir de carbone, les pigments de type D&C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Comme colorant hydrosoluble, on peut notamment citer le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle, le bleu de méthylène.

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,02 % à 30 % en poids.

Par charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition. Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorhombique, etc.).

Comme exemple de charge, on peut notamment citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon[®]) (Orgasol[®] de chez Atochem), de poly- β -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon[®]), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel[®] (Nobel Industrie), de polymères d'acide acrylique (Polytrap[®] de la société Dow Corning) et les

microbilles de résine de silicone (Tospearls[®] de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads[®] de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

Les compositions selon l'invention peuvent également comprendre des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, les céramides, des actifs cosmétiques, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des polymères, des stabilisants, des colloïdes ou leurs mélanges.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces 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 l'adjonction envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution notamment organique, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple.

La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte anhydre.

Par « anhydre », on entend au sens de la présente invention, une composition comprenant moins de 5 % en poids d'eau, et notamment moins de 3 % en poids d'eau, voire qui est exempte d'eau.

30

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte

d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent être des compositions de maquillage, notamment un produit pour le teint tel qu'un fond de teint, un fard à joues ou à paupières; un produit pour les lèvres tel qu'un rouge à lèvres ou un soin des lèvres; un produit anti-cernes; un blush, un mascara, un eye-liner; un produit de maquillage des sourcils, un crayon à lèvres ou à yeux; un produit pour les ongles tel qu'un vernis à ongles ou un soin des ongles; un produit de maquillage du corps; un produit de maquillage des cheveux (mascara ou laque pour cheveux).

Les compositions selon l'invention peuvent être des compositions de protection ou de soin de la peau du visage, du cou, des mains ou du corps, notamment une composition anti-rides, anti-fatigue permettant de donner un coup d'éclat à la peau, une composition hydratante ou traitante; une composition anti-solaire ou de bronzage artificiel.

Les compositions selon l'invention peuvent être également des produits capillaires, notamment pour le soin, l'hygiène, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux. Les compositions capillaires sont de préférence des shampooings, des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que les laques ou spray. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes, notamment dans des vaporisateurs, des flacons-pompe ou dans des récipients aérosol afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple lorsque l'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Les compositions selon l'invention peuvent également être des compositions de coloration des cheveux.

Avantageusement, les compositions selon l'invention peuvent être des compositions de maquillage, notamment des ongles ou des lèvres. En particulier, elles peuvent constituer un vernis à ongles ou un rouge à lèvres.

L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique telle que définie précédemment.

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

5 Figure 1 : Ecart colorimétriques entre le DC Red 7 non encapsulé et le DC Red 7 encapsulé selon l'invention, à différents taux de pigment.

Exemple 1 : Synthèse de microcapsules comprenant 57,5 % en poids de D&C Red n°7 par rapport au poids de la matrice polymérique

10 On réalise une émulsion huile-dans-eau comprenant une phase organique constituée de 24 g de diphénylméthane-4,4' (ou MDI) dans laquelle sont dispersés 20 g de D&C Red n°7 (LCW) à encapsuler, et 45 g d'isododécane, et une phase continue aqueuse constituée de 800 g d'eau dans laquelle sont solubilisés 8 g d'éthylène glycol, 2,8 g de triméthylolpropane et 1,7 g de dodécylsulfate de sodium (ou SDS).

15 Un colloïde protecteur de type alcool polyvinylique PVA hydrolysé à 98 % (Mw=13000-23000) peut être ajouté à 5 % en poids par rapport à la phase aqueuse selon les tailles de particules souhaitées.

L'émulsification est réalisée à fort cisaillement à l'aide d'un Ultraturrax® (entre 6000 et 27000 tr/min) ou d'un sonicateur (entre 10 % et 90 % d'amplitude).

20 La polymérisation est conduite à 63 °C en présence ou absence de 2 éthylhexanoate d'étain (catalyseur) pendant 4 heures puis à température ambiante durant 15 heures.

En fin de réaction la poudre est récupérée par filtration ou par centrifugation.

