

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 910 293**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **06 55703**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/89** (2006.01), A 61 K 8/06, 8/72, A 61 Q 19/
10

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 20.12.06.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 27.06.08 Bulletin 08/26.

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) : AUBRUN SONNEVILLE ODILE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : NONY & ASSOCIES.

⑤4 COMPOSITION DE NETTOYAGE A BASE DE CHARGES ABSORBANTES ET DE COMPOSES SILICONES.

⑤7 La présente invention concerne un procédé cosméti-
que de nettoyage de matière(s) kératinique(s) comprenant
au moins:

- l'application (a) d'au moins une charge absorbant le sé-
bum, (b) d'un ou plusieurs composés X, (c) d'un ou plu-
sieurs composés Y, avec au moins un des composés X et Y
étant siliciné et lesdits composés X et Y étant susceptibles
de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, ou
par une réaction de condensation, ou par une réaction de
réticulation en présence d'un peroxyde, lorsqu'ils sont mis
en contact l'un avec l'autre, et (d) le cas échéant d'au moins
un catalyseur ou un peroxyde, les applications (a), (b), (c) et
(d) pouvant être simultanées ou séquencées selon un ordre
indifférent sous réserve qu'il soit propice à l'interaction des-
dits composés X et Y, et

- l'élimination du film ainsi formé, de préférence par pe-
lage.

Elle concerne en outre un kit de nettoyage.

FR 2 910 293 - A1



La présente invention a pour objet un procédé cosmétique de nettoyage de matière(s) kératinique(s) comprenant l'application sur une matière kératinique d'au moins un composé X, un composé Y, et une charge absorbant le sébum, et éventuellement d'au moins un catalyseur ou d'un peroxyde, au moins un des composés X ou Y étant siliconé, et lesdits composés X et Y étant aptes à réagir ensemble, suivie de l'élimination du film résultant, de préférence par pelage. Elle concerne également un kit cosmétique de nettoyage associant ces composés X et Y à des particules de polymère(s) acrylique(s).

Dans le cadre de la présente invention, l'expression « matière kératinique » entend désigner la peau ou les lèvres, de préférence la peau, et notamment la peau du visage.

Le nettoyage en profondeur d'une matière kératinique, notamment de la peau, repose sur une élimination de ses cellules mortes, des corps gras en excès à sa surface, ainsi que des comédons.

En ce qui concerne plus particulièrement le nettoyage de la peau du visage, différents types de masques sont déjà utilisés pour réaliser de tels nettoyages en profondeur.

Ainsi, il existe déjà des masques à base de charges absorbantes, telles que par exemple le kaolin, qui nécessitent d'être éliminés par rinçage après séchage.

Toutefois, de tels produits sont généralement inconfortables pour l'utilisateur du fait d'une rétractation du masque lors du séchage. Qui plus est, leur élimination par rinçage est fastidieuse et peu pratique.

Il est également connu d'utiliser des masques dits « peel-off » à base d'alcool polyvinylique (PVA) devant être pelés après séchage.

Néanmoins, ces masques forment en général des films cassants, qui doivent s'éliminer en plusieurs fois par pelage.

Les deux types de masques décrits ci-dessus présentent en outre l'inconvénient de nécessiter des durées de séchage allant de 10 à 20 minutes au moins, qui sont jugées trop longues par les utilisateurs.

Il subsiste donc un besoin de disposer d'un procédé de nettoyage profond ne présentant pas les inconvénients précités.

Récemment, les inventeurs ont constaté qu'il était possible d'obtenir des films convenables en mettant à profit la faculté de certains composés, notamment siliconés, à

interagir lorsqu'ils sont mis en présence et à constituer à l'issue de leur interaction un film polymérique.

Ainsi des composés dits composé X et composé Y, tels que définis ci-après, s'avèrent capables de polymériser *in situ*, à pression atmosphérique et température ambiante et de former des films avantageusement biocompatibles et pelables. De tels systèmes sont notamment en partie décrits dans les documents WO 0 196 450 et GB 2 407 496 de Dow Corning.

Ces films polymériques, susceptibles d'être formés *in situ* sur un support, notamment de type matière kératinique, s'avèrent dotés de propriétés avantageuses en termes de nettoyage profond, à savoir bonne adhésion, confort et facilité de pelage.

Les inventeurs ont en particulier découvert, de façon inattendue, que l'application sur tout ou partie d'une matière kératinique de tels composés, en association avec au moins une charge absorbant le sébum, conduisait rapidement à la formation d'un film adhérent sur celle-ci sans causer toutefois de sensations de tiraillements ou de démangeaisons pour l'utilisateur, le film résultant étant avantageusement susceptible de nettoyer la matière kératinique en profondeur par un pelage ultérieur de celui-ci.

Ainsi, selon un premier de ses aspects, la présente invention a pour objet un procédé cosmétique de nettoyage de matière(s) kératinique(s) comprenant au moins :

- l'application (a) d'au moins une charge absorbant le sébum, (b) d'un ou plusieurs composés X, (c) d'un ou plusieurs composés Y, avec au moins un des composés X et Y étant siliconé et lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosylation, ou par une réaction de condensation, ou par une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, lorsqu'ils sont mis en contact l'un avec l'autre, et (d) le cas échéant d'au moins un catalyseur ou un peroxyde, les applications (a), (b), (c) et (d) pouvant être simultanées ou séquencées selon un ordre indifférent sous réserve qu'il soit propice à l'interaction desdits composés X et Y, et

- l'élimination du film ainsi formé, de préférence par pelage.

Elle concerne également, selon un autre de ses aspects, un procédé cosmétique de nettoyage de matière(s) kératinique(s) comprenant au moins :

- l'application (a) d'au moins une charge, (b) d'un ou plusieurs composés X, (c) d'un ou plusieurs composés Y, avec au moins un des composés X et Y étant siliconé et lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosylation,

ou par une réaction de condensation, ou par une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, lorsqu'ils sont mis en contact l'un avec l'autre, et (d) le cas échéant d'au moins un catalyseur ou un peroxyde, les applications (a), (b), (c) et (d) pouvant être simultanées ou séquencées selon un ordre indifférent sous réserve qu'il soit propice à l'interaction
5 desdits composés X et Y, et

- l'élimination du film ainsi formé, de préférence par pelage, avec ladite charge étant choisie parmi les poudres de kaolin, les poudres de talc, les poudres de polyamide, les particules d'amidon, les particules de polyméthacrylate de méthyle, et leurs mélanges.

10 Ainsi, le ou les composés X, le ou les composés Y, peuvent être appliqués sur les matières kératiniques à partir de plusieurs compositions, les compositions contenant respectivement le ou les composés X, le ou les composés Y, la charge absorbant le sébum, seuls ou en mélange, ou à partir d'une seule composition contenant le ou les composés X, le ou les composés Y et la charge absorbant le sébum.

15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on applique sur les matières kératiniques une première composition comprenant au moins le ou les composés X, et une seconde composition contenant au moins le ou les composés Y, avec l'une au moins desdites première et seconde compositions contenant en outre une charge absorbant le sébum.

20 Ainsi, selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé cosmétique de nettoyage de matière(s) kératinique(s) comprenant au moins :

- l'application sur tout ou partie d'une matière kératinique d'au moins :
- une couche d'une première composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un ou plusieurs composés X, et
25 - une couche d'une seconde composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un ou plusieurs composés Y,

avec au moins un des composés X et Y étant siliconé et lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, ou par une réaction de condensation, ou par une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, lorsqu'ils
30 sont mis en contact l'un avec l'autre, et le cas échéant, l'une au moins des première et seconde compositions comprenant en outre au moins un catalyseur ou un peroxyde, et au

moins une des première et seconde compositions contenant en outre au moins une charge absorbant le sébum, et

- l'élimination du film ainsi formé, de préférence par pelage.

Plus particulièrement, ledit procédé peut comprendre au moins l'application sur
5 lesdites matières kératiniques d'au moins une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un composé X, au moins un composé Y et au moins une charge absorbant le sébum.

Selon une variante, le procédé peut comprendre au moins l'application sur
10 lesdites matières kératiniques d'au moins une couche de la seconde composition comprenant le composé Y et le cas échéant une charge absorbant le sébum, puis à déposer sur la ou les couches de ladite seconde composition au moins une couche de la première composition comprenant le composé X et le cas échéant une charge absorbant le sébum.

On peut également appliquer en alternance sur les matières kératiniques plusieurs couches de chacune des première et seconde compositions.

15 La composition appliquée peut être également obtenue en mélangeant de façon extemporanée une première composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins le ou les composés X, et une seconde composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins le ou les composés Y, au moins un des composés X ou Y étant associé à ladite charge.

20 Selon un premier aspect, la composition appliquée contient au moins un des composés X et Y sous une forme encapsulée.

Selon encore un autre mode de réalisation, au moins une couche supplémentaire d'au moins une troisième composition comprenant un milieu cosmétiquement acceptable, et de préférence au moins un polymère filmogène et au moins
25 un milieu solvant organique (ou huileux) ou aqueux, est appliquée sur la ou les couches de la ou les compositions comprenant les composés X et Y, et les charges absorbant le sébum, afin par exemple d'améliorer la tenue et/ou le confort, de celle(s)-ci.

Le procédé cosmétique de nettoyage selon l'invention peut également
30 comprendre une étape de séchage de la (ou des) composition(s) appliquée(s), préalable à l'élimination du film formé sur tout ou partie de la matière kératinique.

Cette étape de séchage peut présenter une durée avantageusement réduite par rapport aux procédés déjà connus de l'art antérieur, et être en particulier inférieure à 10 minutes.

5 Ainsi, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé cosmétique conforme à l'invention comprend en outre une étape de séchage du film ainsi formé de durée inférieure à 10 minutes, voire inférieure à 5 minutes.

Avantageusement, les compositions comprennent en outre au moins une charge absorbant le sébum.

10 Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, elles peuvent notamment comprendre des particules de polymère(s) acrylique(s), telles par exemple des particules de polyméthacrylate de méthyle.

En particulier, la présence de particules de polymère(s) acrylique(s), notamment de particules de polyméthacrylate de méthyle, dans une composition cosmétique permet d'optimiser les propriétés de celle-ci, notamment en terme
15 d'application.

Le procédé cosmétique conforme à l'invention présente par ailleurs un confort amélioré à l'application, notamment du fait d'une moindre rétractation du film déposé, en particulier en comparaison avec les masques à base de charges absorbantes.

20 Le film déposé, qui est également moins fragile que les films de PVA utilisés dans l'art antérieur, est en outre plus facile à éliminer par pelage, ce qui entraîne en conséquence un plus grand confort, ainsi qu'un gain de temps pour l'utilisateur.

Comme décrit précédemment, les composés X et Y selon l'invention peuvent également, être avantageusement associés à des particules de polymère(s) acrylique(s) de sorte à former un produit cosmétique utile pour le nettoyage de matière(s) kératinique(s).

25 Ainsi, la présente invention vise également, selon un autre de ses aspects, un kit cosmétique de nettoyage de matières kératiniques comprenant au moins deux compositions différentes conditionnées séparément, le kit comprenant au moins des particules de polymère(s) acrylique(s), au moins un composé X, au moins un composé Y, au moins un des composés X ou Y étant siliconé, et éventuellement au moins un catalyseur
30 ou un peroxyde, dans lequel les composés X, Y et le catalyseur ou le peroxyde lorsqu'ils sont présents, ne sont pas présents simultanément dans la même composition, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation,

ou par une réaction de condensation, ou par une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, lorsqu'ils sont mis en contact les uns avec les autres.

Il peut notamment s'agir d'un kit cosmétique de nettoyage de matière(s) kératinique(s), comprenant au moins :

- 5 - une première composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un composé X, et
 - une seconde composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un composé Y,
- avec au moins une des première et seconde compositions comprenant en outre au moins
10 des particules de polymère(s) acrylique(s).

Les particules de polymère(s) acrylique(s) peuvent être de préférence choisies parmi les particules de polyméthacrylate de méthyle et les particules de copolymères acrylates, et, notamment pour les raisons exposées ci-dessus, être avantageusement
15 choisies parmi les particules de polyméthacrylate de méthyle.

De préférence, la composition du kit, et en particulier la première composition comprenant le composé X et la seconde composition comprenant le composé Y sont conditionnées dans des conditionnements séparés.

Par exemple, chaque composition peut être conditionnée séparément dans un
20 même article de conditionnement par exemple dans un stylo bi-compartmenté, la composition de base étant délivrée par une extrémité du stylo et la composition du dessus étant délivrée par l'autre extrémité du stylo, chaque extrémité étant fermée notamment de façon étanche par un capuchon. Chaque composition peut aussi être conditionnée dans un compartiment au sein d'un même article conditionnement, le mélange des deux
25 compositions s'effectuant à la ou les extrémités de l'article de conditionnement lors de la délivrance de chaque composition.

Alternativement, chacune des première et seconde compositions peut être conditionnée dans un article de conditionnement différent.

Les première et seconde compositions sont différentes l'une de l'autre.

