(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 958 543**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **10 52759**

(51) Int Cl[8] : ***A 61 K 8/89*** *(2006.01), A 61 Q 5/00*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 12.04.10.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 14.10.11 Bulletin 11/41.

(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) :** BRUN GAELLE et BONNAMY ARNAUD.

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

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

(54) COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN COPOLYMERE SILICONE PARTICULIER, UN SOLVANT VOLATIL ET UNE SILICONE AMINEE PARTICULIERE.

(57) La présente invention a pour objet une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs copolymères à base de résine de silicone et de silicone fluide, un ou plusieurs solvants volatils, et une ou plusieurs silicones aminés comprenant une ou plusieurs fonction(s) amine(s) intrachaîne(s).

Elle a également pour objet un procédé de traitement des fibres kératiniques humaines, en particulier les cheveux, mettant en oeuvre la composition précitée.

FR 2 958 543 - A1

COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UN COPOLYMERE SILICONE PARTICULIER, UN SOLVANT VOLATIL ET UNE SILICONE AMINEE PARTICULIERE

La présente invention a pour objet une composition cosmétique, en particulier destinée au traitement des fibres kératiniques, telles que les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, ainsi qu'un procédé de traitement des fibres kératiniques mettant en œuvre cette composition.

Il existe de nombreux produits de coiffage permettant d'apporter du corps, de la masse ou du volume aux cheveux. Un inconvénient lié à ces produits, le plus souvent à base de polymères filmogènes, réside dans le fait que l'effet cosmétique disparaît dès le premier shampooing.

Il est possible d'apporter un coiffage rémanent en utilisant un copolymère à base de résine de silicone et de silicone fluide, plus connus sous le nom de BioPSA. Ces copolymères sont notamment décrits dans les demandes de brevet WO 03/026596, WO 2004/073626, WO 2007/051505 et WO 2007/051506 pour diverses applications cosmétiques telles que l'application sur les cheveux, les ongles, la peau. Le toucher obtenu avec ces copolymères est généralement collant.

Lorsque les polymères BioPSA sont appliqués sur les cheveux dans un solvant volatil, les cheveux sont gainés de manière homogène tout en restant individualisés, le gainage obtenu étant rémanent à quelques shampooings. Ce gainage apporte à la chevelure du corps, de la masse de manière rémanente.

Des compositions mettant en œuvre ces polymères sont décrites par ailleurs dans la demande de brevet européen EP 2 095 810 qui a pour objet une composition comprenant un ou plusieurs copolymères à base de résine de silicone et de silicone fluide, un ou plusieurs solvants volatils, et une ou plusieurs résines de silicone ayant au moins une unité trifonctionnelle de formule $(CH_3)SiO_{3/2}$ (unité T).

On peut également mentionner la demande européenne EP 2 016 933 qui concerne entre autres l'utilisation de compositions anhydres de traitement des cheveux comprenant un ou plusieurs copolymères à base de résine de silicone et de silicone fluide, une ou plusieurs silicones volatiles linéaires ou cycliques, éventuellement des pigments, et avantageusement en présence d'une ou plusieurs polydiméthylsiloxanes linéaires non volatiles.

En présence de pigments, ces polymères permettent d'obtenir une coloration visible quelque soit la couleur initiale des cheveux, sans nécessiter leur décoloration préalable. La présence de ces pigments, notamment des nacres permet d'obtenir une

coloration chromatique. Cette coloration n'est pas encore suffisamment résistante aux shampooings.

Dans les précédents cas, toutefois, on a constaté que l'effet obtenu variait en fonction de l'état de sensibilisation des cheveux traités.

Il est important de pouvoir encore améliorer la rémanence des effets de gainage apportés par de tels copolymères, indépendamment de l'état des fibres traitées.

Ainsi, l'un des buts de la présente invention est de développer des gainages comprenant éventuellement une espèce colorée, qui présentent une rémanence aux shampooings encore améliorée et qui conduisent à des résultats satisfaisants quel que soit le type de cheveux traités.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet une composition cosmétique comprenant un ou plusieurs copolymères à base de résine de silicone et de silicone fluide, un ou plusieurs solvants volatils, et une ou plusieurs silicones aminées comprenant une ou plusieurs fonction(s) amine(s) intrachaîne(s).

L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement des fibres kératiniques mettant en œuvre la composition cosmétique précitée.

La présente invention permet également d'améliorer les propriétés cosmétiques du gainage, en particulier le toucher des cheveux ainsi gainés. Les cheveux sont alors plus doux, plus souples et bien individualisés.

Le brushing des mèches lors de l'application est aussi facilité.

On a pu aussi observer de tels effets de rémanence et d'amélioration des propriétés cosmétiques des cheveux, lorsque les gainages comprennent des pigments.

Il est également à noter que la composition préserve les qualités physiques des fibres kératiniques puisqu'elle permet d'obtenir des colorations rémanentes, intenses et/ou chromatiques, sans utilisation d'agents oxydants susceptibles de les dégrader.

Dans ce qui suit, sauf indication contraire, les bornes des intervalles indiqués sont comprises dans l'invention.

Copolymère à base de résine de silicone et de silicone fluide

Le copolymère siliconé défini selon l'invention est dérivé de la réaction entre une résine de silicone et une silicone fluide.

De tels copolymères sont décrits par exemple dans « Silicone Pressure Sensitive Adhesive », *Sobieski and Tangney*, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology (D. Satas Ed.), Von Nostrand Reinhold, New York.

Dans le copolymère, la résine de silicone est présente à un taux compris entre 45 et 75 % (par rapport à la masse totale de silicone) et la silicone fluide est présente à un taux compris entre 25 et 55 %, avec la somme des pourcentages de résine de silicone et de silicone fluide qui est égal à 100. De préférence, la résine de silicone est présente à un taux compris entre 55 et 65 % (par rapport à la masse totale de silicone) et la silicone fluide est présente à un taux compris entre 35 et 45 %, avec la somme des pourcentages de résine de silicone et de silicone fluide qui est égal à 100.

De préférence, la résine de silicone selon l'invention est le produit de condensation de groupements SiO_2 et de groupements $R_3(SiO)_{1/2}$ (triorganosilyle) pour lequel chaque groupement R est indépendamment sélectionné parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle ou vinyle et pour lequel le rapport entre les fonctions SiO_2 et les fonctions $R_3(SiO)_{1/2}$ de la résine de silicone va de 0,6 à 0,9. Des groupements triorganosilyle utilisables pour former la résine de silicone peuvent être des unités triméthylsilyle, triéthylsilyle, méthylméthylproprylsilyle, diméthylvinylsilyle et des mélanges de celles-ci. Le groupement triméthylsilyle est le préféré dans le cadre de l'invention.

De préférence, la silicone fluide selon l'invention est une diorganopolysiloxane aux fonctions OH terminales ayant une viscosité comprise entre 100 et 100 000 cst à 25 °C pour laquelle les substituants de la diorganopolysiloxane sont indépendamment choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle ou vinyle. Les diorganopolysiloxanes sont de préférence des polymères linéaires. Des exemples de diorganopolysiloxane peuvent être, de manière non limitative, une polydiméthylsiloxane, une éthylméthylpolysiloxane, un copolymère de diméthylsiloxane et de méthylvinylsiloxane, et des mélanges de tels polymères ou copolymères ayant des extrémités OH. La diorganopolysiloxane préférée est une polydiméthylsiloxane.

Des exemples de synthèse d'un tel copolymère sont par exemple décrits dans le brevet US 5 162 410 ou dans le brevet CA 711756.

Les copolymères selon la présente invention peuvent donc être préparés en chauffant le mélange suivant :

- de 45 % à 75 % en masse de résine de silicone étant le produit de condensation des unités SiO_2 et $R_3(SiO)_{1/2}$ pour lequel chaque groupement R est indépendamment sélectionné parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle ou vinyle et pour lequel le rapport entre les fonctions SiO_2 et les fonctions $R_3(SiO)_{1/2}$ de la résine de silicone va de 0,6 à 0,9 ;

- de 25 % à 55 % en masse de diorganopolysiloxane fluide aux fonctions OH terminales ayant une viscosité comprise entre 100 et 100 000 cst à 25 °C pour laquelle les substituants de la diorganopolysiloxane sont indépendamment choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle ou vinyle ;

- de 0,001 % à 5 % d'un catalyseur adapté, qui est de préférence un composé aminé aliphatique organique choisi de préférence parmi les amines primaires, les amines secondaires, les amines tertiaires, les sels d'acide carboxylique des amines citées ci-dessus et les sels d'ammonium quaternaires.

Le mélange est chauffé à une température comprise entre 80 °C et 160 °C jusqu'à ce que le caractère adhésif du copolymère siliconé résultant soit obtenu.

Les copolymères préférés selon l'invention sont commercialisés par Dow Corning sous la référence BIO-PSA®, ces BIO-PSA® pouvant être sous deux formes, standard ou amine compatible, et étant fournis dans différents solvants avec plusieurs ratio résine de silicone / silicone fluide. On peut notamment citer les grades 7-4400, 7-4500, 7-4600. Le BIO-PSA® particulièrement préféré selon l'invention est le grade 7-4400.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la quantité de copolymère est supérieure à 1 % en poids du poids total de la composition.

Le ou les copolymères peuvent notamment être présents dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 1 % à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1,5 % à 20 % en poids, et préférentiellement allant de 1,5 % à 15 % en poids.

Solvant volatil

Selon l'invention, la composition comprend un ou plusieurs solvants volatils.

Dans le cadre de l'invention, on entend par solvant volatil un composé liquide à la température ambiante (20 °C) et à la pression atmosphérique (760 mmHg) présentant une pression de vapeur à 20 °C supérieure à 0,1 mmHg et de préférence comprise entre 0,1 et 300 mmHg, encore plus préférentiellement entre 0,5 et 200 mmHg.

Ce solvant volatil peut être l'eau, un solvant organique non siliconé, un solvant organique siliconé ou leurs mélanges.