25 Exemple 2 : Synthèse de microcapsules comprenant 1 % en poids de D&C Red n°7 par rapport au poids de la matrice polymérique

30 On réalise une émulsion huile-dans-eau comprenant une phase organique constituée de 12g de diphénylméthane-4,4' dans laquelle sont dispersés 0,18 g de D&C Red n°7 et 2,8 g d'isododécane et une phase continue aqueuse constituée de 400 g d'eau dans laquelle est solubilisé 5 % de PVA hydrolysé à 98 % (Mw=13000-23000) et 0,84 g de pluronic F68®. Après 40 min d'émulsification à l'ultraturrax (13500tr/min), on introduit 4g de diéthylène glycol et 1,38 g de triméthylolpropane.

La polymérisation est conduite à 63 °C pendant 4 heures puis à température ambiante durant 15 heures.

En fin de réaction la poudre est récupérée par centrifugation (4000 tr/min pendant 30min).

- 5 Les microcapsules obtenues sont caractérisées comme étant de type réservoir par observation au microscope électronique à balayage.

Exemple 3 : Synthèse de microcapsules comprenant 3 % en poids de D&C Red n°7 par rapport au poids de la matrice polymérique

- 10 Le protocole de synthèse est identique à celui décrit en Exemple 2, en utilisant 0,52 g de D&C Red n°7 (au lieu de 0,18 g).

Exemple 4 : Synthèse de microcapsules comprenant 7 % en poids de D&C Red n°7 par rapport au poids de la matrice polymérique

- 15 Le protocole de synthèse est identique à celui décrit en Exemple 2, en utilisant 1,22 g de D&C Red n°7 (au lieu de 0,18 g).

Exemple 5 : Synthèse de microcapsules comprenant 57 % en poids de D&C Red n°7 par rapport au poids de la matrice polymérique

- 20 On réalise une émulsion huile-dans-eau comprenant une phase organique constituée de 24 g de diphenylméthane-4,4' dans laquelle sont dispersés 20 g de D&C Red n°7 et 245,4 g de parléam[®] et une phase continue aqueuse constituée de 800 g d'eau dans laquelle sont solubilisés 5 % en poids de PVA hydrolysé à 98 % (Mw=13000-23000).
Après 40 min d'émulsification à l'Ultraturrax[®] (13500 tr/min), on introduit 8 g de
25 diéthylène glycol et 2,76 g de triméthylolpropane.

La polymérisation est conduite à 63 °C pendant 4 heures puis à température ambiante durant 15 heures.

En fin de réaction la poudre est récupérée par centrifugation (4000 tr/min pendant 30 min).

- 30 Les microcapsules obtenues sont caractérisés comme étant de type réservoir par observation au microscope électronique à balayage.

Exemple 6 : Synthèse de microcapsules comprenant 30 % en poids de Yellow n°6 aluminium lake par rapport au poids de la matrice polymérique

Le protocole de synthèse est identique à celui décrit en Exemple 2, en utilisant 7,87 de Yellow n°6 aluminium lake (Sun Chemical) (au lieu de 0,18 g de D&C Red n°7) et
5 2,4g de benzoate d'alcool de sorte à atteindre un rapport massique MDI/benzoate d'alcool = 5).

Les microcapsules obtenues sont caractérisées comme étant de type réservoir par observation au microscope électronique à balayage.

10 Exemple 7 : Synthèse de microcapsules comprenant 30 % en poids de Yellow n°6 aluminium lake par rapport au poids de la matrice polymérique

Le protocole de synthèse est identique à celui décrit en Exemple 2, en utilisant 7,87 de Yellow n°6 aluminium lake (Sun Chemical) (au lieu de 0,18 g de D&C Red n°7) et
15 12 g de benzoate d'alcool (de sorte à atteindre un rapport massique MDI/benzoate d'alcool = 1).

Les microcapsules obtenues sont caractérisés comme étant de type matriciel par observation au microscope électronique à balayage.