30 Par exemple, la première composition est avantageusement dénuée de composé Y et la seconde composition est avantageusement dénuée de composé X. En effet, au regard de leur grande réactivité l'un pour l'autre, les composés X et Y ne sont pas présents

simultanément dans une première et/ou seconde composition formant un kit selon l'invention lorsque leur interaction n'est pas conditionnée par la présence d'un catalyseur ou d'un peroxyde.

En revanche, au moment de l'application ou juste avant, les composés X et Y
5 sont mélangés et présents dans une même composition, résultant du mélange des première et seconde compositions formant le kit selon l'invention.

Selon une autre variante de réalisation, la composition appliquée contient au moins un des composés X et Y sous une forme encapsulée.

Ainsi, la présente invention vise, selon encore un autre de ses aspects, une
10 composition cosmétique de nettoyage de matière(s) kératinique(s) comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins des particules de polymère(s) acrylique(s), un ou plusieurs composés X, un ou plusieurs composés Y, avec au moins un des composés X et Y étant siliconé et lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par
15 une réaction d'hydrosilylation, ou par une réaction de condensation, ou par une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, lorsqu'ils sont mis en contact l'un avec l'autre, et le cas échéant au moins un catalyseur ou un peroxyde avec au moins un des composés X et Y étant présent sous une forme encapsulée.

L'invention a encore pour objet, selon un autre de ses aspects, un masque cosmétique dérivant d'un kit cosmétique de nettoyage ou d'une composition cosmétique de
20 nettoyage selon l'invention.

COMPOSES X ET Y

Par composé siliconé, on entend un composé comprenant au moins deux unités organosiloxanes. Selon un mode de réalisation particulier, les composés X et les composés
25 Y sont siliconés. Les composés X et Y peuvent être aminés ou non aminés.

Selon un autre mode de réalisation, au moins un des composés X et Y est un polymère dont la chaîne principale est formée majoritairement d'unités organosiloxanes.

Parmi les composés siliconés cités ci-après, certains peuvent présenter à la fois des propriétés filmogènes et adhésives, selon par exemple leur proportion en silicone ou
30 selon qu'on les utilise en mélange avec un additif particulier. Il est par conséquent possible de moduler les propriétés filmogènes ou les propriétés adhésives de tels composés selon

l'utilisation envisagée, c'est en particulier le cas pour les silicones élastomères réactives dites " room temperature vulcanization".

Les composés X et Y peuvent réagir ensemble à une température variant entre la température ambiante et 180°C. Avantagement les composés X et Y sont susceptibles de réagir ensemble à température ambiante ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) et pression atmosphérique, ou
5 de réagir ensemble à température ambiante ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) et pression atmosphérique, ou avantagement en présence d'un catalyseur, par une réaction d'hydrosilylation ou une réaction de condensation, ou une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde.

Groupes polaires

10 Selon un mode de réalisation particulier, l'un au moins des composé X et Y est porteur d'au moins un groupe polaire susceptible de former au moins une liaison hydrogène avec les matières kératiniques.

Par groupe polaire, on entend un groupe comportant des atomes de carbone et d'hydrogène dans sa structure chimique et au moins un hétéroatome (tel que O, N, S et P),
15 tel que ledit groupe est apte à établir au moins une liaison hydrogène avec les matières kératiniques.

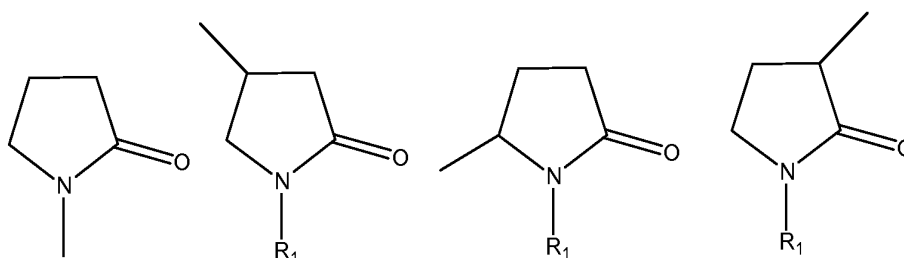
Des composés porteurs d'au moins un groupement apte à établir une liaison hydrogène sont particulièrement avantageux, car ils apportent aux compositions les contenant une meilleure adhérence sur les matières kératiniques.

20 Le ou les groupe(s) polaire(s) porté(s) par au moins l'un des composés X et Y est/sont apte(s) à établir une liaison hydrogène, et comporte(nt) soit un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif, soit un atome électronégatif comme par exemple l'atome d'oxygène, d'azote ou de soufre. Lorsque le groupe comporte un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif, l'atome d'hydrogène peut interagir avec un autre atome
25 électronégatif porté, par exemple par une autre molécule, telle que la kératine, pour former une liaison hydrogène. Lorsque le groupement comporte un atome électronégatif, l'atome électronégatif peut interagir avec un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif porté, par exemple par une autre molécule, telle que la kératine, pour former une liaison hydrogène.

30 Avantagement, ces groupes polaires peuvent être choisis parmi les groupes suivants :

- acides carboxyliques -COOH,

- alcools, tels que : $-\text{CH}_2\text{OH}$ ou $-\text{CH}(\text{R})\text{OH}$, R étant un radical alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- amino de formule $-\text{NR}_1\text{R}_2$, dans laquelle les R_1 et R_2 identiques ou différents représentent un radical alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone ou l'un des R_1 ou R_2 désigne un atome d'hydrogène, et l'autre des R_1 et R_2 représente un radical alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- pyridino,
- amido de formule $-\text{NH}-\text{COR}'$ ou $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}'$ dans laquelle R' représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- pyrrolidino choisi de préférence parmi les groupes de formule :



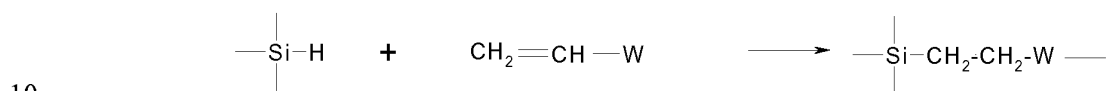
- R_1 étant un radical alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- carbamoyle de formule $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}'$ ou $-\text{NH}-\text{CO}-\text{OR}'$, R' étant tel que défini ci-dessus,
- thiocarbamoyle tel que $-\text{O}-\text{CS}-\text{NH}-\text{R}'$ ou $-\text{NH}-\text{CS}-\text{OR}'$, R' étant tel que défini ci-dessus,
- uréyle tel que $-\text{NR}'-\text{CO}-\text{N}(\text{R}')_2$, les groupes R' identiques ou différents étant tels que définis ci-dessus,
- sulfonamido tel que $-\text{NR}'-\text{S}(=\text{O})_2-\text{R}'$, R' répondant à la définition ci-dessus.

De préférence, ces groupes polaires sont présents à une teneur inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au poids de chaque composé X ou Y, de préférence inférieure ou égale à 5 % en poids, par exemple en une teneur allant de 1 à 3 % en poids.

Le ou les groupes polaires peu(ven)t être situé(s) dans la chaîne principale du composé X et/ou Y ou peuvent être pendants à la chaîne principale ou situés aux extrémités de la chaîne principale du composé X et/ou Y.

5 **1- Composés X et Y susceptibles de réagir par hydrosilylation**

Selon un mode de réalisation, les composés X et Y sont susceptibles de réagir par hydrosilylation, cette réaction pouvant être de manière simplifiée schématisée comme suit :



avec W représentant une chaîne carbonée et/ou siliconée contenant un ou plusieurs groupements aliphatiques insaturés.

15 Dans ce cas, le composé X peut être choisi parmi les composés siliconés comprenant au moins deux groupements aliphatiques insaturés. A titre d'exemple, le composé X peut comprendre une chaîne principale siliconée dont les groupements aliphatiques insaturés sont pendants à la chaîne principale (groupe latéral) ou situés aux extrémités de la chaîne principale du composé (groupe terminal). On appellera, dans la suite de la description, ces composés particuliers des polyorganosiloxanes à groupements aliphatiques insaturés.

20 Selon un mode de réalisation, le composé X et/ou le composé Y est porteur d'au moins un groupe polaire, tel que décrit ci-dessus, susceptible de former au moins une liaison hydrogène avec les matières kératiniques. Ce groupe polaire est avantageusement porté par le composé X qui comprend au moins deux groupements aliphatiques insaturés.

25 Selon un mode de réalisation, le composé X est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant au moins deux groupements aliphatique insaturés, par exemple deux ou trois groupements vinyliques ou allyliques, liés chacun à un atome de silicium.

Selon un mode de réalisation avantageux, le composé X est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant des unités siloxanes de formule :

Selon une variante, le composé X peut être une résine de silicone comprenant au moins deux insaturations éthyléniques, ladite résine étant apte à réagir avec le composé Y par hydrosilylation. On peut citer par exemple les résines de type MQ ou MT portant elle-même des extrémités réactives insaturées $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

5 Ces résines sont des polymères d'organosiloxanes réticulés.

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

10 La lettre M représente l'unité monofonctionnelle de formule $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, 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 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ dans laquelle l'atome de silicium est relié à deux atomes d'oxygène

La lettre T représente une unité trifonctionnelle de formule $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$.

15 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 phényle ou bien encore un groupe hydroxyle.

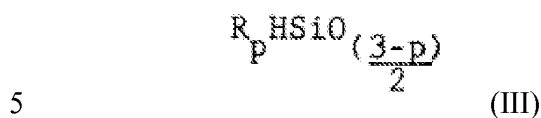
20 Enfin, la lettre Q signifie une unité tetrafonctionnelle $\text{SiO}_{4/2}$ dans laquelle l'atome de silicium est lié à quatre atomes d'hydrogène eux mêmes liés au reste du polymère. Comme exemples de telles résines, on peut citer les résines de silicone MT telles que les poly(phényl-vinylsilsesquioxane) comme celle commercialisées sous la référence SST-3PV1 par la société Gelest.

25 De préférence, les composés X comprennent de 0,01 à 1 % en poids de groupes aliphatiques insaturés.

Avantageusement, le composé X est choisi parmi les polyorganopolysiloxanes, notamment ceux comprenant les unités siloxanes (I) et éventuellement (II) décrites précédemment.

Le composé Y comprend de préférence au moins deux groupes Si-H (groupes hydrogénosilanes) libres.

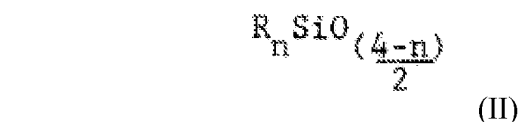
Le composé Y peut être avantageusement choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant au moins une unité alkylhydrogénosiloxane de formule suivante :



dans laquelle :

R représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, comme par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 et mieux de 1 à 10 atomes de carbone, en particulier un radical méthyle, ou encore un groupement phényle et p est égal à 1 ou 2. De préférence R est un groupement hydrocarboné, de préférence le méthyle.

Ces composés Y polyorganosiloxanes à unités alkylhydrogénosiloxanes peuvent comprendre en outre des unités de formule :



telles que définies plus haut.

Le composé Y peut être une résine de silicone comprenant au moins un motif choisi parmi les motifs M, D, T, Q tels que définis ci-dessus et comprenant au moins un groupe Si-H tel que les poly(méthyl-hydridosilsesquioxane) commercialisées sous la référence SST-3MH1.1 par la société Gelest.

De préférence, ces composés Y polyorganosiloxanes comprennent de 0,5 à 2,5% en poids de groupes Si-H.

Avantageusement, les radicaux R représentent un groupement méthyle dans les formules (I), (II), (III) ci-dessus.

De préférence, ces polyorganosiloxanes Y comprennent des groupes terminaux de formule $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$.

Avantageusement, les polyorganosiloxanes Y comprennent au moins deux unités alkylhydrogénosiloxane de formule $(\text{H}_3\text{C})(\text{H})\text{SiO}$ et comprennent éventuellement des unités $(\text{H}_3\text{C})_2\text{SiO}$.

De tels composés polyorganosiloxanes Y à groupements hydrogénosilane sont
5 décrits par exemple dans le document EP 0465744.

Selon une variante, le composé X est choisi parmi les oligomères ou polymères organiques (par organique, on entend des composés dont la chaîne principale est non siliconée, de préférence des composés ne comprenant pas d'atomes de silicium) ou parmi les polymères ou oligomères hybrides organique/silicone, lesdits oligomères ou polymères
10 portant au moins 2 groupements aliphatiques insaturés réactifs, le composé Y étant choisi parmi les polyorganosiloxanes Y à groupements hydrogénosilane cités ci-dessus.

Selon un mode de réalisation, les composés X organiques ou hybrides organique/silicone portant au moins 2 groupements aliphatiques insaturés réactifs, portent au moins un groupe polaire tel que décrit plus haut.

15 Le composé X, de nature organique, peut alors être choisi parmi les polymères ou oligomères vinyliques, (méth)acryliques, les polyesters, les polyuréthanes et/ou les polyurées, les polyéthers, les perfluoropolyéthers, les polyoléfines telles que le polybutène, le polyisobutylène, les dendrimères ou les polymères hyper-ramifiés organiques, ou leurs mélanges.