A titre de solvant organique non siliconé volatil, on peut citer :

- les alcanols volatils en C_1-C_4 tels que l'éthanol, l'isopropanol ;
- les alcanes volatils en C_5-C_6 tels que le n-pentane, l'hexane, le cyclopentane, le 2,3-diméthylbutane, le 2,2-diméthylbutane, le 2-méthylpentane, le 3-méthylpentane ;
- les alcanes linéaires en C_7-C_{14} tels que le n-undécane, le n-tridécane ;

- les esters linéaires d'acides en C_1-C_{20} liquides et d'alcools en C_1-C_8 volatils tels que l'acétate de méthyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopentyle, le 3-éthoxypropionate d'éthyle ;

- les cétones liquides à température ambiante et volatiles telles que la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ;

- les polyols volatils tels que le propylène glycol ;

- les éthers volatils tels que le diméthoxyméthane, le diéthoxyéthane, le diéthyléther ;

- les éthers de glycol volatils comme le 2-butoxyéthanol, le butyle diglycol, le monométhyléther de diéthylène glycol, le n-butyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol ;

- les huiles volatiles hydrocarbonées ramifiées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges, et notamment les alcanes ramifiés en C_8-C_{16} comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en C_8-C_{16}, l'isododécane, l'isodécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, et leurs mélanges, les esters tels que les néopentanoate d'isohexyle ou d'isodécyle, l'acétate d'isopentyle ;

- les perfluoroalcanes volatils en C_4-C_{10} tels que le dodécafluoropentane, le tétradécafluorohexane, le décafluoropentane ;

- les perfluorocycloalkyles volatils tels que le perfluorométhylcyclopentane, le 1,3-perfluorodiméthylcyclohexane et le perfluorodecaline, vendus respectivement sous les dénominations de "Flutec PC1®", "Flutec PC3®" et "Flutec PC6®" par la Société F2 Chemicals, ainsi que le perfluorodiméthylcyclobutane et la perfluoromorpholine ;

- les composés fluoroalkyles ou hétérofluoroalkyles volatils répondant à la formule suivante :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}[Z]_t\text{-}X\text{-}CF_3$$

dans laquelle t est 0 ou 1 ; n est 0, 1, 2 ou 3 ; X est un radical perfluoroalkyle divalent, linéaire ou ramifié, ayant de 2 à 5 atomes de carbone, et Z représente O, S, ou NR, R étant un atome d'hydrogène, un radical $-(CH_2)_n\text{-}CH_3$ ou un radical $-(CF_2)_m\text{-}CF_3$, m étant 2, 3, 4 ou 5.

Parmi les composés fluoroalkyles ou hétérofluoroalkyles volatils, on peut notamment citer le méthoxynonafluorobutane vendu sous la dénomination de "MSX 4518®", "HFE-7100®" par la Société 3M et l'éthoxynonafluorobutane vendu sous la dénomination de "HFE-7200®" par la Société 3M.

De préférence, le solvant est choisi de telle manière que son point d'ébullition soit inférieur à 200 °C.

Selon un mode de réalisation particulier, le solvant organique non siliconé est choisi parmi l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone, les alcanes liquides à 25 °C et à pression atmosphérique (760 mmHg) tels que l'isododécane.

A titre de solvant siliconé volatil, on peut citer les composés siliconés à faible viscosité choisi parmi les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, par exemple l'octaméthylcyclotétrasiloxane, la décaméthylcyclopentasiloxane, la dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthyl-hexyltrisiloxane, l'heptaméthyléthyltrisiloxane, l'heptaméthyloctyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, la décaméthyltétrasiloxane, et leurs mélanges. Selon un mode de réalisation particulier, le composé siliconé est choisi parmi la cyclopentadiméthylsiloxane et la dodécaméthylcyclohexasiloxane.

Cette silicone volatile présente généralement une viscosité faible, par exemple une viscosité inférieure à 10 cst à 25 °C.

De préférence, la silicone volatile est choisie parmi la décaméthylcyclopentasiloxane, la dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'octaméthyl-trisiloxane et la décaméthyltétrasiloxane.

A titre d'exemple, on peut citer la décaméthylcyclopentasiloxane commercialisée sous le nom DC-245 par la société Dow Corning, la dodécaméthylcyclohexasiloxane commercialisée sous le nom DC-246 par la société Dow Corning, l'octaméthyltrisiloxane commercialisée sous le nom DC-200 Fluid 1 cst par la société Dow Corning et la décaméthyltétrasiloxane commercialisée sous le nom DC-200 Fluid 1,5 cst par la société Dow Corning.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les solvants volatils sont choisis parmi l'eau, l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone, l'isododécane, le n-undécane, le n-tridécane, la décaméthylcyclopentasiloxane, la dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'octaméthyl-trisiloxane et la décaméthyltétrasiloxane et leurs mélanges.

Le ou les solvants volatils peuvent être présents dans la composition utile dans le procédé de l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 90 % en poids, et préférentiellement allant de 5 % à 90 % en poids.

Silicones aminées

Comme indiqué auparavant, la ou les silicones aminées présentes dans la composition selon l'invention, présentent une ou plusieurs fonction(s) amine(s) intrachaîne(s).

Par fonction amine intrachaîne, on entend au sens de l'invention, que ladite fonction amine est reliée à un atome de silicium par l'intermédiaire d'un groupement hydrocarboné, éventuellement interrompu par un atome d'oxygène ; ledit atome de silicium ne se situant pas à l'une des extrémités de la chaîne polymérique. La fonction amine peut être une fonction amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire. Autrement dit, les silicones aminées présentes dans la composition selon l'invention présentent un ou plusieurs groupement(s) aminé(s) situé dans la chaîne principale ou sur les chainons pendants du polymère.

Les silicones aminées de l'invention peuvent en outre comprendre éventuellement une ou plusieurs fonction(s) amine(s) terminale(s).

En particulier, la ou les silicones aminées présentes dans la composition selon l'invention sont choisies parmi les composés suivants :

a) les composés répondant à la formule (I) suivante :

$(R^1)_a(T)_{3-a}$-Si$[OSi(T)_2]_n$-$[OSi(T)_b(R^1)_{2-b}]_m$-$OSi(T)_{3-a}$-$(R^1)_a$ (I)

dans laquelle :

T, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, ou un radical phényle, hydroxyle, ou alkyle en C_1-C_8, et de préférence méthyle, ou alcoxy en C_1-C_{15},

a désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3,

b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

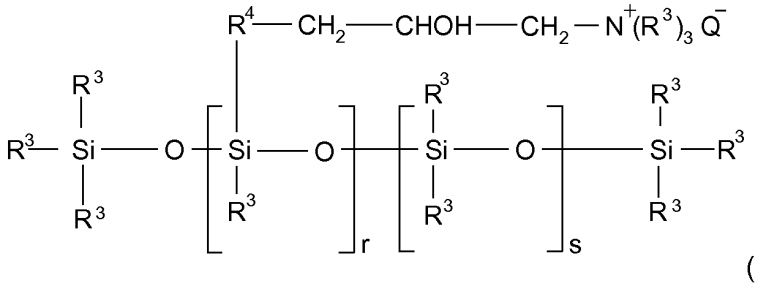
R^1, identiques ou non, représentent un radical monovalent de formule $-C_qH_{2q}L$ dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

- $-N(R^2)-R'^2-N(R^2)_2$;
- $-N(R^2)_2$;
- $-N^+(R^2)_3\ Q^-$;
- $-N^+(R^2)\ (H)_2\ Q^-$;
- $-N^+(R^2)_2HQ^-$;
- $-N(R^2)-R'^2-N^+(R^2)(H)_2\ Q^-$,

dans lesquels R^2 peut désigner un atome d'hydrogène, un phényle, un benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle en C_1-

C_{20}, et Q^- représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure ; R'^2 peut désigner un groupement alkyle en C_2-C_{10} ;

b) les silicones répondant à la formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle,

R^3 représente un radical hydrocarboné monovalent en C_1-C_{18}, et en particulier un radical alkyle en C_1-C_{18}, ou alcényle en C_2-C_{18}, par exemple méthyle ;

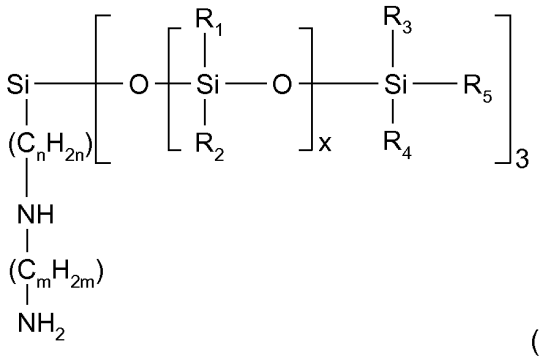
R^4 représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C_1-C_{18} ou un radical alkylèneoxy divalent en C_1-C_{18}, par exemple en C_1-C_8;

Q- est un ion halogénure, notamment chlorure ;

r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8 ;

s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

c) les silicones aminées de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

- R_1, R_2, R_3 et R_4, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_4 ou un groupement phényle,
- R_5 désigne un radical alkyle en C_1-C_4 ou un groupement hydroxyle,
- n est un entier variant de 1 à 5,
- m est un entier variant de 1 à 5,

et dans laquelle x varie de 2 à 500, de préférence de 5 à 100

d) les silicones aminées polyoxyalkylénées de type (AB)n,

A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc polyoxyalkyléné, comportant au moins un groupement amine.

En particulier, on peut citer les composés constitués d'unités répétitives_de formule (IV) :

$[SiMe_2\text{-}O\text{-}(SiMe_2O)_xSiMe_2 - R\text{-}N(H)\text{-}R'\text{-}O\text{-}(C_2H_4O)_a - (C_3H_6O)_b - R'\text{-}N(H)\text{-}R\text{-}]$ (IV)

dans laquelle :

- a est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 5 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.
- b est un nombre entier compris entre 0 et 200, de préférence compris entre 4 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.
- R, identiques ou différents, représentent un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un atome d'azote,
- R', identiques ou différents, représentent un groupe organique divalent qui est lié à l'atome d'oxygène adjacent par une liaison carbone-oxygène et à un atome d'azote ;

le nombre d'unités répétitives et x étant tels que le poids moléculaire en poids de la silicone soit de préférence compris entre 5000 et 1000000 et encore plus particulièrement compris entre 10000 et 200000.

Selon une variante, les composés de formule (IV) sont tels que R représente un radical hydrocarboné en C_2-C_{12} comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène. Plus particulièrement, R désigne un radical éthylène, propylène linéaire ou ramifié, butylène linéaire ou ramifié ou $-CH_2CH_2CH_2OCH(OH)CH_2-$.

Par ailleurs, R' est un radical hydrocarboné en C_2-C_{12} comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène. Plus particulièrement R' désigne un radical alkylène divalent comme par exemple l'éthylène, le propylène linéaire ou ramifié ou le butylène linéaire ou ramifié.

Dans une variante, les blocs siloxane représentent de préférence entre 50 et 95% en moles par rapport au poids total de la silicone et plus particulièrement compris entre 70 et 85% en moles.

Le taux d'amine est généralement compris entre 0,02 et 0,5 meq/g de copolymère dans une solution à 30% dans le dipropylèneglycol et plus particulièrement entre 0,05 et 0,2.

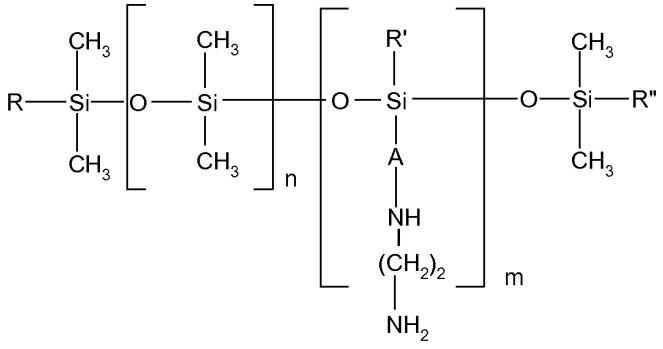
La préparation de ces copolymères blocs se fait entre autres par des procédés connus de l'homme du métier, par exemple par réaction de silicone α–ω-diépoxyde ou dichloro avec un polyoxyalkylène α–ω-diamine.

Parmi les composés de formule (IV) on peut citer le produit Silsoft A-843 commercialisé par la société Momentive Performance Materials.