20 Exemple 8 : Modulation de la teinte d'un pigment en fonction du taux pondéral de pigment encapsulé

L'encapsulation du pigment D&C Red n°7 dans une matrice polymérique de type polyuréthane/polyurée, réalisée en utilisant différents taux pondéraux de pigments tels que précisés dans le Tableau 1 ci-dessous, permet d'accéder à des teintes différentes de celle du pigment initial, et variant selon le taux de pigment encapsulé.

25 La mesure de la teinte est effectuée sur 1,25 g de poudre compactée à 100 bars dans une coupelle de dimension h x L x l = 0,3 x 2,5 x 2,2 et recouverte d'une lame de verre.

Les données colorimétriques sont obtenues en réflexion sur un spectrocolorimètre Minolta (D65/10° composante spéculaire exclue petite ouverture).

30 Le Tableau 1 ci-après rend compte des coordonnées colorimétriques du D&C Red n°7 selon son taux d'encapsulation dans des microcapsules de type polyuréthane/polyurée.

TABLEAU 1

Taux de pigments	L*	a*	b*	c*	h°
100 %	30,51	41,38	32,48	54,58	40,6
1 %	62,00	32,28	0,42	32,28	0,8
3 %	50,34	42,79	2,97	42,89	4,0
5 %	45,19	45,96	6,73	46,45	8,3
7 %	36,47	50,12	16,07	52,64	17,8
9 %	37,58	48,79	14,53	50,90	16,6
59 %	31,01	47,17	27,66	54,68	30,4

La figure 1 rend compte d'une illustration graphique des valeurs obtenues.

Les résultats démontrent que l'encapsulation selon l'invention permet d'élargir significativement la gamme colorimétrique par rapport au pigment d'origine, c'est-à-dire sous forme non encapsulée.

Exemple 9 : Comparaison du dégorgeage du D&C Red n°7 pur et du D&C Red n°7 encapsulé à 5 %

Le D&C Red n°7 sous une forme encapsulée (selon l'invention) ou non (témoin) est placé dans une eau contenant 1 % de polysorbate (1686 M), puis la solution est ensuite centrifugée à 3000 tr/min pendant 30 min.

On détermine ensuite pour chacune des deux solutions (témoin et selon l'invention), la valeur d'absorbance du dégorgeat par mesure de leur densité optique à une valeur de 535 nm. Si nécessaire, le dégorgeat est dilué jusqu'à obtenir une valeur d'absorbance comprise entre 0 et 1.

Le dégorgeage correspond à la valeur de la densité optique.

Le Tableau 2 ci-après rend compte des valeurs obtenues.

20

TABLEAU 2

Facteur de dilution	Par dilution	1/16
DCRed 7 pur	10,000	0,401
DCred7 encapsulé à 5 %	0,226	

On constate que l'encapsulation réduit considérablement le dégorgeage.

Exemple 10 : Formulation de rouge à lèvres

	% massique
Ditertiobutyl 4-hydroxytoluène	qs
Cire microcristalline	4
Tri-mellitate de tri-décyle	10
Lanoline liquide	9
Malate de di-iso-stéaryle	13
Lanoline acétylée protégée	9
Triglycérides d'acides laurique/palmitique/acétylique/stéarique (50/20/10/10)	5
Lanolate d'isopropyle protégée	9
Octyl-2 dodécanol	Qsp 100
D&C Red n°7 encapsulé à 57 % (Exemple 5)	10
Phényl triméthylsiloxo trisiloxane (viscosité : 20 CST - PM: 372)	4
Cire de polyéthylène (PM: 500)	8