20 En particulier, le polymère organique ou la partie organique du polymère hybride peut être choisi parmi les polymères suivants :

a) les polyesters à insaturation(s) éthylénique(s) :

Il s'agit d'un groupe de polymères de type polyester présentant au moins 2
25 doubles liaisons éthyléniques, réparties de manière aléatoire dans la chaîne principale du polymère. Ces polyesters insaturés sont obtenus par polycondensation d'un mélange :

- de diacides carboxyliques aliphatiques linéaires ou ramifiés ou cycloaliphatiques comportant notamment de 3 à 50 atomes de carbone, de préférence de 3 à 20 et mieux de 3 à 10 atomes de carbone, tels que l'acide adipique ou l'acide sébacique, de diacides carboxyliques aromatiques ayant notamment de 8 à 50 atomes de
30

- carbone, de préférence de 8 à 20 et mieux de 8 à 14 atomes de carbone, tels que les acides phtaliques, notamment l'acide téréphtalique, et/ou de diacides carboxyliques issus de dimères d'acides gras à insaturations éthyléniques tels que les dimères des acides oléique ou linoléique décrits dans la demande EP-A-959 066 (paragraphe [0021])
- 5 commercialisés sous les dénominations Pripol[®] par la société Unichema ou Empol[®] par la société Henkel, tous ces diacides devant être exempts de doubles liaisons éthyléniques polymérisables,
- de diols aliphatiques linéaires ou ramifiés ou cycloaliphatiques comportant notamment de 2 à 50 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 et mieux de 10 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le 1,4-butanediol ou le cyclohexanediméthanol, de diols aromatiques ayant de 6 à 50 atomes de carbone, de préférence de 6 à 20 et mieux de 6 à 15 atomes de carbone tel que le le bisphénol A et le bisphénol B, et/ou de dimères diols issus de la réduction des dimères d'acides gras tels que définis précédemment, et
 - 15 - d'un ou de plusieurs diacides carboxyliques ou leurs anhydrides comportant au moins une double liaison éthylénique polymérisable et ayant de 3 à 50 atomes de carbone, de préférence de 3 à 20 et mieux de 3 à 10 atomes de carbone, tels que l'acide maléique, l'acide fumarique ou l'acide itaconique.
- 20 b) les polyesters à groupes (méth)acrylate latéraux et/ou terminaux :
- Il s'agit d'un groupe de polymères de type polyester obtenus par polycondensation d'un mélange :
- de diacides carboxyliques aliphatiques linéaires ou ramifiés ou cycloaliphatiques comportant notamment de 3 à 50 atomes de carbone, de préférence de 25 3 à 20 et mieux de 3 à 10 atomes de carbone, tels que l'acide adipique ou l'acide sébacique, de diacides carboxyliques aromatiques ayant notamment de 8 à 50 atomes de carbone, de préférence de 8 à 20 et mieux de 8 à 14 atomes de carbone, tels que les acides phtaliques, notamment l'acide téréphtalique, et/ou de diacides carboxyliques issus de dimères d'acides gras à insaturation éthyléniques tels que les dimères des acides 30 oléique ou linoléique décrits dans la demande EP-A-959 066 (paragraphe [0021]) commercialisés sous les dénominations Pripol[®] par la société Unichema ou Empol[®] par

la société Henkel, tous ces diacides devant être exempts de doubles liaisons éthyléniques polymérisables,

- de diols aliphatiques linéaires ou ramifiés ou cycloaliphatiques comportant notamment de 2 à 50 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 et mieux de 2 à 10 atomes de carbone, tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le 1,4-butanediol ou le cyclohexanediméthanol, de diols aromatiques ayant de 6 à 50 atomes de carbone, de préférence de 6 à 20 et mieux de 6 à 15 atomes de carbone tel que le bisphénol A et le bisphénol B, et

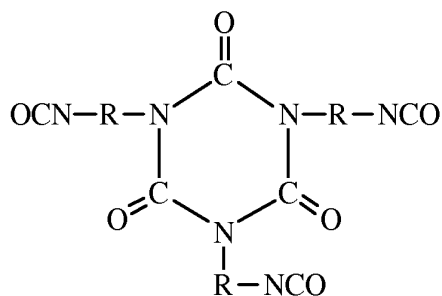
- d'au moins un ester d'acide (méth)acrylique et d'un diol ou polyol ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle et le méthacrylate de glycérol.

Ces polyesters diffèrent de ceux décrits ci-dessus sous le point a) par le fait que les doubles liaisons éthyléniques ne sont pas situées dans la chaîne principale mais sur des groupes latéraux ou à l'extrémité des chaînes. Ces doubles liaisons éthyléniques sont celles des groupes (méth)acrylate présents dans le polymère.

De tels polyesters sont commercialisés par exemple par la société UCB sous les dénominations EBECRYL® (EBECRYL® 450 : masse molaire 1600, en moyenne 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL® 652 : masse molaire 1500, en moyenne 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL® 800 : masse molaire 780, en moyenne 4 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL® 810 : masse molaire 1000, en moyenne 4 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL® 50 000 : masse molaire 1500, en moyenne 6 fonctions acrylate par molécule).

c) les polyuréthanes et/ou polyurées à groupes (méth)acrylate, obtenus par polycondensation :

- de diisocyanates, triisocyanates et/ou polyisocyanates aliphatiques cycloaliphatiques et/ou aromatiques ayant notamment de 4 à 50, de préférence de 4 à 30 atomes de carbone, tels que l'hexaméthylènediisocyanate, l'isophoronediiisocyanate, le toluènediisocyanate, le diphénylméthanediiisocyanate ou les isocyanurates de formule :



résultant de la trimérisation de 3 molécules de diisocyanates OCN-R-CNO, où R est un radical hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique comportant de 2 à 30 atomes de carbone ;

- 5 - de polyols, notamment de diols, exempts d'insaturations éthyléniques polymérisables, tels que le 1,4-butanediol, l'éthylèneglycol ou le triméthylolpropane, et/ou de polyamines, notamment de diamines, aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques ayant notamment de 3 à 50 atomes de carbone, telles que l'éthylènediamine ou l'hexaméthylènediamine, et
- 10 - d'au moins un ester d'acide (méth)acrylique et d'un diol ou polyol ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone, tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle et le méthacrylate de glycérol.

De tels polyuréthannes/polyurées à groupes acrylates sont commercialisés par exemple sous la dénomination SR 368 (tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate-triacrylate) ou CRAYNOR® 435 par la société CRAY VALLEY, ou sous la dénomination EBECRYL® par la société UCB (EBECRYL® 210 : masse molaire 1500, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL® 230 : masse molaire 5000, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL® 270 : masse molaire 1500, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL® 8402 : masse molaire 1000, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL® 8804 : masse molaire 1300, 2 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL® 220 : masse molaire 1000, 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL® 2220 : masse molaire 1200, 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL® 1290 : masse molaire 1000, 6 fonctions acrylate par molécule, EBECRYL® 800 : masse molaire 800, 6 fonctions acrylate par molécule).

25 On peut également citer les polyuréthannes aliphatiques diacrylate hydrosolubles commercialisés sous les dénominations EBECRYL® 2000, EBECRYL® 2001 et EBECRYL® 2002, et les polyuréthannes diacrylate en dispersion aqueuse

commercialisés sous les dénominations commerciales IRR® 390, IRR® 400, IRR® 422 IRR® 424 par la société UCB.

d) les polyéthers à groupes (méth)acrylate obtenus par estérification, par
5 l'acide (méth)acrylique, des groupes hydroxyle terminaux d'homopolymères ou de
copolymères d'alkylèneglycols en C₁₋₄, tels que le polyéthylèneglycol, le
polypropylèneglycol, les copolymères d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène ayant
de préférence une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 10 000, le
triméthylolpropane polyéthoxylé ou polypropoxylé.

10 Des polyoxyéthylènes-di(méth)acrylate de masse molaire appropriée sont
commercialisés par exemple sous les dénominations SR 259, SR 344, SR 610, SR 210, SR
603 et SR 252 par la société CRAY VALLEY ou sous la dénomination EBECRYL® 11
par UCB. Des triacrylates de triméthylolpropane polyéthoxylé sont commercialisés par
exemple sous les dénominations SR 454, SR 498, SR 502, SR 9035, SR 415 par la société
15 CRAY VALLEY ou sous la dénomination EBECRYL® 160 par la société UCB. Des
triacrylates de triméthylolpropane polypropoxylé sont commercialisés par exemple sous les
dénominations SR 492 et SR 501 par la société CRAY VALLEY.

e) les époxyacrylates obtenus par réaction entre
20 - au moins un diépoxyde choisi par exemple parmi :

- (i) l'éther diglycidylique de bisphénol A,
- (ii) une résine diépoxy résultant de la réaction
entre l'éther diglycidylique de bisphénol A et l'épichlorhydrine,
- (iii) une résine époxyester à extrémités
25 α,ω -diépoxy résultant de la condensation d'un diacide
carboxylique ayant de 3 à 50 atomes de carbone avec un excès
stoechiométrique de (i) et/ou (ii),
- (iv) une résine époxyéther à extrémités α,ω -
diépoxy résultant de la condensation d'un diol ayant de 3 à 50
30 atomes de carbone avec un excès stoechiométrique de (i) et/ou
(ii),

(v) les huiles naturelles ou synthétiques portant au moins 2 groupes époxyde, telles que l'huile de soja époxydée, l'huile de lin époxydée et l'huile de vernonia époxydée,

5 (vi) un polycondensat phénol-formaldéhyde (résine Novolac[®]), dont les extrémités et/ou les groupes latéraux ont été époxydés,

et

- un ou plusieurs acides carboxyliques ou polyacides carboxyliques comportant au moins une double liaison éthylénique en α,β du groupe carboxylique
10 comme l'acide (méth)acrylique ou l'acide crotonique ou les esters d'acide (méth)acrylique et d'un diol ou polyol ayant de 2 à 20 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes de carbone tels que le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle.

De tels polymères sont commercialisés par exemple sous les dénominations SR 349, SR 601, CD 541, SR 602, SR 9036, SR 348, CD 540, SR 480, CD 9038 par le
15 société CRAY VALLEY, sous les dénominations EBECRYL[®] 600 et EBECRYL[®] 609, EBECRYL[®] 150, EBECRYL[®] 860, EBECRYL[®] 3702 par la société UCB et sous les dénominations PHOTOMER[®] 3005 et PHOTOMER[®] 3082 par la société HENKEL.

f) les poly(méth)acrylates d'(alkyle en C₁₋₅₀), ledit alkyle étant linéaire,
20 ramifié ou cyclique, comportant au moins deux fonctions à double liaison éthylénique portées par les chaînes hydrocarbonées latérales et/ou terminales.

De tels copolymères sont commercialisés par exemple sous les dénominations IRR[®] 375, OTA[®] 480 et EBECRYL[®] 2047 par la société UCB.

25 g) les polyoléfines telles que le polybutène, le polyisobutylène,

h) les perfluoropolyéthers à groupes acrylate obtenus par estérification, par exemple par l'acide (méth)acrylique, de perfluoropolyéthers portant des groupes hydroxyle latéraux et/ou terminaux.

30 De tels perfluoropolyéthers α,ω -diols sont décrits notamment dans EP-A-1057849 et sont commercialisés par la société AUSIMONT sous la dénomination FOMBLIN[®] Z DIOL.

i) les dendrimères et polymères hyperramifiés portant des groupes terminaux (méth)acrylate ou (méth)acrylamide obtenus respectivement par estérification ou amidification de dendrimères et de polymères hyperramifiés à fonctions terminales hydroxyle ou amino, par de l'acide (méth)acrylique.

Les dendrimères (du grec dendron = arbre) sont des molécules polymères "arborescentes", c'est-à-dire très ramifiées inventées par D. A. Tomalia et son équipe au début des années 90 (Donald A. Tomalia *et al.*, *Angewandte Chemie, Int. Engl. Ed.*, vol. 29, n° 2, pages 138 - 175). Il s'agit de structures construites autour d'un motif central généralement polyvalent. Autour de ce motif central, sont enchaînés, selon une structure parfaitement déterminée, des motifs ramifiés d'allongement de chaîne donnant ainsi naissance à des macromolécules symétriques, monodispersées ayant une structure chimique et stéréochimique bien définie. Des dendrimères de type polyamidoamine sont commercialisés par exemple sous la dénomination STARBUST® par la société DENDRITECH.

Les polymères hyperramifiés sont des polycondensats, généralement de type polyester, polyamide ou polyéthylèneamine, obtenus à partir de monomères multifonctionnels, qui ont une structure arborescente similaire à celle des dendrimères mais beaucoup moins régulière que celle-ci (voir par exemple WO-A-93/17060 et WO 96/12754).

La société PERSTORP commercialise sous la dénomination BOLTORN® des polyesters hyperramifiés. On trouvera sous la dénomination COMBURST® de la société DENDRITECH des polyéthylèneamines hyperramifiées. Des poly(esteramide) hyperramifiés à extrémités hydroxyle sont commercialisés par la société DSM sous la dénomination HYBRANE®.