D'autres silicones aminées polyoxyalkylénées de type (AB)n sont par exemple les produits commercialisés par la société Dow Corning, AP 8201, CE 8401 Emulsion, ainsi que les composés Silsoft A+, Silsoft A-553 et Silsoft A-858 commercialisés par la société Momentive Performance Materials.

Avantageusement, la ou les silicones aminées sont choisies parmi les silicones de formule (I), en particulier les silicones de formule (I) dans laquelle R1 représente un radical monovalent de formule $-C_qH_{2q}L$ dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé choisi parmi les groupements $-N(R^2)-R'^2-N(R^2)_2$; $-N(R^2)_2$. ; R^2, R'^2, q, étant définis comme précédemment.

Plus particulièrement, la composition selon l'invention comprend une ou plusieurs silicones aminées choisies parmi les silicones de formules suivantes :



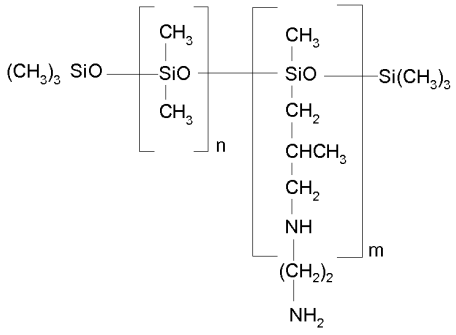
(I')

dans laquelle R, R', R", identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_4, de préférence CH_3 ; un radical alcoxy en C_1-C_{15} ; ou OH ; A représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, en C_3-C_8, de préférence en C_3-C_6; m et n sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire et dont la somme est comprise entre 1 et 2000 ;

Un exemple de silicone aminée selon l'invention de formule (I) est notamment le produit commercialisé sous la dénomination AP 6088, de la société Dow Corning.

D'autres composés de formule (I), et plus particulièrement de formule (I') sont par exemple les produits DC 2-8822A, DC 2-8040, dans lesquels le groupement alcoxy comprend de 11 à 15 atomes de carbone , commercialisés par la société Dow Corning, les produits AP-8468 et DC 949 commercialisés par la société Dow Corning

A titre d'autres exemples de silicone aminée de formule (I'), on peut citer celles répondant à la formule (I'') suivante :



(I'')

dans laquelle n et m ont les significations indiquées à la formule (I) ou (I').

La silicone aminée commercialisée sous la dénomination DC 2-8566, par la société Dow Corning, en est un exemple.

La composition peut également comprendre à titre de silicone aminée des composés connus sous la dénomination Wacker Belsil ADM LOG 1 commercialisé par la société Wacker ; le DC 2-8299 cationic Emulsion, de Dow Corning, qui correspond à une silicone de type polydiméthylsiloxane à groupements aminoéthyl iminopropyl, à fonction méthoxy et/ou hydroxy et alpha-omega silanols en émulsion aqueuse cationique, par exemple à 60%. On peut également citer les silicones aminées connues sous les dénominations Polysilicone-9 ou Elastomer OS de la société Kao, correspondant à un polymère présentant une chaîne principale PDMS et des unités pendantes oxazoline.

Dans une variante, la silicone aminée de l'invention ne contient pas de fonction(s) amine(s) terminale(s).

Les silicones aminées à fonction(s) amine(s) intrachaîne(s) peuvent être présentes dans la composition en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,2 % à 15 % en poids, et plus préférentiellement allant de 0.5 % à 10 % en poids.

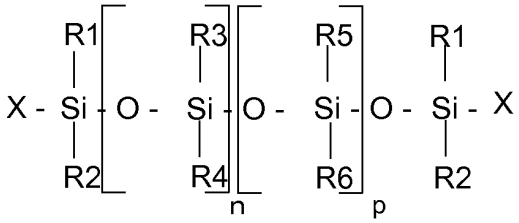
Composés siliconés additionnels

La composition de l'invention peut comprendre d'autres additifs cosmétiques. Notamment, la composition peut contenir des composés siliconés additionnels différents des silicones volatiles et des silicones aminées telles que décrites précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition de l'invention peut comprendre un ou plusieurs polysiloxanes présentant une viscosité supérieure à 100 cst, préférentiellement supérieure à 300 cst. La viscosité de ces polysiloxanes peut être mesurée selon la norme ASTM D-445. De tels polysiloxanes peuvent être des huiles, des gommes ou des résines de silicone, les silicones réticulées.

A titre de polysiloxanes de viscosité supérieure à 100 cst, on peut notamment citer les polydiméthylsiloxanes; les alkyldiméthicones; les polyphénylméthylsiloxanes tels que les phényldiméthicones, les phényltriméthicones, et les vinylméthylméthicones; ainsi que les silicones modifiées par des groupements aliphatiques et / ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et / ou amines.

De tels polysiloxanes peuvent choisis parmi les silicones de formule (I) :



(I)

dans laquelle :

R_1, R_2, R_5 et R_6 sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone, R_3 et R_4 sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical vinyle, un radical aryle, un radical aminoalkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone éventuellement substitué, un radical hydroxyle, un radical thioalkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, X est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydroxyle, un radical vinyle, un radical aminoalkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone éventuellement substitué, un radical thioalkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, n et p étant des entiers choisis de manière à obtenir une viscosité supérieure à 300 cst.

A titre d'exemple, on peut citer les polydiméthylsiloxanes suivantes :

- les substituants R_1 à R_6 et X représentent un groupement méthyle, comme celle vendue sous la dénomination Baysilicone TP 3898 par la société Général Electric, et celle vendue sous la dénomination AK 500000 par la société Waker,

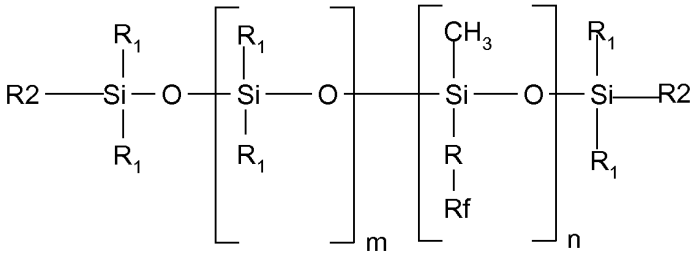
• les substituants R_1 à R_6 et X représentent un groupement méthyle, p et n sont tels que le poids moléculaire est de 120 000 g/mol, comme celle vendue sous la dénomination Dow Corning 200 Fluid 60000 CS par la société Dow Corning,

• les substituants R_1 à R_6 et X représentent un groupement méthyle, p et n sont tels que le poids moléculaire est de 250 000 g/mol, comme celle vendue sous la dénomination Mirasil DM 500.000 par la société Rhodia et celle vendue sous la dénomination Dow Corning 200 Fluid 500.000 cst par la société Dow Corning,

• les substituants R_1 à R_6 représentent un groupement méthyle, le groupement X représente un groupement hydroxy, n et p sont tels que le poids moléculaire du polymère soit de 600 000 g/mol, comme celle vendue sous la dénomination SGM 36 par la société Dow Corning,

• les diméthicones du type (polydiméthylsiloxane)(méthylvinylsiloxane) telle que la SE63 commercialisée par GE BAYER Silicones, les copolymères poly(diméthylsiloxane)(diphényl)(méthylvinylsiloxane), et leurs mélanges.

Dans le cas où le polysiloxane comprend un groupement fluoré, on peut choisir les copolymères de structure suivante :



dans laquelle :

R représente un groupement divalent alkyle linéaire ou ramifié, ayant 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un groupement divalent méthyle, éthyle, propyle ou butyle, Rf représente un radical fluoroalkyle, notamment un radical perfluoroalkyle, ayant 1 à 12 atomes de carbone, de préférence 1 à 9 atomes de carbone, R_1 représente, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle en C_1-C_{20}, un radical hydroxyle, un radical phényle, R_2 représente R_1 ou R_f,

m est choisi de 0 à 500, de préférence de 0 à 200, et n est choisi de 1 à 1000, de préférence de 1 à 500.

De préférence, les groupements R1 sont identiques et représentent un radical méthyle.

De tels polysiloxanes sont notamment ceux commercialisés par la société Shin Etsu sous les dénominations 'FL-5', 'FL-10', 'X22-821' et 'X22-822' ou encore 'FL-100', par la société Dow Corning sous le nom FS-1265 Fluid, par la société Phoenix Chemical sous la gamme Pecosil FS sous les dénominations Pecosil FSL-150, Pecosil FSL-300, Pecosil FSH-150, Pecosil FSH-300, Pecosil FSU-150, Pecosil FSU-300.

La masse moléculaire en poids du ou des polysiloxane peut être comprise entre 1000 et 1 500 000 g/mol, notamment entre 20 000 et 1 000 000 g/mol.

Le polysiloxane peut être une résine. Par le terme « résine », on entend une structure tridimensionnelle réticulée ou non. A titre d'exemple de résine de polysiloxane, on peut citer les silsesquioxanes et les siloxysilicates.

La nomenclature des résines de silicone est connue sous le nom de "MDTQ", la résine étant décrite en fonction des différentes unités monomèriques siloxane qu'elle comprend, chacune des lettres "MDTQ" caractérisant un type d'unité.

La lettre M représente l'unité monofonctionelle de formule $(CH_3)_3SiO_{1/2}$, l'atome de silicium étant relié à un seul atome d'oxygène dans le polymère comprenant cette unité.

La lettre D signifie une unité difonctionnelle $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ dans laquelle l'atome de silicium est relié à deux atomes d'oxygène

La lettre T représente une unité trifonctionnelle de formule $(CH_3)SiO_{3/2}$.

Dans les motifs M, D, T définis précédemment, au moins un des groupes méthyles peut être substitués par un groupe R différent du groupe méthyle tel qu'un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 2 à 10 atomes de carbone ou un groupe phényl ou bien encore un groupe hydroxyle.

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

Divers résines de propriétés différentes peuvent être obtenues à partir de ces différentes unités, les propriétés des ces polymères variant en fonction du type de monomères (ou unités), du type et du nombre de radicaux subsitués, de la longueur de la chaîne polymérique, du degré de ramification et de la taille des chaines pendantes.

A titre d'exemple de ces résines silicones, on peut citer :

- les siloxysilicates qui peuvent être des triméthylsiloxysilicate de formule $[(CH_3)_3SiO]_x(SiO_{4/2})_y$ (unités MQ) dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80,

- les polysilesquioxanes de formule $(CH_3SiO_{3/2})_x$ (unités T) dans laquelle au moins un des radicaux méthyle peut être substitué par un groupement R tel que défini plus haut. De préférence le nombre x d'unités T du silsesquioxane est inférieur ou égal à 500, il est plus préférentiellement compris entre 50 et 500. Le poids moléculaire de la résine de silicone selon l'invention est donc de préférence compris entre 500 et 50 000 g/mol, plus préférentiellement compris entre 500 et 20 000 g/mol et encore plus préférentiellement compris entre 500 et 10 000 g/mol ;

- les polyméthylsilsesquioxanes qui sont des polysilsesquioxanes dans lesquels aucun des radicaux méthyle n'est substitué par un autre groupement. De tels

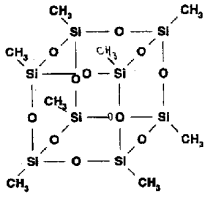
polymethylsilsesquioxanes sont décrits dans le document US 5 246 694 dont le contenu est incorporé par référence ;

- les polypropylsilsesquioxanes, pour lesquelles les radicaux méthyle sont remplacés par des radicaux propyle. Ces composés ainsi que leur synthèse sont notamment décrit dans la demande de brevet WO 2005/075567 ;

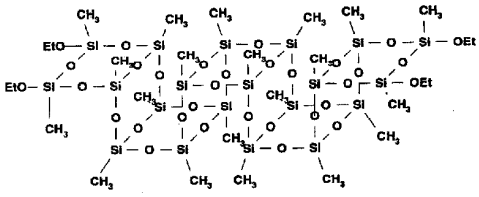
- les polyphénylsilsesquioxanes, pour lesquelles les radicaux méthyle sont remplacés par des radicaux phényle. Ces composés ainsi que leur synthèse sont notamment décrit dans la demande de brevet US 2004/0180011.