REVENDICATIONS

1. Matériau colorant composite, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme de microcapsules composées d'une matrice polymérique de type polyuréthane, polyurée et/ou polyuréthane/polyurée réticulée obtenue par polycondensation interfaciale,
5 et d'un pigment.
2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pigment est au moins en partie organique.
3. Matériau selon la revendication 2, caractérisé en ce que le pigment est un pigment organique.
- 10 4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les microcapsules comprennent au plus 80 % en poids, de préférence de 0,5 à 75 % en poids, par exemple de 1 à 70 % en poids, notamment de 20 à 65 % en poids, voire de 30 à 60 % en poids du pigment par rapport au poids de la matrice polymérique.
- 15 5. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les microcapsules sont de type réservoir.
6. Matériau selon la revendication 5 caractérisé en ce que le pigment est emprisonné dans l'écorce des microcapsules.
7. Matériau selon la revendication 5, caractérisé en ce que le pigment est
20 emprisonné dans le coeur des microcapsules.
8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les microcapsules sont de type matriciel.
9. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matrice polymérique desdites microcapsules est de type
25 polyuréthane/polyurée.
10. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matrice polymérique est obtenue en faisant réagir au moins deux réactifs, l'un de type isocyanate et l'autre de type alcool et/ou amine, l'un au moins de ces deux réactifs portant au moins trois fonctions, identiques ou différentes, choisies pour le
30 premier type parmi les fonctions isocyanate, et pour le deuxième type parmi les fonctions hydroxyle et amine.

11. Matériau selon la revendication précédente, dans lequel la matrice polymérique desdites microcapsules est obtenue en faisant réagir au moins un diisocyanate avec au moins un réactif de type alcool et/ou amine portant au moins trois fonctions, identiques ou différentes, choisies parmi les fonctions hydroxyle et amine, en présence éventuellement d'au moins un diol et/ou d'au moins une diamine et/ou d'au moins un amino-alcool difonctionnel.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, dans lequel le réactif de type isocyanate est choisi parmi les mélanges de monomères diphénylméthane diisocyanates et d'oligomères diphénylméthane diisocyanates (polymères MDI), le tolylène diisocyanate (TDI), et notamment le 2,4-tolylène diisocyanate et le 2,6-tolylène diisocyanate, ainsi que leur mélange, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (4,4'-MDI) ou encore l'isophorone diisocyanate (IPDI).

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel le réactif alcool portant au moins trois fonctions hydroxyle est choisi parmi les triols, comme par exemple le triméthylolpropane, le glycérol ou le pentaérythrol, et les polyols, comme par exemple les sucres tels le glucose, le fructose, le xylose, le tréhalose, le saccharose, le maltose et le lactose.

14. Matériau selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel le réactif de type alcool est choisi parmi des diols, comme par exemple le diéthylène glycol, des polyols, comme par exemple les polyéthylènes glycols, et notamment ceux ayant de 4 à 150 motifs d'éthylène glycol, ou encore des mélanges de polyéthylène glycols et de diéthylène glycol.

15. Matériau selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, dans lequel le réactif de type amine comprend au moins un groupe amino choisi parmi les groupes amine primaires et amine secondaires de type $-NHR$, dans lequel R représente un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

16. Matériau selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, dans lequel le réactif de type amino-alcool est choisi parmi l'éthanol amine et la triéthanol amine.

17. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le pigment est choisi parmi l'oxyde de titane, l'oxyde de chrome, le D&C Red n°7, le D&C Red n°22 lake, le Yellow n°6 lake, et le FD&C Blue n°1 lake.

18. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins une substance non colorante choisie parmi les huiles et les cires cosmétiques, notamment minérales, animales, végétales ou de synthèse, les actifs cosmétiques tels que les vitamines, les filtres UV, les parfums et les
5 hydratants.

19. Composition cosmétique et/ou dermatologique pour le maquillage et/ou le soin d'une matière kératinique, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un matériau colorant composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

20. Composition selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'elle comprend
10 de 0,01 % à 50 % en poids, notamment de 0,1 à 20 % en poids, et en particulier de 0,5 à 15 % en poids, par rapport à son poids total, de matériau colorant composite tel que défini en revendications 1 à 18.