Ces dendrimères et polymères hyperramifiés estérifiés ou amidifiés par l'acide acrylique et/ou méthacrylique se distinguent des polymères décrits sous les points a) à h) ci-dessus par le très grand nombre de doubles liaisons éthyléniques présentes. Cette fonctionnalité élevée, le plus souvent supérieure à 5, les rend particulièrement utiles en leur permettant de jouer un rôle de "nœud de réticulation", c'est-à-dire de site de réticulation multiple.

On peut donc utiliser ces polymères dendritiques et hyperramifiés en association avec un ou plusieurs des polymères et/ou oligomères a) à h) ci-dessus.

1a - Composés réactifs additionnels

5 Selon un mode de réalisation, les compositions comprenant le composé X et/ou Y peut comprendre en outre un composé réactif additionnel tels que :

- les particules organiques ou minérales comprenant à leur surface au moins 2 groupements aliphatiques insaturés, on peut citer par exemple les silices traitées en surface par exemple par des composés siliconés à groupements vinyliques tels que par exemple la
10 silice traitée cyclotetraméthyltetra vinylsiloxane,
- des composés silazanes tels que l'hexaméthylidisilazane.

1b - Catalyseur

La réaction d'hydrosilylation se fait avantageusement en présence d'un
15 catalyseur qui peut être présent avec l'un ou l'autre des composés X ou Y ou être présent de manière isolée. Par exemple, ce catalyseur peut être présent dans la composition sous une forme encapsulée si les deux composés X et Y, dont il doit provoquer l'interaction, sont présents dans cette même composition sous une forme non encapsulée ou à l'inverse il peut y être présent sous une forme non encapsulée si au moins l'un des composés X et
20 Y est présent dans la composition sous une forme encapsulée. Le catalyseur est de préférence à base de platine ou d'étain.

On peut citer par exemple les catalyseurs à base de platine déposé sur un support de gel de silice ou de poudre de charbon (charbon), le chlorure de platine, les sels de platine et d'acides chloroplatiniques.

25 On utilise de préférence les acides chloroplatiniques sous forme hexahydrate ou anhydre, facilement dispersible dans les milieux organosiliconés.

On peut également citer les complexes de platine tels que ceux à base d'acide chloroplatinique hexahydrate et de divinyl tetraméthylidisiloxane.

Le catalyseur peut être présent en une teneur allant de 0,0001% à 20% en
30 poids par rapport au poids total de la composition le comprenant.

Les composés X et/ou Y peuvent être associés à des inhibiteurs ou retardateurs de polymérisation, et plus particulièrement des inhibiteurs du catalyseur. De

façon non limitative, on peut citer les polyméthylvinylsiloxanes cycliques, et en particulier le tetravinyl tétraméthyl cyclotetrasiloxane, les alcools acétyléniques, de préférence volatils, tels que le méthylisobutynol.

5 La présence de sels ioniques, tels que l'acétate de sodium peut avoir une influence dans la vitesse de polymérisation des composés.

A titre d'exemple d'une combinaison de composés X et Y réagissant par hydrosilylation, on peut citer les références suivantes proposée par la société Dow Corning : DC 7-9800 Soft Skin Adhesive Parts A & B, ainsi que la combinaison des mélanges A et B suivants préparés par Dow Corning :

10

MELANGE A :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	<u>Teneurs (%)</u>	Fonction
Dimethyl Siloxane, Dimethylvinylsiloxy- terminaux	68083-19-2	55-95	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	10-40	Charge
1,3-Diethenyl-1,1,3,3- Tetramethyldisiloxane complexes	68478-92-2	Trace	Catalyseur
Tetramethyldivinyldisiloxane	2627-95-4	0.1-1	Polymère

MELANGE B :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	<u>Teneurs (%)</u>	Fonction
Dimethyl Siloxane, Dimethylvinylsiloxy- terminaux	68083-19-2	55-95	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	10-40	Charge
Dimethyl, Methylhydrogen Siloxane, trimethylsiloxy- terminaux	68037-59-2	1-10	Polymère

De façon avantageuse, les composés X et Y sont choisis parmi les composés siliconés susceptibles de réagir par hydrosilylation ; en particulier le composé X est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant des unités de formule (I) décrits ci-dessus et le composé Y est choisi parmi les organosiloxanes comprenant des unités alkyhydrogénosiloxanes de formule (III) décrits ci-dessus.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé X est un polydiméthylsiloxane à groupements vinyliques terminaux, et le composé Y est un polyméthylhydrogénosiloxane.

10 2/ Composés X et Y susceptibles de réagir par condensation

Selon ce mode de réalisation, les composés X et Y sont susceptibles de réagir par condensation, soit en présence d'eau (hydrolyse) par réaction de 2 composés porteurs de groupements alcoxysilanes, soit par condensation dite « directe » par réaction d'un composé porteur de groupement(s) alcoxysilane(s) et d'un composé porteur de groupement(s) silanol(s) ou par réaction de 2 composés porteurs de groupement(s) silanol(s).

Lorsque la condensation se fait en présence d'eau, celle-ci peut être en particulier l'humidité ambiante, l'eau résiduelle de la peau, des lèvres des cils et/ou des ongles, ou l'eau apportée par une source extérieure, par exemple par humidification préalable de la matière kératinique (par exemple par un brumisateur, des larmes naturelles ou artificielles).

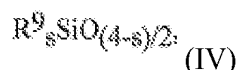
Dans ce mode de réaction par condensation, les composés X et Y, identiques ou différents, peuvent donc être choisis parmi les composés siliconés dont la chaîne principale comprend au moins deux groupes alcoxysilane et/ou au moins deux groupes silanol (Si-OH), latéraux et/ou en bout de chaîne.

Selon un mode de réalisation, le composé X et/ou le composé X est porteur d'au moins un groupe polaire, tel que décrit ci-dessus, susceptible de former au moins une liaison hydrogène avec les matières kératiniques.

Selon un mode de réalisation avantageux, les composés X et/ou Y sont choisis parmi les polyorganosiloxanes comprenant au moins deux groupes alcoxysilane. Par groupe « alcoxysilane », on entend un groupe comprenant au moins une partie -Si-OR, R étant un groupe alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

Les composés X et Y sont notamment choisis parmi les polyorganosiloxanes comprenant des groupes terminaux alcoxysilanes, plus spécifiquement ceux qui comprennent au moins 2 groupes alcoxysilanes terminaux, de préférence trialcoxysilanes terminaux.

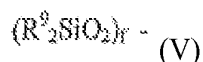
5 Ces composés X et/ou Y comprennent de préférence de façon majoritaire des unités de formule :



10 dans laquelle les groupes R^9 représentent indépendamment les uns des autres un radical choisi parmi les groupes alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, le phényle, les groupes fluoroalkyle, et s est égal à 0, 1, 2 ou 3. De préférence, les groupes R^9 représentent indépendamment les uns des autres un groupe alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone. Comme groupe alkyle, on peut citer notamment le méthyle, le propyle, le butyle, l'hexyle et leurs mélanges, de préférence le méthyle ou l'éthyle. Comme groupe fluoroalkyle, on peut citer le 3, 3, 3-trifluoropropyle.

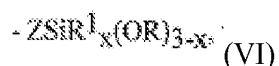
15

Selon un mode de réalisation particulier, les composés X et Y, identiques ou différents, sont des polyorganosiloxanes comprenant des unités de formule :



20 dans laquelle R^9 est tel que décrit ci-dessus, de préférence R^9 est un radical méthyle, et f est tel que le polymère présente avantageusement une viscosité à 25°C allant de 0,5 à 3000 Pa.s, de préférence allant de 5 à 150 Pa.s ; par exemple f peut aller de 2 à 5000, de préférence de 3 à 3000, et préférentiellement de 5 à 1000.

25 Ces composés X et Y polyorganosiloxanes comprennent au moins 2 groupes trialcoxysilanes terminaux par molécule de polymère, lesdits groupes ayant la formule suivante



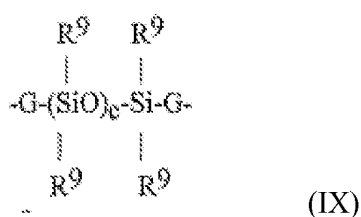
dans laquelle :

les radicaux R représentent indépendamment un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, isobutyle, de préférence un groupe méthyle ou éthyle,

R^1 est un groupe méthyle ou éthyle,

5 x est égal à 0 ou 1, de préférence x est égal à 0 et

Z est choisi parmi : les groupes hydrocarbonés divalents ne comportant pas d'insaturation éthylénique et comprenant de 2 à 18 atomes de carbone (groupes alkylène), les combinaisons de radicaux hydrocarbonés divalents et de segments siloxanes de formule (IX) suivante :



10

R^9 étant tel que décrit plus haut, G est un radical hydrocarboné divalent ne comportant pas d'insaturation éthylénique et comprenant de 2 à 18 atomes de carbone et c est un entier allant de 1 à 6.

15 Z et G peuvent être notamment choisis parmi les groupements alkylènes tels que l'éthylène, le propylène, le butylène, le pentylène, l'hexylène, les groupements arylène tels que le phénylène.

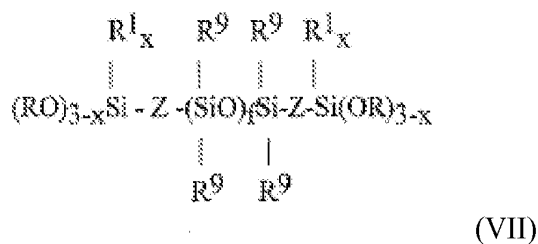
De préférence, Z est un groupe alkylène, et mieux éthylène.

20 Ces polymères peuvent présenter en moyenne au moins 1,2 groupements terminaux ou chaînes terminales trialcoxysilanes par molécule, et de préférence en moyenne au moins 1,5 groupements terminaux trialcoxysilanes par molécule. Ces polymères pouvant présenter au moins 1,2 groupements terminaux trialcoxysilanes par molécule, certains peuvent comprendre d'autre types de groupes terminaux tels que des groupements terminaux de formule $CH_2=CH-SiR^9_2-$ ou de formule R^6_3-Si- , dans laquelle R^9 est tel que défini plus haut et chaque groupe R^6 est indépendamment choisi parmi les

25 groupes R^9 ou vinyle. On peut citer comme exemples de tels groupements terminaux les groupes triméthoxysilane, triéthoxysilane, vinyldiméthoxysilane et vinylméthoxyphénylsilane.

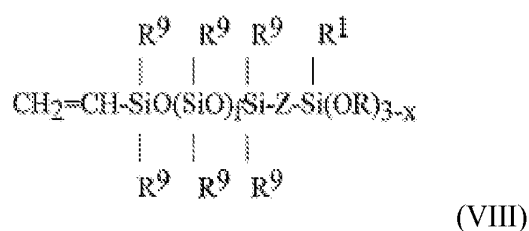
De tels polymères sont notamment décrits dans les documents US 3 175 993, US 4 772 675, US 4 871 827, US 4 888 380, US 4 898 910, US 4 906 719 et US 4 962 174 dont le contenu est incorporé par référence à la présente demande.

On peut citer à titre de composé X et/ou Y en particulier le polymère de
5 formule :



dans laquelle R, R¹, R⁹, Z, x et f sont tels que décrits plus haut.

Les composés X et/ou Y peuvent également comprendre un mélange de
10 polymère de formule (VII) ci-dessus avec des polymères de formule (VIII) suivante :



dans laquelle R, R¹, R⁹, Z, x et f sont tels que décrits plus haut.

Lorsque le composé X et/ou Y polyorganosiloxanes à groupe(s)
alcoxysilane(s) comprend un tel mélange, les différents polyorganosiloxanes sont
15 présents en des teneurs telles que les chaînes organosilyles terminales représentent moins
de 40%, de préférence moins de 25% en nombre des chaînes terminales.

Les composés X et/ou Y polyorganosiloxanes particulièrement préférés sont
ceux de formule (VII) décrits ci-dessus. De tels composés X et/ou Y sont décrits par
exemple dans le document WO 01/96450.

20 Comme indiqué plus haut, les composés X et Y peuvent être identiques ou
différents.

Selon une variante, l'un des 2 composés réactifs X ou Y, est de nature
siliconée et l'autre est de nature organique. Par exemple le composé X est choisi parmi
les oligomères ou polymères organiques ou les oligomères ou polymères hybrides
25 organique/silicone, lesdits polymères ou oligomères comprenant au moins deux

groupements alcoxysilanes et Y est choisi parmi les composés siliconés tels que les polyorganosiloxanes décrits ci-dessus. En particulier, les oligomères ou polymères organiques sont choisis parmi les oligomères ou polymères vinyliques, (méth)acryliques, polyesters, polyamides, polyuréthanes et/ou polyurées, polyéthers, polyoléfines, 5 perfluoropolyéthers, dendrimères et polymères hyper-ramifiés organiques, et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, le composé X de nature organique ou de nature hybride organique/silicone est porteur d'au moins un groupe polaire, tel que décrit ci-dessus, susceptible de former au moins une liaison hydrogène avec la matière 10 kératinique.