A titre d'exemples de résines polyméthylsilsesquioxanes commercialement disponibles, on peut citer celles qui sont commercialisées :

- par la société Wacker sous la référence Resin MK tels que la Belsil PMS MK : polymère comprenant des unités répétitives $CH_3SiO_{3/2}$ (unités T), pouvant aussi comprendre jusqu'à 1 % en poids d'unités $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ (unités D) et présentant un poids moléculaire moyen d'environ 10 000 g/mol. On pense que le polymère se trouve dans une configuration « cage » et « échelle » comme cela est représenté dans les figures ci-dessous. Le poids moléculaire moyen des unités en configuration « cage » a été calculé à 536 g/mol. La majorité du polymère se trouve en configuration « échelle » avec des groupes éthoxy aux extrémités. Ces groupes éthoxy représentent 4,5 % en masse du polymère. Comme ces extrémités peuvent réagir avec l'eau, un taux faible et variable de groupes SiOH peut également être présent.



Cage



Echelle

- par la société SHIN-ETSU sous les références KR-220L qui sont composées d'unités T de formule $CH_3SiO_{3/2}$ et ont des groupes terminaux Si-OH (silanol), sous la référence KR-242A qui comprennent 98 % d'unités T et 2 % d'unités diméthyle D et ont des groupes terminaux Si-OH ou encore sous la référence KR-251 comprenant 88 % d'unités T et 12 % d'unités diméthyle D et ont des groupes terminaux Si-OH.

A titre d'exemples de résines polypropylsilsesquioxanes commercialement disponibles, on peut citer celles qui sont commercialisées :

- par la société DOW CORNING sous la référence Dow Corning 670 Fluid qui est une polypropylsilsesquioxane diluée dans la D5.

A titre d'exemples de résines polyphénylsilsesquioxanes commercialement disponibles, on peut citer celles qui sont commercialisées :

- par la société DOW CORNING sous la référence Dow Corning 217 Flake Resin qui est une polyphénylsilsesquioxane aux extrémités silanol ;

- par la société WACKER sous la référence Belsil SPR 45 VP.

Comme résines siloxysilicates, on peut citer les résines triméthylsiloxysilicate (TMS) éventuellement sous forme de poudres. De telles résines sont commercialisées sous la référence SR1000 par la société General Electric ou sous la référence TMS 803 par la société Wacker. On peut encore citer les résines timéthylsiloxysilicate commercialisées dans un solvant tel que la cyclométhicone, vendues sous la dénomination "KF-7312J" par la société Shin-Etsu, "DC 749", "DC 593" par la société Dow Corning.

La résine de silicone selon l'invention est de préférence filmogène. En effet, tous les silsesquioxanes ne sont pas filmogènes, par exemple les polyméthylsilsesquioxanes hautement polymérisées comme les TospearlTM de Toshiba ou la KMP590 de Shin-Etsu sont insolubles et ne sont pas filmogènes.

Dans un mode de réalisation de l'invention, la ou les résines de silicones sont solubles ou dispersables dans la composition de l'invention. De préférence, les résines de silicone selon l'invention sont solubles dans les silicones volatiles et les solvants organiques. Dans un mode de réalisation, la résine de silicone est solide à 25 °C.

Les résines de silicones préférées selon l'invention sont les résines triméthylsiloxysilicates, les résines polyméthylsilsesquioxanes et les résines polypropylsilsesquioxanes.

La composition de l'invention peut aussi contenir une silicone réticulée telle qu'un organopolysiloxane élastomère réticulé, un composé siliconé de haut poids moléculaire présentant une structure tridimensionnelle, aux propriétés viscoélastiques d'un matériau solide souple. Ces organopolysiloxanes peuvent ainsi se présenter sous forme sèche en poudre, ou sous forme gonflée, dans un solvant, le produit résultant étant généralement un gel. Ces produits peuvent également se présenter sous forme dispersée dans une solution aqueuse.

La synthèse de ces organopolysiloxane est décrite dans les brevets suivants :

- US 5 266 321 de Kobayashi Kose,
- US 4 742 142 de Toray Silicone,
- US 5 654 362 de Dow Corning Corp,
- la demande de brevet FR 2 864 784.

Les organopolysiloxanes élastomères utilisés dans la composition peuvent être partiellement ou totalement réticulés. Ils se présentent généralement sous forme de particules. En particulier, les particules d'organopolysiloxane élastomère ont une taille

moyenne en nombre allant de 0,1 à 500 µm,. Ces particules peuvent avoir toute forme et par exemple être sphériques, plates ou amorphes.

L'organopolysiloxane réticulé obtenu peut être un composé non-émulsionnant ou un composé émulsionnant. Le terme "non émulsionnant" défini des organopolysiloxanes réticulés ne contenant pas de motifs polyoxyalkylène. Le terme "émulsionnant" signifie des composés organopoysiloxanes réticulés ayant au moins un motif polyoxyalkylène, notamment polyoxyéthylène ou polyoxypropylène.

Les particules d'organopolysiloxane réticulé peuvent être véhiculées sous forme de gel constitué d'un organopolysiloxane réticulé inclus dans au moins une huile hydrocarbonée et / ou une huile siliconée. Dans ces gels, les particules d'organopolysiloxane sont souvent des particules non-sphériques. Les particules d'organopolysiloxane réticulé peuvent également se présenter sous forme de poudre, notamment sous forme de poudre sphérique.

Des organopolysiloxanes réticulés non-émulsionnants sont notamment décrits dans les brevets US 4 970 252, US 4 987 169, US 5 412 004, US 5 654 362, US 5 760 116, dans la demande JP-A-61-194009.

Comme organopolysiloxanes réticulés non-émulsionnants, on peut utiliser ceux vendus sous les dénominations "KSG-6", "KSG-15", "KSG-16", "KSG-18", "KSG-31", "KSG-32", "KSG-33", "KSG-41", "KSG-42", "KSG-43", "KSG-44" « USG-103 » par la société Shin Etsu, "DC 9040", "DC9041", "DC 9509", "DC9505", "DC 9506" « DC 9045 » par la société Dow Corning, "GRANSIL" par la société Grant Industries, "SFE 839" par la société General Electric.

Avantageusement, les organopolysiloxanes réticulés émulsionnants comprennent les organopolysiloxanes modifiés polyoxyalkylène formé à partir de composés divinyliques, en particulier des polysiloxanes ayant au moins deux groupes vinyliques, réagissant avec des liaisons Si-H d'un polysiloxane. Des organopolysiloxanes réticulés émulsionnants sont notamment décrits dans les brevets US 5 236 986, US 5 412 004, US 5 837 793, US 5 811 487.

Comme organopolysiloxanes réticulés émulsionnants, on peut utiliser ceux commercialisés sous les dénominations "KSG-21", "KSG-20", "KSG-30"par la société Shin Etsu, et "DC9010", "DC9011" par la société Dow Corning.

Les particules d'organopolysiloxane réticulé élastomère peuvent se présenter également sous forme de poudre d'organopolysiloxane réticulé élastomère enrobée de résine de silicone, notamment de résine silsesquioxane, comme décrit par exemple dans le brevet US 5 538 793.

De tels élastomères sont vendus sous les dénominations "KSP-100", "KSP-101", "KSP-102", "KSP-103", KSP-104", "KSP-105" par la société Shin Etsu.

De préférence l'organopolysiloxane réticulé est non-émulsionnant.

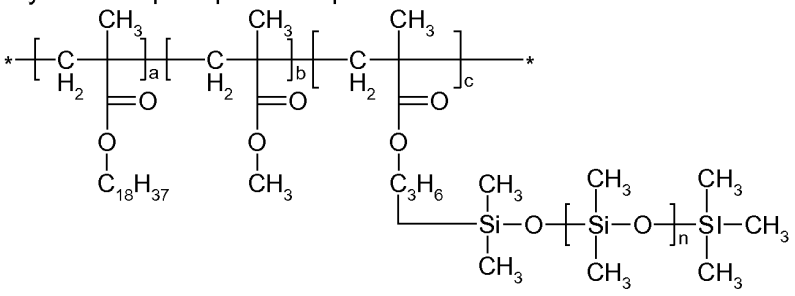
La composition de l'invention peut aussi contenir un polymère siliconé greffé. Dans le cadre de l'invention, on entend par polymère siliconé greffé, un polymère comprenant une portion polysiloxane et une portion constituée d'une chaîne organique non-siliconée, l'une des deux portions constituant la chaîne principale du polymère l'autre étant greffée sur ladite chaîne principale.

Les polymères siliconés greffés utilisés dans la composition cosmétique selon l'invention sont choisis préférentiellement dans le groupe constitué par les polymères à squelette organique non siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, les polymères à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés et leurs mélanges.

Les monomères organiques non siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé peuvent être choisis parmi des monomères à insaturation éthylénique polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables par polycondensation tels que ceux formant des polyamides, des polyesters, des polyuréthanes, des monomères à ouverture de cycle tels que ceux du type oxazoline ou caprolactone.

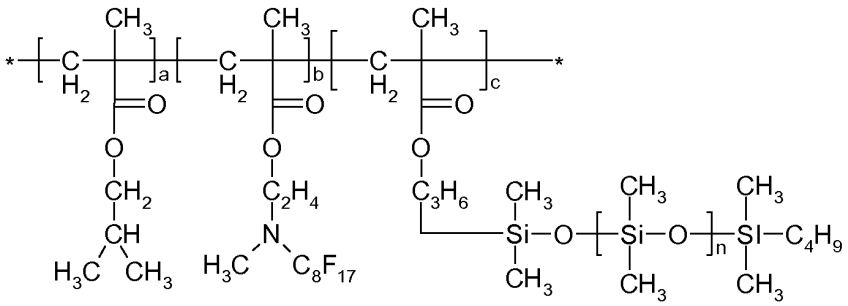
Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, conformes à l'invention, peuvent être choisis parmi ceux décrits dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0 412 704, EP-A-0 412 707, EP-A-0 640 105 et WO 95/00578. Il s'agit de copolymères obtenus par polymérisation radicalaire à partir de monomères à insaturation éthylénique et de macromères siliconés ayant un groupe vinylique terminal ou bien des copolymères obtenus par réaction d'une polyoléfine comprenant des groupes fonctionnalisés et d'un macromère polysiloxane ayant une fonction terminale réactive avec lesdits groupes fonctionnalisés.