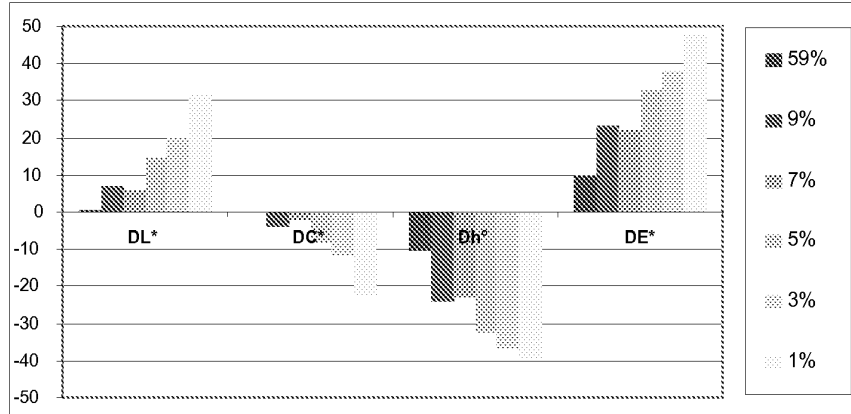
21. Composition selon la revendication 19 ou 20, caractérisée en ce qu'elle est une composition de coloration des cheveux.

15 22. Composition selon la revendication 20 à 21, caractérisée en ce qu'elle est une composition de maquillage, notamment des ongles ou des lèvres.

23. Procédé de traitement cosmétique des matières kératiniques, notamment de la peau du corps ou du visage, des ongles, des cheveux et/ou des cils, comprenant l'application sur lesdites matières d'une composition cosmétique telle que définie dans
20 l'une quelconque des revendications 19 à 21.

24. Utilisation d'au moins un matériau colorant composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 pour la préparation d'une composition cosmétique pour le maquillage et/ou le soin d'une matière kératinique.

1

**FIGURE 1**



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement
national

FA 676129
FR 0651031

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		
D,X	US 6 890 653 B2 (WULFF DIRK [DE] ET AL) 10 mai 2005 (2005-05-10) * abrégé * * colonne 1, ligne 45 - colonne 7, ligne 8 * * * colonne 10, ligne 36 - ligne 63 * -----	1-24	B01J13//16 C08G18//32 A61K8/1/1 A61K8/8/7 A61Q1/0/2 A61Q3/0/2 A61Q5/1/0
X	WO 2006/013165 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; KULKE TORSTEN [GB]; ENGELMANN GUNNAR [DE]; RA) 9 février 2006 (2006-02-09) * abrégé * * page 1, ligne 1 - ligne 7 * * page 2, ligne 20 - ligne 25 * * page 3, ligne 1 - page 4, ligne 8 * * page 17, ligne 12 - page 19, ligne 32 * * page 21, ligne 3 - ligne 22 * * page 22, ligne 20 - page 24, ligne 16 * -----	1-24	
D,X	WO 03/101606 A (UNIV MCMASTER [CA]; STOVER HARALD D H [CA]; LI WEN-HUI [CA]; CROLL LIS) 11 décembre 2003 (2003-12-11) * abrégé * * page 15, ligne 1 - page 17, ligne 13 * * page 24, ligne 25 - page 25, ligne 5 * * page 26, ligne 4 - ligne 8 * * revendications 1,10 * -----	1-18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) B01J A61K A61Q
X	US 5 911 923 A (WORK DALE E [US] ET AL) 15 juin 1999 (1999-06-15) * abrégé * * colonne 1, ligne 14 - ligne 16 * * colonne 1, ligne 50 - ligne 67 * * colonne 3, ligne 19 - colonne 4, ligne 43 * -----	1-18	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 novembre 2006		Veríssimo, Sónia	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0651031 FA 676129**

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 28-11-2006

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
US 6890653 B2	10-05-2005	BR 0211818 A	27-07-2004
		CN 1541138 A	27-10-2004
		DE 10138996 A1	27-02-2003
		WO 03015910 A1	27-02-2003
		EP 1419006 A1	19-05-2004
		JP 2004538354 T	24-12-2004
		US 2004232575 A1	25-11-2004

WO 2006013165 A	09-02-2006	AUCUN	

WO 03101606 A	11-12-2003	AU 2003232543 A1	19-12-2003
		CA 2487352 A1	11-12-2003
		EP 1517746 A1	30-03-2005
		JP 2005528200 T	22-09-2005

US 5911923 A	15-06-1999	AUCUN	