Les polymères organiques de nature vinylique ou (méth)acryliques, porteurs de groupes latéraux alcoxysilanes, pourront en particulier être obtenus par copolymérisation d'au moins un monomère organique vinylique ou (méth)acrylique avec un (méth)acryloxypropyltriméthoxysilane, un vinyl triméthoxysilane, un 15 vinyltriéthoxysilane, un allyltriméthoxysilanes etc..

On peut citer par exemple les polymère (méth)acryliques décrits dans le document de KUSABE.M, Pitture e Verniei – European Coating ; 12-B, pages 43-49, 2005, et notamment les polyacrylates à groupes alcoxysilanes référencés MAX de Kaneka ou ceux décrits dans la publication de PROBSTER, M, Adhesion-Kleben & 20 Dichten, 2004, 481 (1-2), pages 12-14.

Les polymères organiques résultant d'une polycondensation ou d'une polyaddition, tel que les polyesters, polyamides, polyuréthanes et/ou polyurées, polyéthers, et porteurs de groupes alcoxysilanes latéraux et/ou terminaux, pourront résulter par exemple de la réaction d'un prépolymère oligomère tel que décrit plus haut 25 avec l'un des co-réactifs silanes suivant porteurs d'au moins un groupe alcoxysilane : aminopropyltriméthoxysilane, aminopropyltriéthoxysilane, aminoéthyl aminopropyl triméthoxysilane, glycidoxypropyltriméthoxysilane, glycidoxypropyltriéthoxysilane, époxycyclohexyléthyltriméthoxysilane, mercaptopropyltriméthoxysilane.

Des exemples de polyéthers et de polyisobutylènes à groupes alcoxysilanes 30 sont décrits dans la publication de KUSABE.M., Pitture e Verniei – European Coating ; 12-B, pages 43-49, 2005. Comme exemple de polyuréthanes à groupes alcoxysilanes terminaux, on peut citer ceux décrits dans le document PROBSTER, M., Adhesion-

Kleben & Dichten, 2004, 481 (1-2), pages 12-14 ou encore ceux décrits dans le document LANDON, S., Pitture e Vernici vol. 73, N° 11 , pages 18-24, 1997 ou dans le document HUANG, Mowo, Pitture e Vernici vol. 5, 2000, pages 61-67, on peut notamment citer les polyuréthanes à groupes alcoxysilanes de OSI-WITCO-GE.

5 A titre de composés X et/ou Y polyorganosiloxane, on peut citer les résines de type MQ ou MT portant elle-même des extrémités alcoxysilanes et/ou silanols comme par exemple les résines poly(isobutylsilsesquioxane) fonctionnalisées par des groupes silanols proposées sous la référence SST-S7C41 (3 groupes Si-OH) par la société Gelest.

10 **2a - Composé réactif additionnel**

Selon un mode de réalisation, le composé X et/ou Y peut être associé en outre à un composé réactif additionnel comprenant au moins deux groupes alcoxysilane ou silanol.

On peut citer par exemple :

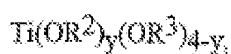
15

- une ou des particules organiques ou minérales comprenant à leur surface des groupements alcoxysilanes et/ou silanols, par exemple des charges traitées en surface par de tels groupes.

20 **2b - Catalyseur**

La réaction de condensation peut se faire en présence d'un catalyseur à base de métal qui peut être présent avec l'un ou l'autre des composés X ou Y ou être présent de manière isolée. Par exemple, ce catalyseur peut être présent dans la composition sous une forme encapsulée si les deux composés X et Y, dont il doit provoquer l'interaction, 25 sont présents dans cette même composition sous une forme non encapsulée ou à l'inverse il peut y être présent sous une forme non encapsulée si au moins l'un des composés X et Y est présent dans la composition sous une forme encapsulée. Le catalyseur utile dans ce type de réaction est de préférence un catalyseur à base de titane.

30 On peut citer notamment les catalyseurs à base de tetraalcoxytane de formule :



dans laquelle R² est choisi parmi les radicaux alkyle tertiaires tels que le tert butyle, le tert amyle et le 2,4-diméthyl-3-pentyle ; R³ représente un radical alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, hexyle et y est un nombre allant de 3 à 4,
5 mieux de 3,4 à 4.

Le catalyseur peut être présent en une teneur allant de 0,0001% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition le contenant.

2c - Diluant

10 Les compositions utiles comprenant X et/ou Y peuvent comprendre en outre une huile siliconée volatile (ou diluant) destinée à faire diminuer la viscosité de la composition. Cette huile peut être choisie parmi les silicones linéaires à chaîne courte telles que l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, les silicones cycliques telles que l'octaméthylcyclotetrasiloxane, la decaméthylclopentasiloxane et leurs mélanges.

15 Cette huile siliconée peut représenter de 5% à 95%, de préférence de 10 à 80% en poids par rapport au poids de chaque composition.

A titre d'exemple d'une combinaison de composés X et Y porteurs de groupements alcoxysilanes et réagissant par condensation, on peut citer la combinaison des mélanges A' et B' suivants préparés par la société Dow Corning :

20

Mélange A' :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	<u>Teneurs (%)</u>	Fonction
Bis-Triméthoxysiloxyethyl Tetraméthylidisiloxyethyl Diméthicone (1)	PMN87176	25-45	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	5-20	Charge
Disiloxane	107-46-0	30-70	Solvant

Mélange B' :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	<u>Teneurs (%)</u>	Fonction
Disiloxane	107-46-0	80-99	Solvant
Tetra T Butyl Titanate	-	1-20	Catalyseur

Il est à noter que les composés X et Y, identiques, sont réunis dans le mélange A' (cf. (1)).

5 **3/ Réticulation en présence de peroxyde :**

Cette réaction se fait de préférence par chauffage à une température supérieure ou égale à 50°C, de préférence supérieure ou égale à 80°C, allant jusqu'à 120°C.

10 Les composés X et Y, identiques ou différents, comprennent dans ce cas au moins deux groupements latéraux -CH₃ et/ou au moins deux chaînes latérales portant un groupement -CH₃.

15 Les composés X et Y sont de préférence siliconés et peuvent être choisis par exemple parmi les polydiméthylsiloxanes linéaires non volatiles de haut poids moléculaire, ayant un degré de polymérisation supérieur à 6 présentant au moins deux groupements latéraux -CH₃ reliés à l'atome de silicium et/ou au moins deux chaînes latérales portant un groupement -CH₃. On peut citer par exemple les polymères décrits dans le Catalogue « Reactive Silicones » de la société Gelest Inc., Edition 2004, page 6, et notamment les copolymères (aussi appelés gommés) de vinylméthylsiloxane-diméthylsiloxane de poids moléculaires allant de 500 000 à 900 000 et notamment de viscosité supérieure à 2 000 000 cSt.

20 A titre de peroxydes utilisables dans le cadre de l'invention, on peut citer le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de 2,4-dichlorobenzoyle et leurs mélanges.

25 Selon un mode de réalisation, la réaction d'hydrosilylation, ou la réaction de condensation, ou bien encore la réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, entre les composés X et Y est accélérée par un apport de chaleur en élevant par exemple la température du système entre 25°C et 180°C.

30 D'une façon générale, quelque soit le type de réaction par laquelle les composés X et Y réagissent ensemble, le pourcentage molaire de X par rapport à l'ensemble des composés X et Y, c'est-à-dire le ratio $X/(X+Y) \times 100$, peut varier de 5% à 95%, de préférence de 10% à 90%, mieux encore de 20% à 80%.

De même, le pourcentage molaire de Y par rapport à l'ensemble des composés X et Y, c'est-à-dire le ratio $Y/(X+Y) \times 100$, peut varier de 5% à 95%, de préférence de 10% à 90%, mieux encore de 20% à 80%.

Le composé X peut présenter une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 150 à 1 000 000, de préférence de 200 à 800 000, de préférence encore de 200 à 250 000.

Le composé Y peut présenter une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 200 à 1 000 000, de préférence de 300 à 800 000, de préférence encore de 500 à 250 000.

Le composé X peut représenter de 0,1 % à 95% en poids par rapport au poids total de la composition le contenant, de préférence de 1% à 90%, et mieux de 5% à 80%.

Le composé Y peut représenter de 0,1 % à 95% en poids par rapport au poids total de la composition le contenant, de préférence de 1% à 90% et mieux de 5% à 80%.

Le ratio entre les composés X et Y peut être varié de manière à moduler la vitesse de réaction et donc la vitesse de formation du film ou encore de manière à adapter les propriétés du film formé (par exemple ses propriétés adhésives) selon l'application recherchée.

En particulier, les composés X et Y peuvent être présents en un ratio X/Y molaire allant de 0,05 à 20 et mieux de 0,1 à 10.

Les composés X et Y peuvent avantageusement être associés à au moins une charge. Ainsi, le kit selon l'invention peut par exemple comprendre dans au moins une des compositions une charge choisie parmi la silice ou la silice traitée en surface.

Comme précisé précédemment, selon un mode de réalisation de l'invention, les composés X et Y peuvent être mis en œuvre sous la forme d'une unique composition qui contient alors au moins l'un d'entre eux ou le cas échéant le catalyseur ou le peroxyde si nécessaire à leur interaction, sous une forme encapsulée.

Dans le cadre de la présente invention, sont plus particulièrement considérées les formes encapsulées de type cœur/écorce dites encore microcapsules ou nanocapsules dont l'écorce est de nature polymérique et le cœur contient le composé X, le composé Y, l'un de ses composés X et Y étant le cas échéant encapsulé avec le catalyseur ou le peroxyde si nécessaire à l'interaction des deux composés. Dans l'hypothèse où ce

Le catalyseur n'est pas encapsulé avec l'un ou l'autre des composés X ou Y, il est présent dans la composition cosmétique contenant les formes encapsulées.

De nombreuses techniques sont à ce jour disponibles pour préparer ce type de microcapsules ou nanocapsules.

5 Toutefois, selon un mode préféré, les formes encapsulées considérées selon l'invention sont des nanocapsules et sont obtenues par une technique dite basculement de solvant notamment illustrée dans les documents EP 274 961 et EP 1 552 820.

10 Plus particulièrement, l'écorce des nanocapsules de composé X ou Y, mises en œuvre selon l'invention, est de nature polymérique, non réticulée, non hydrosoluble et non soluble dans le cœur des capsules.

D'une manière générale, tous les polymères, d'origine naturelle ou synthétique, solubles dans un solvant non miscible à l'eau et notamment ceux ayant un point de fusion
15 inférieur au point d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique (100 °C), peuvent convenir.

Ces polymères peuvent être biodégradables, comme par exemple les polyesters, ou non.

A titre illustratif des polymères convenant à l'invention, on peut notamment
20 citer :

- les polymères de cyanoacrylate d'alkyle en C₂-C₁₂,
- les polymères formés par les poly-L-lactides, les poly-DL-lactides, les polyglycolides et les copolymères correspondants,
- 25 - les polycaprolactones,
- les polymères de l'acide 3-hydroxy butyrique,
- les copolymères de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle,
- les copolymères d'acide et d'ester méthacrylique, notamment d'acide méthacrylique et d'ester d'acide méthacrylique,
- 30 - l'acéto-phtalate de polyvinyle,
- l'acéto-phtalate de cellulose,
- le copolymère polyvinylpyrrolidone-acétate de vinyle,
- les polyéthylènevinylacétates,

- les polyacrylonitriles,
- les polyacrylamides,
- les polyéthylèneglycols,
- les poly-(méthacrylate d'hydroxyalkyle en C₁ à C₄)
- 5 - les esters de cellulose et d'acide carboxylique en C₁-C₄,
- le polystyrène et les copolymères de styrène et d'anhydride maléique, les copolymères de styrène et d'acide acrylique, les terpolymères séquencés styrène éthylène/butylène-styrène, les terpolymères séquencés styrène-éthylène/propylène-styrène,
- les oligomères styrène alkylalcool,
- 10 - les terpolymères d'éthylène, d'acétate de vinyle et d'anhydride maléique,
- les polyamides,
- les polyéthylènes,
- les polypropylènes,
- les organopolysiloxanes dont les polydiméthylsiloxanes,
- 15 - les poly (alkylène adipate),
- les polyesters polyol,
- les polymères siliconés de polysilsesquioxane,
- les polyesters dendritiques à fonction hydroxyle terminale,
- les polymères hydrodispersibles mais néanmoins solubles dans des solvants
- 20 non miscibles à l'eau comme par exemple : les polyesters, poly(ester amides), polyuréthanes et copolymères vinyliques portant des fonctions acide carboxylique et/ou sulfonique et en particulier ceux décrits dans le document FR 2 787 729,
- les copolymères blocs insolubles dans l'eau à température ambiante et solides à température ambiante, ayant au moins un bloc d'un des polymères précédents, et
- 25 - leurs mélanges.

Ces polymères ou copolymères peuvent posséder un poids moléculaire moyen en poids compris entre 1000 et 500 000 et en particulier entre 1500 et 100 000.

- 30 Conviennent tout particulièrement à l'invention, les poly(alkylène adipate), les organo polysiloxanes, les polycaprolactones, l'acétophtalate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, les esters de cellulose, le polystyrène, et ses dérivés.