Le copolymère à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane peut par exemple avoir la structure suivante :



Un tel polymère est commercialisé sous le nom KP 561 commercialisés par Shin Etsu.

Le copolymère à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane peut aussi avoir la structure suivante :



Un tel polymère, le Polysilicone 7, est commercialisé sous le nom SA70 par 3M.

D'autres copolymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane peuvent aussi être le KP545, le KP574 et le KP575 commercialisés par Shin Etsu.

Comme composé siliconé greffé, on peut également citer le copolymère d'isobutylmethacrylate / bis-hydroxypropyl dimethicone acrylate commercialisé par Grant Industrie sous le nom Granacrysil BMAS.

Selon la présente invention, le ou les polymères siliconés greffés, à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés comprennent une chaîne principale de silicone (ou polysiloxane (≡Si-O-)$_n$) sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un groupement organique ne comportant pas de silicone.

Des exemples de polymères siliconés correspondant à la définition sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate d'alkyle. Comme composé répondant à cette définition on peut citer le poly dimethyl / methyl siloxane à groupements propyl thio-3 acrylate de methyle / methacrylate de methyle / acide methacrylique ou Polysilicone-8 commercialisé sous le nom VS80 par la société 3M.

D'autres exemples de polymères siliconés sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

De préférence, la masse moléculaire en nombre des polymères siliconés à squelette polysiloxanique greffé par des monomères organiques non siliconés de l'invention varie de 10 000 à 1 000 000 environ, et encore plus préférentiellement de 10 000 à 100 000 environ.

De préférence, les polymères siliconés greffés sont choisis dans le groupe constitué par le copolymère de méthacrylate d'alkyles greffé polydiméthylsiloxane, les copolymères de méthacrylate d'isobutyle, d'acide acrylique et de macromère siliconé

et le poly diméthyl / méthyl siloxane à groupements propyl thio-3-acrylate de méthyle / méthacrylate de méthyle / acide méthacrylique.

Les composés siliconés préférés sont les huiles siliconées, notamment celles décrites dans la formule (I), et les résines de silicone.

Lorsqu'ils sont présents dans la composition conforme à l'invention, la quantité en composés siliconés additionnels est comprise entre 0,1 et 30 % en poids, de préférence entre 0,1 et 20 % en poids, et encore plus préférentiellement entre 0,1 et 10 % en poids du poids total de la composition.

Pigments

La composition de l'invention peut de plus comprendre un ou plusieurs pigments.

Par pigment, on entend tous les pigments apportant de la couleur aux matières kératiniques. Leur solubilité dans l'eau à 25 °C et à pression atmosphérique (760 mmHg) est inférieure à 0,05 %, et de préférence inférieure à 0,01 %.

Les pigments qui peuvent être utilisés sont notamment choisis parmi les pigments organiques et / ou minéraux connus de la technique, notamment ceux qui sont décrits dans l'encyclopédie de technologie chimique de Kirk-Othmer et dans l'encyclopédie de chimie industrielle de Ullmann.

Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.

Les pigments peuvent par exemple être choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, les laques, les pigments à effets spéciaux tels que les nacres, les pigments métalliques ou les paillettes, et leurs mélanges.

Le pigment peut être un pigment minéral. Par pigment minéral, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, l'oxyde de titane.

Le pigment peut être une particule métallique constituée d'un métal pur ou d'un alliage de métaux comprenant plus de 80% de métaux.

La particule métallique utile dans la composition de l'invention se présente avantageusement sous forme de « plaquettes ». Par « plaquettes », on désigne des particules dont le rapport de la plus grande dimension à la plus petite dimension, appelé facteur de forme, est supérieur ou égal à 5.

Par « dimensions », on désigne les dimensions données par la distribution granulométrique statistique à la moitié de la population, dite D50. La particule

métallique a en particulier un facteur de forme supérieur ou égal à 8 et notamment à 10, et par exemple supérieur ou égal à 15.

La particule métallique peut être choisie parmi l'argent, l'aluminium, le fer, le chrome, le nickel, le molybdène, l'or, le cuivre, le zinc, l'étain, le magnésium, l'acier, le bronze, le titane et les alliages de ces métaux. De préférence la particule métallique est choisie parmi le cuivre, le zinc, l'aluminium, le titane, l'argent, l'or et les alliages de ces métaux. On utilise plus préférentiellement une particule métallique choisie parmi l'aluminium (présentant avantageusement une teneur en aluminium supérieure ou égale à 99%), le cuivre (présentant avantageusement une teneur en cuivre supérieure ou égale à 95%), le bronze (présentant de préférence une teneur en cuivre allant de 70 à 95% et une teneur en zinc allant de 5 à 30%).

Les particules métalliques ont par exemple selon leur plus grande dimension, une taille moyenne inférieure ou égale à 25 µm, en particulier inférieure ou égale à 10 µm.

Par « taille moyenne », on désigne la dimension donnée par la distribution granulométrique statistique à la moitié de la population, dite D50.

Lesdites particules ont généralement une épaisseur inférieure ou égale à 1 µm, notamment inférieure ou égale à 0,7 µm, en particulier inférieure ou égale à 0,5 µm.

A titre de particule métallique utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer des particules d'aluminium, telles que celles commercialisées sous les dénominations STARBRITE 2100 EAC® par la société SIBERLINE et METALURE® par la société ECKART. On peut également citer les poudres de bronze telles que celles commercialisées sous les dénominations Premior Super 8000 par la société Wolstenholme et sous les dénominations ROTHOFLEX, LITHOFLEX et STANDARD par la société ECKART avec par exemple les références STANDART Bronze Powder Offset 3000 Super Pale Gold (D50 3-5 µm) et LITHOFLEX XA 40-03 Rich Pale Gold (D50 3-5 µm). On peut aussi citer les particules d'alliage métallique comme des poudres de bronze enrobées de silice commercialisées sous la dénomination de VISIONAIRE Honey (taille 5-50 µm)et sous la dénomination de VISIONAIRE Amber (taille 5-50 µm) par la société Eckart ainsi que celles commercialisées sous la dénomination DOROLAN 08/0 Pale Gold (D50 7-9 µm), la poudre d'aluminium enrobée de SiO2 de commercialisée sous la référence VISIONAIRE Silver Sea (taille 5-50 µm) et les poudres de cuivre enrobée de SiO2 commercialisée sous la référence VISIONAIRE Cinnamon (taille 5-50 µm) et sous la référence VISIONAIRE Lava (taille 5-50 µm) par la société ECKART ainsi que celles commercialisées sous la dénomination DOROLAN 10/0 Copper (D50 9-11 µm).

Le pigment peut-être un pigment organique. Par pigment organique, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique. Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.

En particulier, les pigments organiques peuvent être choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les réfénces CI 11725, 15510, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

Les pigments conformes à l'invention peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant un noyau inorganique, au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le noyau, et au moins un pigment organique recouvrant au moins partiellement le noyau.

Le pigment organique peut aussi être une laque. Par laque, on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.

Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.

Parmi les colorants, on peut citer le carmin de cochenille. On peut également citer les colorants connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090).

A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850:1).

Le pigment peut aussi être un pigment à effets spéciaux. Par pigments à effets spéciaux, on entend les pigments qui créent d'une manière générale une apparence colorée (caractérisée par une certaine nuance, une certaine vivacité et une certaine clarté) non uniforme et changeante en fonction des conditions d'observation (lumière, température, angles d'observation...). Ils s'opposent par-là même aux pigments colorés qui procurent une teinte uniforme opaque, semi-transparente ou transparente classique.

Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents, photochromes ou thermochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres ou les paillettes.

A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica recouvert d'oxyde de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica recouvert d'oxyde de titane et d'oxydes de fer, le mica recouvert d'oxyde de fer, le mica recouvert d'oxyde de titane et notamment de bleu ferrique ou d'oxyde de chrome, le mica recouvert d'oxyde de titane et d'un pigment organique tel que défini précédemment ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.

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

A titre illustratif des nacres pouvant être mises en oeuvre dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous le nom Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona), par la société Eckart sous la dénomination Prestige Bronze et Prestige Soft Bronze et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Copper 340A (Timica) et par la société Eckart sous la dénomination Prestige Copper et Prestige soft Copper; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la

dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), Dark Blue (117324) (Colorona), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

En plus des nacres sur un support mica, on peut envisager les pigments multicouches basés sur des substrats synthétiques comme l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.

On peut également citer les pigments à effet interférentiel non fixés sur un substrat comme les cristaux liquides (Helicones HC de Wacker), les paillettes holographiques interférentielles (Geometric Pigments ou Spectra f/x de Spectratek). Les pigments à effets spéciaux comprennent aussi les pigments fluorescents, que ce soit les substances fluorescentes à la lumière du jour ou qui produisent une fluorescence ultraviolette, les pigments phosphorescents, les pigments photochromiques, les pigments thermochromiques et les quantum dots, commercialisés par exemple par la société Quantum Dots Corporation.

La variété des pigments qui peuvent être utilisés dans la présente invention permet d'obtenir une riche palette de couleurs, ainsi que des effets optiques particuliers tels que des effets métalliques, interférentiels.

La taille du pigment utilisé dans la composition cosmétique selon la présente invention est généralement comprise entre 10 nm et 200 µm, de préférence entre 20 nm et 80 µm, et plus préférentiellement entre 30 nm et 50 µm.

Les pigments peuvent être dispersés dans le produit grâce à un agent dispersant.

L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de

l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C8 à C20 et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750 g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polygycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.

Comme autre dispersant utilisable dans les compositions de l'invention, on peut citer les dérivés ammonium quaternaire d'acides gras polycondensés comme le Solsperse 17 000 vendu par la société Avecia, les mélanges de polydiméthylsiloxane / oxypropylène tels que ceux vendus par la société Dow Corning sous les références DC2-5185, DC2-5225 C.

Les pigments utilisés dans la composition cosmétique selon l'invention peuvent être traités en surface par un agent organique.

Ainsi les pigments préalablement traités en surface utiles dans le cadre de l'invention sont des pigments qui ont subi totalement ou partiellement un traitement de surface de nature chimique, électronique, électro-chimique, mécano-chimique ou mécanique, avec un agent organique tel que ceux qui sont décrits notamment dans Cosmetics and Toiletries, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64 avant d'être dispersés dans la composition conforme à l'invention. Ces agents organiques peuvent être par exemple choisis parmi les acides aminés ; les cires, par exemple la cire de carnauba et la cire d'abeille ; les acides gras, les alcools gras et leurs dérivés, tels que l'acide stéarique, l'acide hydroxystéarique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxystéarylique, l'acide laurique et leurs dérivés ; les tensio-actifs anioniques ; les lécithines ; les sels de sodium, potassium, magnésium, fer, titane, zinc ou aluminium d'acides gras, par exemple le stéarate ou laurate d'aluminium ; les alcoxydes métalliques ; les polysaccharides, par exemple le chitosane, la cellulose et ses dérivés ; le polyéthylène ; les polymères (méth)acryliques, par exemple les polyméthylmethacrylates ; les polymères et copolymères contenant des motifs acrylates ; les protéines ; les alcanoamines ; les composés siliconés, par exemple les silicones, les polydiméthylsiloxanes, les alcoxysilanes, les alkylsilanes, les siloxy-silicates ; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers ; les composés fluoro-siliconés.