Bien entendu, l'homme du métier est à même, de par ses connaissances, d'ajuster le poids moléculaire du polymère sélectionné vis-à-vis de sa concentration dans le solvant afin d'avoir une viscosité du mélange compatible avec une émulsification satisfaisante.

5 En ce qui concerne le coeur lipophile, il peut contenir outre le composé X ou le composé Y, au moins une huile. L'huile peut être choisie parmi les huiles décrites ci-après pour la phase huileuse. L'huile est de préférence une huile siliconée.

Selon une variante de l'invention les formes encapsulées de composé X ou composé Y peuvent être enrobées d'une phase lamellaire.

10 En ce qui concerne le protocole opératoire pour préparer des nanocapsules convenant à l'invention, l'homme de l'art pourra se reporter notamment à l'enseignement du document EP 1 552 820 cité précédemment. Le choix des tensioactifs requis ainsi que la mise en œuvre du procédé fait appel aux connaissances de l'homme de l'art.

15 Comme précisé précédemment, la composition appliquée sur la matière kératinique comprend avantageusement au moins une charge absorbant le sébum. Cette charge peut être présente dans la composition comprenant le composé X et/ou dans la composition comprenant le composé Y.

CHARGES ABSORBANT LE SEBUM

20 Au sens de l'invention, on entend par « charge absorbant le sébum », un composé apte à absorber et/ou adsorber le sébum. Généralement ce type de composé se présente sous la forme d'une poudre ayant une prise de sébum.

25 De manière avantageuse, la prise de sébum de ces composés est supérieure ou égale à 1 ml/g, et peut notamment varier de 1 ml/g à 20 ml/g, en particulier de 1 ml/g à 15 ml/g. Elle peut notamment être supérieure ou égale à 1,5 ml/g, et notamment varier de 1,5 ml/g à 20 ml/g en particulier de 1,5 ml/g à 15 ml/g.

Selon une variante particulière, la prise de sébum dudit composé peut être supérieure ou égale à 2 ml/g, et peut notamment varier de 2 ml/g à 20 ml/g, et en particulier de 2 ml/g à 15 ml/g.

30 La prise de sébum correspond à la quantité de sébum absorbée et/ou adsorbée sur la surface disponible des particules. Elle peut être mesurée par exemple selon la méthode de Wet Point décrite ci-après dans les exemples.

Selon un mode de réalisation particulier, les particules de composé absorbant et/ou adsorbant le sébum peuvent présenter une surface spécifique BET supérieure ou égale à 300 m²/g, notamment supérieure ou égale à 500 m²/g, et en particulier supérieure ou égale à 600 m²/g, et notamment inférieure ou égale à 1500 m²/g.

5 La « surface spécifique BET » est déterminée selon la méthode BET (BRUNAUER – EMMET – TELLER) décrite dans « The journal of the American Chemical Society », vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D). La surface spécifique BET correspond à la surface spécifique totale (donc micropores compris) de la poudre.

10

Les particules de composé absorbant et/ou adsorbant le sébum peuvent être d'origine minérales ou organiques.

Elles peuvent notamment être choisies parmi : les poudres de kaolin ; les poudres de talc ; les argiles ; les poudres de polyamide (nylon[®]) ; les poudres de polymères acryliques, notamment de polyméthacrylate de méthyle, de polyméthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, de polyméthacrylate d'allyle/diméthacrylate d'éthylène glycol et de copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle ; les microsphères creuses expansées ; les particules de polystyrène réticulé ; les particules d'amidon ou encore les poudres de silice ; et leurs mélanges.

20 Les particules de ce composé peuvent, le cas échéant, être traitées en surface par au moins un agent de traitement hydrophobe.

Cet agent de traitement hydrophobe peut notamment être choisi parmi :

- les silicones, comme les méthicones, les diméthicones ;
- les acides gras, comme l'acide stéarique ;
- 25 - les savons métalliques, comme le dimyristate d'aluminium, le sel d'aluminium du glutamate de suif hydrogéné ;
- les perfluoroalkyl phosphates, les perfluoroalkyl silanes, les perfluoroalkyl silazanes, les polyoxydes d'hexafluoropropylène, les polyorganosiloxanes comprenant des groupes perfluoroalkyl perfluoropolyéthers ;
- 30 - les acides aminés, les acides aminés N-acylés ou leurs sels ;
- la lécithine, le triisostéaryle titanate d'isopropyle ; et
- leurs mélanges.

Le terme « alkyle » mentionné dans les composés cités précédemment peut désigner notamment un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, notamment de 5 à 16 atomes de carbone.

Les acides aminés N-acylés peuvent comprendre un groupe acyle comprenant
5 de 8 à 22 atomes de carbone, comme par exemple un groupe 2-éthyl hexanoyle, caproyle, lauroyle, myristoyle, palmitoyle, stéaroyle et cocoyle.

Les sels de ces composés peuvent être les sels d'aluminium, de magnésium, de calcium, de zirconium, de zinc, de sodium ou de potassium.

L'acide aminé peut être par exemple la lysine, l'acide glutamique ou l'alanine.

10 A titre représentatif et non limitatif des composés absorbant le sébum selon l'invention, on peut tout particulièrement citer :

- les poudres de kaolin, comme par exemple celles vendues sous la dénomination « SUPREME[®] » ou « POLWHITE[®] » par la société IMERYS,

15 - les poudres de talc, comme par exemple celles vendues sous la dénomination « LUZENAC PHARMA M[®] » par la société LUZENAC ou « LL-5 TALC JA-46R[®] » par la société Diato Kasei Kogyo,

20 - les argiles, telles que la montmorillonite, l'hectorite, la bentonite comme par exemple celles commercialisées sous les dénominations « BENTONE 38 VCG », « BENTONE GEL CAO V », « BENTONE 27 V » et « BENTONE GEL MIO V » par la société ELEMENTIS,

- les poudres de polyamides (nylon[®]), comme par exemple le produit « ORGASOL[®] 2002 EXD NAT COS » commercialisé par la société ARKEMA, ou encore le produit « PULPE POLYAMIDE 12185[®] », de taille 0,3 mm, commercialisé par la société UTEXBEL,

25 - les particules de polymère(s) acrylique(s), notamment de polyméthacrylate de méthyle, comme par exemple le produit « MICROPEARL[®] M 305 » commercialisé par la société MATSUMOTO YUSHI, le « COVABEAD[®] LH85 » commercialisé par la société WACKHERR ou encore le « JURYMER MB1 » commercialisé par la société NIHON JUNYAKU ; de polyméthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylène glycol,
30 comme par exemple le « DOW CORNING 5640 MICROSPONGE[®] » commercialisé par la société DOW CORNING, ou le « GANZPEARL[®] GMP-0820 » commercialisé par la société GANZ CHEMICAL ; de polyméthacrylate d'allyle/diméthacrylate d'éthylène

glycol, comme par exemple le « POLY-PORE[®] L200 » ou le « POLY-PORE[®] E200 » commercialisés par la société AMCOL ; de copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle, comme par exemple le « POLYTRAP[®] 6603 » commercialisé de la société DOW CORNING,

5 - les microsphères creuses expansées, comme par exemple les produits « EXPANCEL[®] 551 DE 40 » ou « EXPANCEL[®] 551 DE 42 » commercialisés par la société EXPANCEL,

- les particules de polystyrène réticulé, comme par exemple le produit « IMBIBER BEADS 295[®] » commercialisé par la société IMBIBITIVE TECHNOLOGY,

10 - les particules d'amidon, comme par exemple le produit « DRYFLO PLUS[®] » commercialisé par la société NATIONAL STARCH, et

- les poudres de silice, comme par exemple les microsphères de silice poreuses vendues sous la dénomination « SILICA BEADS SB-700 » commercialisées par la société MYOSHI, les « SUNSPHERE[®] H51 », « SUNSPHERE[®] H33 », « SUNSPHERE[®] H53 » commercialisées par la société ASAHI GLASS ; et les microsphères de silice amorphe enrobées de polydiméthylsiloxane vendues sous la dénomination « SA SUNSPHERE[®] H-33 » et « SA SUNSPHERE[®] H-53 » commercialisées par la société ASAHI GLASS,

- et leurs mélanges.

20 Les charges absorbant le sébum peuvent être de préférence choisies parmi :

- les poudres de kaolin,

- les poudres de talc,

- les argiles, telles que la montmorillonite, l'hectorite, la bentonite

- les poudres de polyamides (nylon[®]),

25 - les particules de polymère(s) acrylique(s), notamment de polyméthacrylate de méthyle,

- les microsphères creuses expansées,

- les particules de polystyrène réticulé,

- les particules d'amidon, et

30 - leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, elles peuvent être choisies parmi, les poudres de kaolin, les poudres de talc, les poudres de polyamide, les particules

d'amidon et les particules de polyméthacrylate de méthyle et leurs mélanges, de préférence parmi les particules de polyméthacrylate de méthyle.

Il peut notamment s'agir de particules de polyméthacrylate de méthyle réticulé.

5 Bien évidemment, les quantités en charge absorbant le sébum varient selon la nature des composés utilisés, et notamment de leur prise de sébum, ainsi que de l'effet de nettoyage recherché.

Généralement, les charges absorbant le sébum, et par exemple les particules de polymère(s) acrylique(s), représentent de 2 à 50 % en poids, en particulier de 5 à 30 % en poids, et de préférence de 5 à 20 % en poids, par rapport au poids total du kit ou du dépôt
10 les contenant.

Les particules de polymère(s) acrylique(s), et par exemple les particules de polyméthacrylate de méthyle, peuvent être avantageusement présentes en une quantité allant de 1 à 20 % en poids, en particulier de 2 à 10 % en poids, par rapport au poids total du kit les contenant.

15

MILIEU PHYSIOLOGIQUEMENT ACCEPTABLE

Comme précisé précédemment, les compositions selon l'invention, comprennent un milieu physiologiquement acceptable, c'est à dire un milieu non toxique et susceptible d'être appliqué sur les matières kératiniques d'êtres humains et d'aspect, d'odeur
20 et de toucher agréables.

Les compositions selon l'invention sont de préférence anhydres.

Lorsque les compositions sont sous une forme anhydre elles peuvent se présenter sous une forme liquide.

Au sens de l'invention, l'expression « composition anhydre » désigne une
25 composition qui contient moins de 5 % en poids, de préférence de moins de 2 % en poids d'eau, voire moins de 0,5 % d'eau par rapport à son poids total, et notamment une composition exempte d'eau.

Les compositions de ce type peuvent avoir la forme d'un kit de nettoyage de la peau, notamment de la peau du visage, et être conditionnées par exemple sous forme de
30 crème en pot ou de fluide en tube ou en flacon pompe.

La composition peut comprendre des solvants organiques comme par exemple les alcools primaires (alcool monohydrique en C₁-C₃) tels que l'éthanol et l'isopropanol, les

polyols tels que le propylène glycol, le butylène glycol, la glycérine, l'hexylène glycol, les polyéthylène glycols comme le PEG-8, le dipropylène glycol et leurs mélanges, à condition que leur addition ne modifie pas les propriétés du film obtenu. La quantité de tels solvants peut aller par exemple de 0,05 à 15 % en poids et de préférence de 0,1 à 10 % en poids et mieux de 0,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition ou de la somme des poids des première et seconde compositions.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre aussi un ou plusieurs tensioactifs lipophiles pouvant aider notamment à la dispersion des charges.,. La quantité de tensioactif(s) (en matière active) va de préférence de 0,01 à 10 % en poids, plus préférentiellement 0,05 à 5 % en poids et mieux de 0,05 à 3 % par rapport au poids total des compositions selon l'invention.

COMPOSES ADDITIONNELS

Les compositions selon l'invention peuvent en outre contenir divers adjuvants couramment utilisés dans le domaine cosmétique, tels que des matières colorantes, des charges, des séquestrants (par exemple l'EDTA) ou des parfums.

Les compositions contenant les composés X et Y selon l'invention peuvent également contenir encore d'autres adjuvants ou additifs cosmétiques ou de soin conventionnels, tels que par exemple des actifs, des agents conservateurs, des antioxydants, des antiseptiques, des bactéricides, des antimicrobiens, des agents adoucissants, des agents blanchissants et/ou exfoliants, , des humectants, des filtres U.V. (ou filtres solaires), les actifs cosmétiques ou dermatologiques hydrophiles ou lipophiles tels que les vitamines hydrosolubles ou liposolubles, ainsi que leurs mélanges. Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels additifs et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de nettoyage des compositions selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Comme conservateurs, on peut utiliser tout conservateur habituellement utilisé dans les domaines considérés, tels que par exemple les parabens, le digluconate de chlorhexidine.