Les pigments traités en surface utiles dans la composition cosmétique selon l'invention peuvent aussi avoir été traités par un mélange de ces composés et / ou avoir subi plusieurs traitements de surface.

Les pigments traités en surface utiles dans le cadre de la présente invention peuvent être préparés selon des techniques de traitement de surface bien connues de l'homme de l'art ou trouvés tels quels dans le commerce.

De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche organique.

L'agent organique avec lequel sont traités les pigments peut être déposé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique entre les molécules de l'agent de surface ou création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments. Le traitement en surface peut ainsi être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des pigments et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments ou les charges. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4 578 266.

De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.

L'agent pour le traitement de surface peut représenter de 0,1 à 50 % en poids du poids total des pigments traités en surface, de préférence de 0,5 à 30 % en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 10 % en poids.

Lorsqu'ils sont présents, la quantité de pigments est généralement comprise entre 0,1 à 40 % en poids, de préférence 0,5 à 20 % en poids du poids total de la composition.

Epaississants

La composition selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs agents épaississants choisis parmi les agents épaississants polymériques, les agents épaississants minéraux et leurs mélanges.

L'épaississant peut être minéral ou organique, polymère ou non polymère. L'épaississant peut être choisi pour épaissir une phase aqueuse ou une phase grasse de la composition selon les cas.

On entend par épaississant, un composé qui modifie la rhéologie du milieu dans lequel il est incorporé en accroissant d'au moins 100 cps la viscosité du milieu à 25 °C et à un taux de cisaillement de 1 s^{-1}. Cette viscosité peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre cône/plan (Rhéomètre Haake R600 ou analogue).

L'épaississant de milieu aqueux peut être choisi parmi :

- les argiles hydrophiles,
- la silice pyrogénée hydrophile,
- les épaississants cellulosiques hydrosolubles, tels que l'hydroxyethylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose. Parmi celles-ci on peut citer notamment

les gommes vendues sous la dénomination Cellolize QP 4400 H par a société Amercol.

- les gommes de guar non ionique comprenant des groupements hydroxyalkyle en C_1-C_6. On peut mentionner à titre d'exemple les groupements hydroxymethyle, hydroxypropyle et hydroxybutyle. De telles gommes de guar sont notamment vendues sous les dénominations commerciales JAGUAR HP8, JAGUAR HP60, JAGUAR HP120, JAGUAR HP105 par la société MEYHALL ou sous la dénomination GALACTASOL 40H4FD2 par la société AQUALON.

- les carraghénanes,

- les gommes de caroube, de scléroglucane, de gellane, de rhamsan, de karaya,

- les alginates, les maltodextrines, l'amidon et ses dérivés, l'acide hyaluronique et ses sels,

- les polymères poly(métha)crylates de glycéryle vendus sous les dénominations de "Hispagel" ou "Lubragel" par les Sociétés Hispano Quimica ou Guardian,

- l'alcool polyvinylique,

- les polymères et les copolymères réticulés d'acrylamide, tels que ceux vendus sous les dénominations de "PAS 5161" ou "Bozepol C" par la Société Hoechst, de "Sepigel 305" par la Société Seppic par la Société Allied Colloïd, ou encore,

- les homopolymères réticulés de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendus sous la dénomination de "Salcare SC95" par la Société Allied Colloïd,

- les polymères associatifs et notamment les polyuréthanes associatifs.

De tels épaississants sont notamment décrits dans les demandes EP-A-1400234, dont le contenu est incorporé à titre de référence.

L'épaississant de milieu huileux peut être choisi parmi

- les argiles organophiles,

- les silices pyrogénées hydrophobes

- les gommes de guar alkylées (avec groupe alkyle en C1-C6), telles que celles décrites dans EP-A-708114 ;

- les polymères gélifiant d'huile comme les polymères tribloc ou en étoile résultant de la polymérisation ou copolymérisation d'au moins monomère à groupe éthylénique, comme les polymères vendus sous la dénomination Kraton ;

- les polymères de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et éventuellement b) au moins une chaîne grasse pendante et / ou au moins une chaîne grasse terminale éventuellement fonctionnalisées, ayant de 6 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, telles que décrites dans les demandes WO-A-02/056847, WO-A-

02/47619 dont le contenu est incorporé à titre de référence ; en particulier les résines de polyamides (notamment comprenant des groupes alkyles ayant de 12 à 22 atomes de carbone) telles que celles décrites dans US-A-5783657 dont le contenu est incorporé à titre de référence.

- les résines de polyamides siliconées telles que décrites dans la demande EP-A-1266647, dans la demande de brevet français déposée sous le n° 0 216 039 dont le contenu est incorporé à titre de référence.

De tels épaississants sont notamment décrits dans les demandes EP-A-1400234, dont le contenu est incorporé à titre de référence.

L'épaississant peut être un agent gélifiant organique, c'est-à-dire un agent comprenant au moins un composé organique. Les organogélateurs peuvent être choisis parmi ceux décrits dans la demande WO-A-03/105788 dont le contenu est incorporé à titre de référence.

Plus précisément, l'agent épaississant polymérique présent dans la composition selon l'invention est un polymère amorphe formé par polymérisation d'une oléfine. L'oléfine peut être notamment un monomère à insaturation éthylénique élastomérique.

Comme exemple d'oléfine, on peut citer les monomères de carbure éthylénique, ayant notamment une ou deux insaturations éthylénique, ayant de 2 à 5 atomes de carbone tels que l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'isoprène.

L'agent épaississant polymérique est capable d'épaissir ou de gélifier la composition. Par polymère amorphe, on entend un polymère qui n'a pas de forme cristalline. L'agent épaississant polymérique peut être également filmogène.

L'agent épaississant polymérique peut être notamment un copolymère dibloc, tribloc, multibloc, radial, étoile, ou leurs mélanges.

De tels agents épaississants polymériques sont décrits dans la demande US-A-2002/005562 et dans le brevet US-A-5 221 534

Avantageusement, l'agent épaississant polymérique est un copolymère bloc amorphe de styrène et d'oléfine.

L'agent épaississant polymérique est de préférence hydrogéné pour réduire les insaturations éthyléniques résiduelles après la polymérisation des monomères.

En particulier, l'agent épaississant polymérique est un copolymère, éventuellement hydrogéné, à blocs styrène et à blocs éthylène/alkylène en C3-C4.

Comme copolymère dibloc, de préférence hydrogéné, on peut citer les copolymères de styrène-éthylène/propylène, les copolymères de styrène-éthylène/butadiène. Des polymères diblocs sont notamment vendus sous la dénomination Kraton® G1701E par la société Kraton Polymers.

Comme copolymère tribloc, de préférence hydrogéné, on peut citer les copolymères de styrène-éthylène/propylène-styrène, les copolymères de styrène-

éthylène/butadiène-styrène, les copolymères de styrène-isoprène-styrène, les copolymères de styrène-butadiène-styrène. Des polymères triblocs sont notamment vendus sous les dénominations Kraton® G1650, Kraton® G1652, Kraton® D1101, Kraton® D1102, Kraton® D1160 par la société Kraton Polymers.

On peut également utiliser un mélange de copolymère hydrogéné tribloc styrène-butylène / éthylène-styrène et de polymère étoile hydrogéné éthylène-propylène-styrène, un tel mélange étant notamment dans l'isododécane. De tels mélanges sont par exemple vendus par la société PENRECO sous les dénominations commerciales VERSAGEL® M5960 et VERSAGEL® M5670.

Avantageusement, on utilise comme agent épaississant polymérique un copolymère dibloc tel que ceux décrits précédemment, en particulier un copolymère dibloc de styrène-éthylène / propylène.

Plus précisément, les argiles organophiles sont des argiles modifiées par des composés chimiques rendant l'argile apte à gonfler.

Les argiles sont des produits déjà bien connus en soi, qui sont décrits par exemple dans l'ouvrage "Minéralogie des argiles, S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, 2ème édition 1982, Masson", dont l'enseignement est ici inclus à titre de référence.

Les argiles sont des silicates contenant un cation pouvant être choisi parmi les cations de calcium, de magnésium, d'aluminium, de sodium, de potassium, de lithium et leurs mélanges.

A titre d'exemples de tels produits, on peut citer les argiles de la famille des smectites telles que les montmorillonites, les hectorites, les bentonites, les beidellites, les saponites, ainsi que de la famille des vermiculites, de la stévensite, des chlorites.

Ces argiles peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. De préférence, on utilise les argiles qui sont cosmétiquement compatibles et acceptables avec les matières kératiniques.

L'argile organophile peut être choisie parmi la montmorrilonite, la bentonite, l'hectorite, l'attapulgite, la sépiolite, et leurs mélanges. L'argile est de préférence une bentonite ou une hectorite.

Ces argiles peuvent être modifiées avec un composé chimique choisi parmi les amines quaternaires, les amines tertiaires, les acétates aminés, les imidazolines, les savons aminés, les sulfates gras, les alkyl aryl sulfonates, les oxides amines, et leurs mélanges.

Comme argiles organophiles, on peut citer les quaternium-18 bentonites telles que celles vendues sous les dénominations Bentone 3, Bentone 38, Bentone 38V par la société Rhéox, Tixogel VP par la société United catalyst, Claytone 34, Claytone 40, Claytone XL par la société Southern Clay; les stéaralkonium bentonites telles que celles vendues sous les dénominations Bentone 27 par la société Rheox, Tixogel LG

par la société United Catalyst, Claytone AF, Claytone APA par la société Southern Clay ; les quaternium-18/benzalkonium bentonite telles que celles vendues sous les dénominations Claytone HT, Claytone PS par la société Southern Clay.

Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par hydrolyse à haute température d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxhydrique, produisant une silice finement divisée. Ce procédé permet notamment d'obtenir des silices hydrophiles qui présentent un nombre important de groupements silanol à leurs surface. De telles silices hydrophiles sont par exemple commercialisées sous les dénominations "AEROSIL 130®", "AEROSIL 200®", "AEROSIL 255®", "AEROSIL 300®", "AEROSIL 380®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL HS-5®", "CAB-O-SIL EH-5®", "CAB-O-SIL LM-130®", "CAB-O-SIL MS-55®", "CAB-O-SIL M-5®" par la société Cabot.

Il est possible de modifier chimiquement la surface de ladite silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanol. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe.

Les groupements hydrophobes peuvent être :

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

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

La silice pyrogénée présente de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

De préférence, on utilise comme agent épaississant minéral une hectorite ou une bentonite organomodifiée.

Le ou les agents épaississants peuvent être présents dans la composition en une teneur totale allant de 0,1 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 à 7 % en poids, et plus préférentiellement allant de 0,5 à 5 % en poids.

Additifs

Les compositions conformes à l'invention peuvent également comprendre un ou plusieurs agents utilisés habituellement en cosmétique, choisi, par exemple, parmi des agents réducteurs, des corps gras, des plastifiants, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des filtres UV, des colloïdes minéraux, des peptisants, des solubilisants, des parfums, des protéines, des vitamines, des propulseurs, les cires oxyéthylénées ou non, les paraffines, les acides gras en C_{10}-C_{30} tels que l'acide stéarique, l'acide laurique, les amides gras en C_{10}-C_{30} tel que le diéthanolamide laurique.

Les additifs ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels additifs de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la formation du gainage conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées.

La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, 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 mousse, de stick, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphase ou multiphase, de spray, de poudre, de pâte.

La composition peut être une composition anhydre, c'est-à-dire une composition contenant moins de 2 % en poids d'eau, voire moins de 0,5 % d'eau, notamment exempte d'eau, l'eau n'étant pas ajoutée lors de la préparation de la composition mais correspondant à l'eau résiduelle apportée par les ingrédients mélangés. La composition peut également se présenter sous forme de laque.

La composition décrite ci-dessus peut être mise en œuvre sur cheveux secs ou humides, et de préférence sur cheveux secs. Les additifs décrits précédemment, lorsqu'ils sont présents, peuvent être appliqués sur les cheveux simultanément avec la composition de l'invention ou séparément. La composition peut être rincée ou non. Il est aussi possible d'effectuer ensuite un lavage des cheveux, ce lavage n'étant pas obligatoire.

On peut également utiliser un procédé d'application avec chauffage. Selon ce mode particulier, l'application sur les cheveux est mise en œuvre par exemple au moyen d'un peigne, d'un pinceau à l'aide d'une brosse ou aux doigts.

L'application de la composition est ensuite suivie d'un séchage à une température supérieure à 40 °C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 45 °C. Selon un autre mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 45 °C et inférieure à 220 °C.

Le séchage peut être réalisé immédiatement après l'application ou après un temps de pose pouvant aller de 1 minute à 30 minutes.

De préférence, les cheveux sont séchés, en plus d'un apport de chaleur, avec un flux d'air. Ce flux d'air pendant le séchage permet d'améliorer l'individualisation du gainage.

Durant le séchage, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts.

L'étape de séchage du procédé de l'invention peut être mise en œuvre avec un casque, un sèche-cheveux, un fer à lisser…

Lorsque l'étape de séchage est mise en œuvre avec un casque ou un sèche-cheveux, la température du séchage est comprise entre 40 et 110°C, de préférence entre 50 et 90°C.

Lorsque l'étape de séchage est mise en œuvre avec un fer à lisser, la température du séchage est comprise entre 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.

Une fois le séchage terminé, un rinçage ou un shampooing terminal peut éventuellement être réalisé.

L'invention va être plus complètement illustrée à l'aide des exemples non limitatifs suivants.

EXEMPLES

Les teneurs indiquées sont en grammes de produit en l'état pour 100 g de compositions.

Exemples 1 :

Les compositions suivantes sont réalisées :

Composition	**A (invention)**	**A' (comparatif)**
Copolymère résine de silicone/silicone fluide dilué à 40% dans l'isododécane commercialisé sous la dénomination BioPSA 7-4405 par Dow Corning	17.5 g	17.5 g
Gomme de PDMS alpha-omega dihydroxyle de	1.5 g	1.5 g

très haut poids moléculaire proposée sous la dénomination SGM 36 par Dow Corning		
Polydimethylsiloxane à groupements Aminoethyl Aminoisobutyles, Trimethylsiloxy-Terminated commercialisée par Dow Corning sous la référence DC 2-8566	4 g	-
Isododécane	Qs 100 g	Qs 100g

0,3 g de la composition A est appliqué sur une mèche de 1g de cheveux propres et secs. Après 2 minutes de pause, la mèche est séchée au sèche-cheveux à une température de 80°C pendant 2 minutes.

On obtient une mèche dont les cheveux sont individualisés et corporisés, la corporisation obtenue est rémanente au shampooing.

Une mèche traitée avec la composition A' selon le protocole ci-dessus présente une résistance de la corporisation aux shampooings inférieure à celle d'une mèche traitée avec la composition A.

Exemple 2 :

La composition suivante est réalisée :

Composition	**B**
Copolymère résine de silicone/silicone fluide dilué à 40% dans l'isododécane commercialisé sous la dénomination BioPSA 7-4405 par Dow Corning	17.5 g
Gomme de PDMS alpha-omega dihydroxyle de très haut poids moléculaire proposée sous la dénomination SGM 36 par Dow Corning	1.5 g
Polyméthylsilsesquioxane commercialisé sous le nom Wacker Belsil PMS MK Powder par la société Wacker	3 g
Disteardimonium hectorite (10%) et propylene carbonate (3%) dans l'isododécane commercialisé par Elementis sous le nom Bentone Gel ISD V	15 g
Polydimethylsiloxane à groupements Aminoethyl Aminoisobutyles, Trimethylsiloxy-Terminated commercialisée par Dow Corning sous la référence DC 2-8566	4 g
Mélange n-undécane/n-tridécane dans un rapport 70/30	30 g
Isododécane	Qs 100 g

0,3 g de la composition B est appliqué sur une mèche de 1g de cheveux propres et secs. Après 2 minutes de pause, la mèche est séchée au sèche-cheveux à une température de 80°C pendant 2 minutes.

On obtient une mèche dont les cheveux sont individualisés et corporisés, la corporisation obtenue est rémanente au shampooing.

Exemple 3 comparatif :

Les compositions suivantes sont réalisées :

Composition	**C (invention)**	**C' (comparatif)**
Copolymère résine de silicone/silicone fluide dilué à 40% dans l'isododécane commercialisé sous la dénomination BioPSA 7-4405 par Dow Corning	17.5 g	17.5 g
Gomme de PDMS alpha-omega dihydroxyle de très haut poids moléculaire proposée sous la dénomination SGM 36 par Dow Corning	1.5 g	1.5 g
Nacre mica enrobé d'oxyde de fer brun commercialisée par Eckart sous le nom Prestige Soft Bronze	5 g	5 g
Polydimethylsiloxane à groupements Aminoethyl Aminoisobutyles, Trimethylsiloxy-Terminated commercialisée par Dow Corning sous la référence DC 2-8566	4 g	-
Isododécane	Qs 100 g	Qs 100 g

0,6 g de la composition C est appliqué sur une mèche de 1g de cheveux de hauteur de ton 4 propres et secs. Après 2 minutes de pause, la mèche est séchée au sèche-cheveux à une température de 80°C pendant 2 minutes.

On obtient une mèche colorée dont les cheveux sont individualisés et dont la couleur est rémanente au shampooing.

Une mèche traitée avec la composition C' selon le protocole ci-dessus présente une résistance de la couleur aux shampooings, inférieure à celle d'une mèche traitée avec la composition C.

Exemple 4 comparatif :

Les compositions suivantes sont réalisées :

Composition	**D (invention)**	**D' (comparatif)**

Copolymère résine de silicone/silicone fluide dilué à 40% dans l'isododécane commercialisé sous la dénomination BioPSA 7-4405 par Dow Corning	17.5 g	17.5 g
Gomme de PDMS alpha-omega dihydroxyle de très haut poids moléculaire proposée sous la dénomination SGM 36 par Dow Corning	1.5 g	1.5 g
Nacre mica enrobé d'oxyde de fer brun commercialisée par Eckart sous le nom Prestige Soft Bronze	5 g	5 g
Dimethicone bisamino hydroxyethyldihydroxypropyl copolyol commercialisée par Momentive Performance Materials sous la référence Silsoft A-553	4 g	-
Isododécane	Qs 100 g	Qs 100 g

0,6 g de la composition D est appliqué sur une mèche de 1g de cheveux de hauteur de ton 4 propres et secs. Après 2 minutes de pause, la mèche est séchée au sèche-cheveux à une température de 80°C pendant 2 minutes.

On obtient une mèche colorée dont les cheveux sont individualisés et dont la couleur est rémanente au shampooing.

Une mèche traitée avec la composition D' selon le protocole ci-dessus présente une résistance de la couleur aux shampooings inférieure à celle d'une mèche traitée avec la composition D.

Exemple 5 :

Les compositions suivantes sont réalisées :

Composition	**E**	**F**	**G**
Copolymère résine de silicone/silicone fluide dilué à 40% dans l'isododécane commercialisé sous la dénomination BioPSA 7-4405 par Dow Corning	17.5 g	17.5 g	17.5 g
Gomme de PDMS alpha-omega dihydroxyle de très haut poids moléculaire proposée sous la dénomination SGM 36 par Dow Corning	1.5 g	1.5 g	1.5 g
Nacre mica enrobé d'oxyde de fer brun commercialisée par Eckart sous le nom Prestige Soft Bronze	5 g	5 g	5 g
Polyméthylsilsesquioxane commercialisé sous le nom Wacker Belsil PMS MK Powder par la	3 g	3 g	3 g

société Wacker			
Disteardimonium hectorite (10%) et propylene carbonate (3%) dans l'isododécane commercialisé par Elementis sous le nom Bentone Gel ISD V	15 g	15 g	15 g
Polydimethylsiloxane à groupements Aminoethyl Aminoisobutyles, Trimethylsiloxy-Terminated commercialisée par Dow Corning sous la référence DC 2-8566	4 g	-	-
Di-me, (((3-((2-aminoethyl)amino)-2-methylpropyl)methoxymethylsilyl)oxy)- and (C13-15-alkyloxy)-terminated commercialisée par Dow Corning sous la référence DC 2-8822A	-	4 g	-
Dimethyl, (aminoethylaminopropyl) methylsiloxane à terminaison triméthylsiloxy commercialisée par Dow Corning sous la référence AP-8468	-	-	4 g
Mélange n-undécane/n-tridécane dans un rapport 70/30	30 g	30 g	30 g
Isododécane	Qs 100 g	Qs 100 g	Qs 100 g

0,6 g de la composition E, F ou G est appliqué sur une mèche de 1g de cheveux de hauteur de ton 4 propres et secs. Après 2 minutes de pause, la mèche est séchée au sèche-cheveux à une température de 80°C pendant 2 minutes.

On obtient dans chacun des cas une mèche colorée dont les cheveux sont individualisés et dont la couleur est rémanente au shampooing.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant un ou plusieurs copolymères à base de résine de silicone et de silicone fluide, un ou plusieurs solvants volatils, et une ou plusieurs silicones aminées comprenant une ou plusieurs fonction(s) amine(s) intrachaîne(s).

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le copolymère comprend la résine de silicone à un taux compris entre 45 et 75 % et la silicone fluide à un taux compris entre 25 et 55 %, avec la somme des pourcentages de résine de silicone et de silicone fluide qui est égal à 100.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle la résine de silicone est présente à un taux compris entre 55 et 65 % et la silicone fluide est présente à un taux compris entre 35 et 45 %, avec la somme des pourcentages de résine de silicone et de silicone fluide qui est égal à 100.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité du ou des copolymères va de 1 % à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1,5% à 20% en poids, et plus préférentiellement de 1,5 % à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les solvants volatils sont choisis parmi l'eau, les solvants organiques non siliconés et les solvants organiques siliconés.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les solvants volatils sont choisis parmi l'eau, l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone, l'isododécane, le n-undécane, le n-tridécane, la décaméthylcyclopentasiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, la décaméthyltétrasiloxane et la dodécaméthylcyclohexasiloxane ou leurs mélanges.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précécentes dans laquelle la quantité du ou des solvants volatils va de 0,1 % à 95% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 % à 90% en poids, et plus préférentiellement de 5 % à 90% en poids par rapport au poids total de la composition.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la ou les silicones aminées sont choisies parmi :

a) les composés répondant à la formule (I) suivante :

$$(R^1)_a(T)_{3-a}\text{-}Si[OSi(T)_2]_n\text{-}[OSi(T)_b(R^1)_{2-b}]_m\text{-}OSi(T)_{3-a}\text{-}(R^1)_a \qquad (I)$$

dans laquelle :

T, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, ou un radical phényle, hydroxyle, ou alkyle en C_1-C_8, et de préférence méthyle, ou alcoxy en C_1-C_{15},

a désigne le nombre 0 ou un nombre entier de 1 à 3,

b désigne 0 ou 1, et en particulier 1,

m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) peut varier notamment de 1 à 2 000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1 999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2 000, et notamment de 1 à 10 ;

R^1, identiques ou non, représentent un radical monovalent de formule $-C_qH_{2q}L$ dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

$-N(R^2)-R'^2-N(R^2)_2$;

$-N(R^2)_2$;

$-N^+(R^2)_3\,Q^-$;

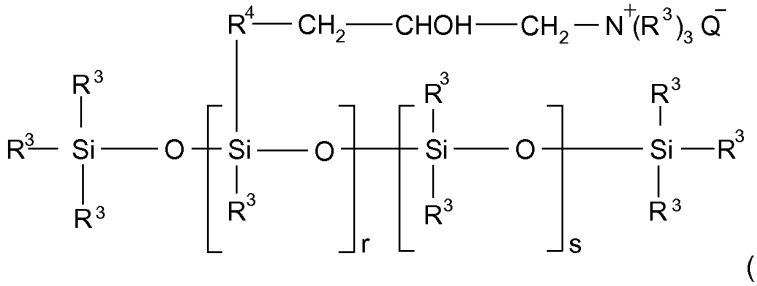
$-N^+(R^2)\,(H)_2\,Q^-$;

$-N^+(R^2)_2HQ^-$;

$-N(R^2)-R'^2-N^+(R^2)(H)_2\,Q^-$,

dans lesquels R^2 peut désigner un atome d'hydrogène, un phényle, un benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle en C_1-C_{20}, et Q^- représente un ion halogénure tel que par exemple fluorure, chlorure, bromure ou iodure ; R'^2 peut désigner un groupement alkyle en C_2-C_{10} ;

b) les silicones répondant à la formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle,

R^3 représente un radical hydrocarboné monovalent en C_1-C_{18}, et en particulier un radical alkyle en C_1-C_{18}, ou alcényle en C_2-C_{18}, par exemple méthyle ;

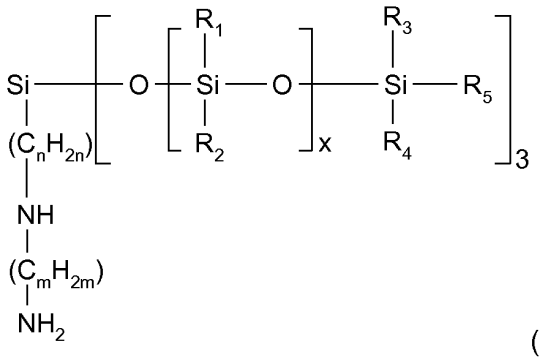
R^4 représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C_1-C_{18} ou un radical alkylèneoxy divalent en C_1-C_{18}, par exemple en C_1-C_8;

Q- est un ion halogénure, notamment chlorure ;

r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et en particulier de 2 à 8 ;

s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et en particulier de 20 à 50.

c) les silicones aminées de formule (III) :



(III)

dans laquelle :

- R_1, R_2, R_3 et R_4, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_4 ou un groupement phényle,
- R_5 désigne un radical alkyle en C_1-C_4 ou un groupement hydroxyle,
- n est un entier variant de 1 à 5,
- m est un entier variant de 1 à 5,

et dans laquelle x varie de 2 à 500, de préférence de 5 à 100

d) les silicones aminées polyoxyalkylénées de type (AB)n, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc polyoxyalkyléné, comportant au moins un groupe amine, et en particulier les composés constitués d'unités répétitives de formule (IV) :

$[SiMe_2\text{-}O\text{-}(SiMe_2O)_xSiMe_2$ - R-N(H)-R'-O $-(C_2H_4O)_a$ - $(C_3H_6O)_b$ - R'-N(H)-R-] (IV)

dans laquelle :

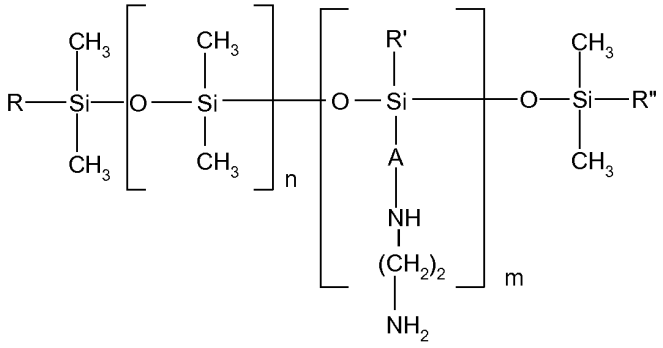
- a est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 5 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.
- b est un nombre entier compris entre 0 et 200, de préférence compris entre 4 et 200 et encore plus particulièrement entre 5 et 100.
- R, identiques ou différents, représentent un groupe organique divalent qui est lié à l'atome de silicium adjacent par une liaison carbone-silicium et à un atome d'azote,
- R', identiques ou différents, représentent un groupe organique divalent qui est lié à l'atome d'oxygène adjacent par une liaison carbone-oxygène et à un atome d'azote ;

le nombre d'unités répétitives et x étant tels que le poids moléculaire en poids de la silicone soit de préférence compris entre 5000 et 1000000.

9. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle la ou les silicones aminées sont choisies parmi les silicones de formule (I), en particulier les silicones de formule (I) dans laquelle R1 représente un radical monovalent de formule $-C_qH_{2q}L$ dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est un groupement aminé choisi

parmi les groupements $-N(R^2)-R'^2-N(R^2)_2$; $-N(R^2)_2$. ; R^2, R'^2, q, étant définis comme précédemment.

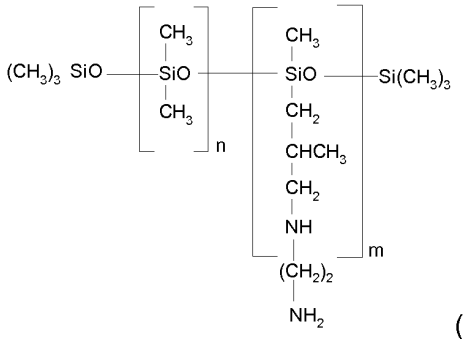
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la ou les silicones aminées sont choisies parmi les silicones de formules suivantes :



(I')

dans laquelle R, R', R", identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1-C_4, de préférence CH_3 ; un radical alcoxy en C_1-C_{15} ; ou OH ; A représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, en C_3-C_8, de préférence en C_3-C_6; m et n sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire et dont la somme est comprise entre 1 et 2000.

11. Composition selon la revendication précédente, dans laquelle la silicone aminée de formule (I') est la silicone aminée répondant à la formule (I'') suivante :



(I'')

dans laquelle n et m ont les significations indiquées à la formule (I) ou (I').

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les silicones aminées à fonction(s) amine(s) intrachaîne sont présentes à une concentration allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,2 % à 15 % en poids, et plus préférentiellement allant de 0.5 % à 10 % en poids.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant une ou plusieurs polydiméthylsiloxanes linéaires non volatiles de viscosité supérieure à 100 cst différentes des silicones aminées comprenant une ou plusieurs fonction(s) amine(s) intrachaîne(s) choisies parmi les polydiméthylsiloxanes ; les

alkyldiméthicones ; les polyphénylméthylsiloxanes ; ainsi que les silicones modifiés par des groupements aliphatiques et / ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels choisis parmi les groupements hydroxyle, thiol et amine

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un ou plusieurs pigments, de préférence choisis parmi les nacres.

15. Procédé de traitement des fibres kératiniques comprenant l'application d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 14, cette application pouvant être suivie d'un séchage à une température supérieure à 40 °C.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 736507
FR 1052759

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		
Y	EP 2 095 810 A1 (OREAL [FR]) 2 septembre 2009 (2009-09-02) * le document en entier * -----	1,15	A61K8/89 A61Q5/00
Y	EP 2 016 933 A1 (OREAL [FR]) 21 janvier 2009 (2009-01-21) * alinéas [0014], [0015], [0016], [0025], [0188] - [0190]; revendications 1,2,14,15,16 * -----	1,15	
Y	EP 1 312 345 A2 (OREAL [FR]) 21 mai 2003 (2003-05-21) * alinéas [0003], [0004], [0010] - [0022], [0034] - [0041]; revendications 1,31,32 * -----	1,15	
Y	EP 1 543 820 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 22 juin 2005 (2005-06-22) * alinéas [0003], [0004], [0011], [0013], [0015] - [0031]; revendication 1 * -----	1,15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	WO 03/026596 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 3 avril 2003 (2003-04-03) * page 4, ligne 22 - page 7, ligne 3; revendication 1; tableaux 1-3 * -----	1-15	A61K A61Q

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
18 janvier 2011	Yon, Jean-Michel

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1052759 FA 736507

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 18-01-2011
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
EP 2095810 A1	02-09-2009	BR PI0900316 A2	13-06-2009
		CN 101530378 A	16-09-2009
		FR 2927805 A1	28-08-2009
		JP 2009203232 A	10-09-2009
		KR 20090092243 A	31-08-2009
		US 2009214458 A1	27-08-2009
EP 2016933 A1	21-01-2009	BR PI0803442 A2	22-04-2009
		CA 2636925 A1	13-01-2009
		CN 101366687 A	18-02-2009
		FR 2918562 A1	16-01-2009
		KR 20090007240 A	16-01-2009
		US 2009053159 A1	26-02-2009
		ZA 200806044 A	24-06-2009
EP 1312345 A2	21-05-2003	AT 463234 T	15-04-2010
		BR 0204978 A	16-09-2003
		CA 2411446 A1	08-05-2003
		CN 1424014 A	18-06-2003
		ES 2342455 T3	07-07-2010
		FR 2831812 A1	09-05-2003
		JP 3950992 B2	01-08-2007
		JP 2003146851 A	21-05-2003
		KR 20030038500 A	16-05-2003
		MX PA02010940 A	16-07-2004
		PL 357009 A1	19-05-2003
		PT 1312345 E	26-05-2010
		US 2003121109 A1	03-07-2003
		ZA 200209051 A	29-05-2003
EP 1543820 A1	22-06-2005	AT 424806 T	15-03-2009
		CN 1897912 A	17-01-2007
		JP 2007512388 T	17-05-2007
		MX PA06006950 A	23-08-2006
		US 2005132506 A1	23-06-2005
		WO 2005063180 A1	14-07-2005
WO 03026596 A1	03-04-2003	AUCUN	

EPO FORM P0465