Comme bactéricide, on peut par exemple utiliser le peroxyde de benzoyle, l'acide salicylique, le triclosan, l'acide azélaïque, la niacine (vitamine PP), un mono(C₃-

C₉)alkyl-ou (C₃-C₉)alcényléther de glycérol dont la fabrication est décrite dans la littérature, en particulier dans E. Baer, H.O.L. Fischer - J. Biol. Chem. 140-397-1941. Parmi ces mono(C₃-C₉)alkyl-ou (C₃-C₉)alcényléthers de glycérol, on utilise de préférence le 3-[(2-ethylhexyl)oxy]-1,2-propanediol, le 3-[(heptyl)oxy]-1,2-propanediol, le 3-
5 [(octyl)oxy]-1,2-propanediol et le 3-[(allyl)oxy]-1,2-propanediol. Un mono(C₃-C₉)alkyléther de glycérol plus particulièrement préféré selon la présente invention est le 3-[(2-ethylhexyl)oxy]-1,2-propanediol, vendu par la société SCHULKE & MAYR G.m.b.H. sous la dénomination commerciale SENSIVA SC 50 (nom INCI : Ethylhexylglycerin).

Comme actifs utilisables dans les compositions de l'invention, on peut citer par
10 exemple les antibactériens comme l'octopirox, le triclosan et le triclocarban ; les huiles essentielles ; les vitamines telles que par exemple le rétinol (vitamine A), l'acide ascorbique (vitamine C), le tocophérol (vitamine E), la niacinamide (vitamine PP ou B3), le panthénol (vitamine B5) et leurs dérivés tels que par exemple les esters de ces vitamines (palmitate, acétate, propionate), l'ascorbyl phosphate de magnésium, la vitamine C
15 glycosylée ou acide glucopyranosyl ascorbique (Ascorbyl glucoside), les co-enzymes tels que le co-enzyme Q10 ou ubiquinone et le co-enzyme R ou biotine, les hydrolysats de protéine ; les extraits végétaux et les extraits de plancton, et leurs mélanges. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans le domaine considéré, et par exemple de 0,01 à 10 % et de préférence de 0,01 à 5 % du poids total des compositions
20 selon l'invention. Ces adjuvants ainsi que leurs concentrations doivent être tels qu'ils ne modifient pas la propriété recherchée pour les compositions de l'invention.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter indépendamment sous forme de suspension ou de dispersion.

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa
25 méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour chaque composition.

Exemples

30 Les formulations suivantes sont préparées selon les procédés de préparation classiquement utilisés en cosmétique.

Méthode de mesure de prise de sébum d'une poudre

La prise de sébum d'une poudre est mesurée selon la méthode de détermination de prise d'huile de poudre décrite dans la norme NF T 30-022. Elle correspond à la quantité de sébum adsorbée sur la surface disponible de la poudre et/ou absorbée par la poudre par mesure du Wet Point, décrite ci-dessous :

On place une quantité m (en grammes) de poudre comprise entre environ 0,5 g et 5,0 g (la quantité dépend de la densité de la poudre) sur une plaque de verre puis on ajoute goutte à goutte du sébum artificiel, maintenu à la température de 29 °C et ayant la composition suivante :

10	- trioléine	29,00 %
	- acide oléique	28,50 %
	- oléate d'oléyle	18,50 %
	- squalène	14,00 %
	- cholestérol	7,00 %
15	- palmitate de cholestérol	3,00 %

Après addition de 4 à 5 gouttes de sébum artificiel, on incorpore le sébum artificiel dans la poudre à l'aide d'une spatule et on continue d'ajouter du sébum artificiel jusqu'à la formation de congglomérats de sébum artificiel et de poudre. A partir de ce moment, on ajoute le sébum artificiel à raison d'un goutte à la fois et on triture ensuite le mélange avec la spatule. On cesse l'addition de sébum artificiel lorsque l'on obtient une pâte ferme et lisse. Cette pâte doit se laisser étendre sur la plaque de verre sans craquelures ni formation de grumeaux. On note alors le volume V_s (exprimé en ml) de sébum artificiel utilisé.

La prise de sébum correspond au rapport V_s / m .

Exemples de kits cosmétiques selon l'invention

Dans les exemples de compositions décrites ci-après, on utilise, à titre de combinaison des composés X et Y, la combinaison des mélanges A et B suivants préparés par la société Dow Corning :

MELANGE A :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Dimethyl Siloxane, Dimethylvinylsiloxy-terminaux	68083-19-2	55-95	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	10-40	Charge
1,3-Diethenyl-1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane complexes	68478-92-2	Trace	Catalyseur
Tetramethyldivinyldisiloxane	2627-95-4	0.1-1	Polymère

MELANGE B :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Dimethyl Siloxane, Dimethylvinylsiloxy-terminaux	68083-19-2	55-95	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	10-40	Charge
Dimethyl, Methylhydrogen Siloxane, trimethylsiloxy-terminaux	68037-59-2	1-10	Polymère

5

		Kit 1	Kit 2	Kit 3	Kit 4	Kit 5
Première composition	- Mélange A	50 g	50 g	42,5 g	45g	44,5 g
Seconde composition	- Mélange B	45 g	45 g	42,5 g	45 g	40 g
	- Aluminium Starch octenylsuccinate ⁽¹⁾	5 g	-	-	-	
	- Kaolin ⁽²⁾	-	5g	-		5 g
	- Talc ⁽³⁾	-	-	10 g	-	-
	- Nylon-66 ⁽⁴⁾	-	-	-	5 g	-
	- Polymère réticulé méthacrylate de méthyle ⁽⁵⁾	-	-	-	5 g	-
	- Glycérine	-	-	5 g	-	-
	- Gluconate de cuivre	-	-	-	-	0,5 g

(1) DRY FLO PLUS[®] de National Starch(2) SUPREME[®] d'Imerys10 (3) LUZENAC PHARMA M[®] de Luzenac(4) PULPE POLYAMIDE 12185[®] taille 0,3 mm d'Utexbel(5) MICROPEARL M 305[®] de Matsumotoyushi-Seiyaky

Les charges sont dispersées dans la seconde composition.

Les première et seconde compositions sont mélangées juste avant application en couche mince sur le visage ou sur une zone du visage.

Après 5 à 10 minutes d'application, le film est pelé.

REVENDICATIONS

1. Procédé cosmétique de nettoyage de matière(s) kératinique(s) comprenant au moins :
- 5 - l'application (a) d'au moins une charge absorbant le sébum, (b) d'un ou plusieurs composés X, (c) d'un ou plusieurs composés Y, avec au moins un des composés X et Y étant siliconé et lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosylation, ou par une réaction de condensation, ou par une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, lorsqu'ils sont mis en contact l'un avec l'autre, et
- 10 (d) le cas échéant d'au moins un catalyseur ou un peroxyde, les applications (a), (b), (c) et (d) pouvant être simultanées ou séquencées selon un ordre indifférent sous réserve qu'il soit propice à l'interaction desdits composés X et Y, et
- l'élimination du film ainsi formé, de préférence par pelage.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel
- 15 ladite charge est choisie parmi les poudres de kaolin, les poudres de talc, les poudres de polyamide, les particules d'amidon, les particules de polyméthacrylate de méthyle, et leurs mélanges.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel une première composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins le ou les
- 20 composés X, et une seconde composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins le ou les composés Y, sont mélangées de façon extemporanée avant application, au moins un des composés X ou Y étant associé à ladite charge.
4. Procédé cosmétique de nettoyage de matière(s) kératinique(s) comprenant au moins :
- 25 - l'application sur tout ou partie d'une matière kératinique d'au moins :
- une couche d'une première composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un ou plusieurs composés X, et
- une couche d'une seconde composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, un ou plusieurs composés Y,
- 30 avec au moins un des composés X et Y étant siliconé et lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosylation, ou par une réaction de condensation, ou par une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, lorsqu'ils

sont mis en contact l'un avec l'autre, et le cas échéant, l'une au moins des première et seconde compositions comprenant en outre au moins un catalyseur ou un peroxyde, et au moins une des première et seconde compositions contenant en outre au moins une charge absorbant le sébum, et

5 - l'élimination du film ainsi formé, de préférence par pelage.

5. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel plusieurs couches de chacune des première et seconde compositions sont appliquées en alternance sur la matière kératinique.

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une étape de séchage du film ainsi formé de durée inférieure à 10 minutes, voire inférieure à 5 minutes.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite charge présente une prise de sébum supérieure ou égale à 1 ml/g.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite charge présente une surface spécifique BET supérieure ou égale à 300 m²/g.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, dans lequel ladite charge est choisie parmi les poudres de kaolin, les poudres de talc, les poudres de polyamide, les particules d'amidon et les particules de polyméthacrylate de méthyle et leurs mélanges.

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel lesdites charges représentent de 2 à 50 % en poids, en particulier de 5 à 30 % en poids par rapport au poids total du dépôt les contenant.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre l'application d'un catalyseur.

25 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés X et Y sont susceptibles de réagir par hydrosilylation.

13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé X est choisi parmi les composés siliconés comprenant au moins deux groupements aliphatiques insaturés.

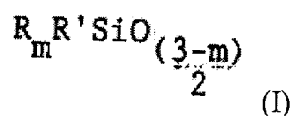
30 14. Procédé selon la revendication précédente dans lequel le composé X est un polyorganosiloxane comprenant une chaîne principale siliconée dont les groupements

aliphatiques insaturés sont pendants à la chaîne principale (groupe latéral) ou situés aux extrémités de la chaîne principale du composé (groupe terminal).

15. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le composé X est porteur d'au moins un groupe polaire.

5 16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que le composé X est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant au moins deux groupements aliphatiques insaturés liés chacun à un atome de silicium.

10 17. Procédé selon l'une des revendications 12 à 16, caractérisé en ce que le composé X est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant des unités siloxanes de formule :



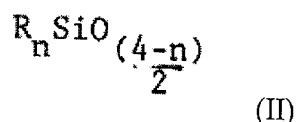
dans laquelle :

- R représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone,
- 15 - m est égal à 1 ou 2 et
- R' représente :
 - un groupement hydrocarboné aliphatique insaturé comprenant de 2 à 10, de préférence de 3 à 5 atomes de carbone ou
 - un groupement hydrocarboné cyclique insaturé comprenant de 5 à 8
- 20 atomes de carbone.

18. Procédé selon la revendication précédente dans lequel le polyorganosiloxane de formule (I) est tel que R' représente un groupe vinyle ou un groupe -R''-CH=CHR''' dans lequel R'' est une chaîne hydrocarbonée aliphatique divalente, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, liée à l'atome de silicium et R''' est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un atome d'hydrogène.

19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que R représente un radical alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone ou encore un groupement phényle et est de préférence un groupe méthyle et R' est un groupe vinyle.

30 20. Procédé selon l'une des revendications 14 à 19, caractérisé en ce que les polyorganosiloxanes comprennent en outre des unités de formule :

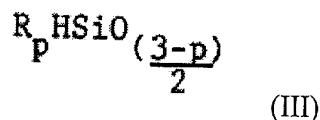


dans laquelle R représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, et n est égal à 1, 2 ou 3.

21. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé X est
5 choisi parmi les oligomères ou polymères organiques, les oligomères ou polymères hybrides organique/silicone, lesdits oligomères ou polymères portant au moins 2 groupements aliphatiques insaturés réactifs et leurs mélanges.

22. Procédé selon l'une des revendications 12 à 21, caractérisé en ce que le
10 composé Y est choisi parmi les organosiloxanes comprenant au moins deux groupes Si-H libres.

23. Procédé selon l'une des revendications 12 à 22, caractérisé en ce que le composé Y est choisi parmi les organosiloxanes comprenant au moins une unité alkylhydrogènosiloxanes de formule suivante :



15 dans laquelle :

R représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone ou un groupe phényle, et p est égal à 1 ou 2.

24. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel le composé Y est tel
20 que les radicaux R représentent un groupement alkyle en C₁-C₁₀, de préférence méthyle.

25. Procédé selon l'une des revendications 22 à 24, dans lequel les organosiloxanes Y comprennent au moins deux unités alkylhydrogènosiloxane de formule -(H₃C)(H)Si-O- et comprennent éventuellement des unités -(H₃C)₂SiO-

26. Procédé selon l'une des revendications 11 à 25, dans lequel le catalyseur
25 est un catalyseur à base de platine ou d'étain.

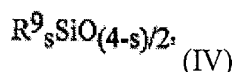
27. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le catalyseur représente de 0,0001% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition le comprenant.

28. Procédé selon l'une des quelconque des revendications 12 à 22, caractérisé en ce que le composé X est un polydiméthylsiloxane à groupements vinyliques terminaux et le composé Y est un méthylhydrogénosiloxane.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le composé X et le composé Y sont susceptibles de réagir par condensation.

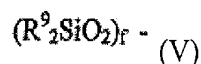
30. Procédé selon la revendication précédente dans lequel les composés X et/ou Y, identiques ou différents sont des composés siliconés dont la chaîne principale comprend au moins deux groupes alcoxysilane et/ou au moins deux groupes silanol (Si-OH), latéraux et/ou en bout de chaîne.

31. Procédé selon la revendication 29 ou 30, caractérisé en ce que les composés X et/ou Y, identiques ou différents comprennent de façon majoritaire des unités de formule



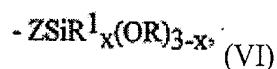
dans laquelle les R^9 représentent indépendamment un radical choisi parmi les groupes alkyles comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, le phényle, les groupes alkyl fluorés, et S est égal à 0, 1, 2 ou 3.

32. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que les composés X et/ou Y, identiques ou différents comprennent des unités de formule



dans laquelle R^9 est tel que défini dans la revendication 31, et f va de 2 à 5000.

33. Procédé selon l'une des revendications 29 à 32, caractérisé en ce que les polyorganosiloxanes comprennent au moins 2 groupes trialcoxysilane terminaux par molécule de polymère, lesdits groupes ayant la formule suivante



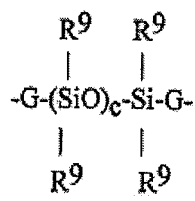
dans laquelle

les radicaux R représentent indépendamment un groupe méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, isobutyle,

R^1 est un groupe méthyle ou éthyle,

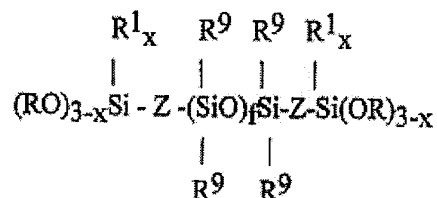
x est égal à 0 ou 1, de préférence x est égal à 0 et

Z est choisi parmi : les groupes hydrocarbonés divalents ne comportant pas d'insaturation éthylénique et comprenant de 2 à 18 atomes de carbone, les combinaisons de radicaux hydrocarbonés divalents et de segments siloxanes de formule (IX) :



5 R^9 étant tel que défini dans la revendication 31, G est un radical hydrocarboné divalent ne comportant pas d'insaturation éthylénique et comprenant de 2 à 18 atomes de carbone et c est un entier allant de 1 à 6.

34. Procédé selon l'une des revendications 29 à 33, caractérisé en ce que les polyorganosiloxanes sont choisis parmi les polymères de formule :



10

(VII)

dans laquelle R, R^1 , R^9 , Z, x et f sont tels que définis dans la revendication 33.

15 35. Procédé selon la revendication 29, caractérisé en ce que le composé X est choisi parmi les oligomères ou polymères organiques ou les oligomères et polymères hybrides organique/silicone, lesdits polymères ou oligomères comprenant au moins deux groupements alcoxysilanes et le composé Y est choisi parmi les polyorganosiloxanes.

36. Procédé selon l'une des revendications 29 à 35, contenant un catalyseur à base de titane.

20 37. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le catalyseur est présent en une teneur allant de 0,0001% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition qui le comprend.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 29 à 37 dans lequel les composés X et Y représentent un mélange de polydiméthylsiloxanes à groupements méthoxysilanes.

39. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les composés X et Y sont susceptibles de réagir par réticulation en présence de peroxyde.

40. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé X est porteur d'au moins un groupe polaire susceptible de former une liaison hydrogène avec les matières kératiniques.

41. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant dans au moins une des compositions une charge choisie parmi la silice ou la silice traitée en surface.

42. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé X présente une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 150 à 1 000 000, de préférence de 200 à 800 000, de préférence encore de 200 à 250 000.

43. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé Y présente une masse moléculaire en poids (Mw) allant de 200 à 1 000 000, de préférence de 300 à 800 000, de préférence encore de 500 à 250 000.

44. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé X représente de 0,1 % à 95% en poids par rapport au poids total de la composition le contenant, de préférence de 1% à 90% et mieux de 5% à 80%.

45. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé Y représente de 0,1% à 95% en poids par rapport au poids total de la composition le contenant, de préférence de 1% à 90% et mieux de 5% à 80%.

46. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés X et Y sont présents dans les compositions en un ratio molaire X/Y allant de 0,05 à 20, et mieux de 0,1 à 10.

47. Kit cosmétique de nettoyage de matière(s) kératinique(s), comprenant au moins deux compositions différentes conditionnées séparément, le kit comprenant au moins des particules de polymère(s) acrylique(s), au moins un composé X, au moins un composé Y, au moins un des composés X ou Y étant siliconé, et éventuellement au moins un catalyseur ou un peroxyde, dans lequel les composés X, Y et le catalyseur ou le peroxyde lorsqu'ils sont présents, ne sont pas présents simultanément dans la même composition, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, ou par une réaction de condensation, ou par une réaction de

réticulation en présence d'un peroxyde, lorsqu'ils sont mis en contact les uns avec les autres.

48. Kit selon la revendication précédente, comprenant au moins :

5 - une première composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un composé X, et

- une seconde composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un composé Y,

et avec au moins une des première et seconde compositions comprenant en outre au moins des particules de polymère(s) acrylique(s).

10 49. Kit selon la revendication 47 ou 48, dans lequel les particules de polymère(s) acrylique(s) sont choisies parmi les particules de polyméthacrylate de méthyle et les particules de copolymères acrylates, de préférence parmi les particules de polyméthacrylate de méthyle.

15 50. Kit selon l'une quelconque des revendications 47 à 49, dans lequel lesdites particules représentent de 2 à 50 % en poids, en particulier de 5 à 30 % en poids, et de préférence de 5 à 20 % en poids, par rapport au poids total du kit les contenant.

51. Kit selon l'une quelconque des revendications 47 à 50, dans lequel les compositions sont telles que définies en revendications 1 à 46.

20 52. Kit selon l'une quelconque des revendications 47 à 51, dans lequel chaque composition est conditionnée séparément dans un même article de conditionnement.

53. Masque cosmétique dérivant d'un kit cosmétique de nettoyage tel que défini en revendications 47 à 52.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

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

N° d'enregistrement
national

FA 690322
FR 0655703

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 834 461 A (OREAL [FR]) 11 juillet 2003 (2003-07-11)	1,2, 6-28, 40-46	A61K8/89 A61K8/06 A61K8/72
Y	* page 1, ligne 2 - ligne 7 * * page 2, ligne 14 - page 8, ligne 13 * * page 17, ligne 47 - page 18, ligne 24 * * revendications 1-17,24,27 *	3-5	A61Q19/10
Y	FR 2 760 971 A1 (DOW CORNING SA [FR]) 25 septembre 1998 (1998-09-25) * page 1, ligne 28 - page 6, ligne 21 *	1-28, 40-46	
Y	WO 2006/028612 A (DOW CORNING [US]; MURPHY KEVIN PATRICK [US]; SCHALAU GERALD KENNETH II) 16 mars 2006 (2006-03-16) * page 2, alinéa 8 - page 11, alinéa 33; tableau 1 * * page 14, alinéa 41 * * page 21, alinéa 61 - page 22, alinéa 66 * * page 23, alinéa 72 - page 24, alinéa 77; revendications 1-3 *	1-28, 40-46	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	EP 1 093 802 A1 (OREAL [FR]) 25 avril 2001 (2001-04-25) * colonne 1, alinéa 1 - colonne 2, alinéa 15; exemples * * colonne 7, alinéa 50 *	1-28, 40-46	A61K A61Q
A	WO 02/03934 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 17 janvier 2002 (2002-01-17) * page 1, ligne 32 - page 2, ligne 23 * * page 3, ligne 29 - page 8, ligne 16 * * page 15, ligne 14 - page 16, ligne 8 *	1-28, 40-46	
-/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
3 août 2007		Loloiu, Teodora	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35) 6



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

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

N° d'enregistrement
national

FA 690322
FR 0655703

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 429 810 A1 (TORAY SILICONE CO [JP]) 25 janvier 1980 (1980-01-25) * page 2, ligne 8 - page 10, ligne 7; revendications *	1-28, 40-46	
A	----- US 5 955 513 A (HARE ROBERT V [US]) 21 septembre 1999 (1999-09-21) * colonne 3, ligne 25 - ligne 62; revendications; exemples *	1-28, 40-46	
A	----- EP 0 965 332 A2 (LINTEC CORP [JP]) 22 décembre 1999 (1999-12-22) * page 3, alinéa 18 *	1-28, 40-46	
A	----- FR 2 865 386 A1 (OREAL [FR]) 29 juillet 2005 (2005-07-29) * page 3, ligne 18 - page 5, ligne 32 *	2,7-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		3 août 2007	Loloiu, Teodora
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35) 6

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0655703 FA 690322**

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 03-08-2007

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
FR 2834461	A	11-07-2003	AUCUN	
FR 2760971	A1	25-09-1998	DE 69806988 D1 DE 69806988 T2 EP 0865787 A1 JP 10265370 A	12-09-2002 09-10-2003 23-09-1998 06-10-1998
WO 2006028612	A	16-03-2006	EP 1793811 A1 KR 20070049653 A	13-06-2007 11-05-2007
EP 1093802	A1	25-04-2001	AT 213931 T DE 60000085 D1 DE 60000085 T2 DE 60001232 D1 DE 60001232 T2 ES 2173850 T3 ES 2190998 T3 FR 2799648 A1 JP 2001114646 A KR 20010040099 A	15-03-2002 11-04-2002 22-08-2002 20-02-2003 04-09-2003 01-11-2002 01-09-2003 20-04-2001 24-04-2001 15-05-2001
WO 0203934	A	17-01-2002	AU 7192901 A	21-01-2002
FR 2429810	A1	25-01-1980	AU 528679 B2 AU 4790779 A BE 877224 A1 CA 1120184 A1 DE 2922295 A1 GB 2026510 A JP 1088756 C JP 55003460 A JP 56034225 B US 4248750 A	12-05-1983 03-01-1980 27-12-1979 16-03-1982 10-01-1980 06-02-1980 23-03-1982 11-01-1980 08-08-1981 03-02-1981
US 5955513	A	21-09-1999	AUCUN	
EP 0965332	A2	22-12-1999	AU 3317599 A CA 2274294 A1 CN 1243705 A DE 69912683 D1 DE 69912683 T2 KR 20000006074 A US 2002022011 A1	23-12-1999 10-12-1999 09-02-2000 18-12-2003 16-09-2004 25-01-2000 21-02-2002
FR 2865386	A1	29-07-2005	EP 1559393 A1 JP 2005213249 A	03-08-2005 11-08-2005

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 690322
FR 0655703

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1(part.)-11(part.),12-28,40(part.)-46(part.)

Procédé de nettoyage , comprenant l'application d'une charge absorbante, d'un composé X et d'un composé Y, au moins un des composés X ou Y étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par hydrosilylation.

2. revendications: 1(part.)-11(part.),29-38,40(part.)-46(part.)

Procédé de nettoyage, comprenant l'application d'une charge absorbante, d'un composé X et d'un composé Y, au moins un des composés X ou Y étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par condensation;

3. revendications: 1(part.)-11(part.),39,40(part.)-46(part.)

Procédé de nettoyage, comprenant l'application d'une charge absorbante, d'un composé X et d'un composé Y, au moins un des composés X ou Y étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par réticulation en présence d'un peroxyde.

4. revendications: 47(part.)-53(part.)

Kit cosmétique, comprenant au moins deux compositions différentes conditionnées séparément, le kit comprenant au moins des particules de polymère acrylique, au moins un composé X et au moins un composé Y, au moins un des composés X ou Y étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation.

Kit cosmétique, comprenant au moins deux compositions différentes conditionnées séparément, le kit comprenant au moins des particules de polymère acrylique, au moins un composé X et au moins un composé Y, au moins un des composés X ou Y étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction de condensation.

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 690322
FR 0655703

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

Kit cosmétique, comprenant au moins deux compositions différentes conditionnées séparément, le kit comprenant au moins dse particules de polymère acrylique, au moins un composé X et au moins un composé Y, au moins un des composés X ou Y étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde.

La première invention a été recherchée.

La présente demande ne satisfait pas aux dispositions de l'article L.612-4 du CPI car elle concerne une pluralité d'inventions qui ne sont pas liées entres elles en formant un seul concept inventif général.

1) La revendication indépendante 1 se rapporte à un procédé de nettoyage de matière kératinique comprenant l'application d'au moins une charge absorbant le sébum, d'au moins un composé X et d'au moins un composé Y, l'un au moins étant siliconé, les composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par (1) hydrosilylation, (2) condensation, ou (3) réticulation en présence d'un peroxyde, et l'élimination du film ainsi formé.

Trois procédés différents sont donc revendiqués dans la revendication 1: procédé de nettoyage (1) comprenant l'application d'une charge absorbante, d'un composé X(1) et d'un composé Y(1), au moins un des composés X(1) ou Y(1) étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par (1) hydrosilylation; procédé de nettoyage (2) comprenant l'application d'une charge absorbante, d'un composé X(2) et d'un composé Y(2), au moins un des composés X(2) ou Y(2) étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par (2) condensation; procédé de nettoyage (3) comprenant l'application d'une charge absorbante, d'un composé X(3) et d'un composé Y(3), au moins un des composés X(3) ou Y(3) étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par (3) réticulation en présence d'un peroxyde.

Dans le cas où une revendication contient plusieurs alternatives, ces alternatives seront considérées comme avoir une nature similaire si les critères suivants sont remplis: (A) toutes les variantes partagent une propriété commune ET un élément structurel commun, distinctif par rapport à l'art antérieur, est présent.

Dans le cas présent, d'une part, tous les trois procédé s'adresse au même problème, à savoir la mise à disposition d'un procédé permettant le nettoyage en profondeur d'une matière kératinique, notamment de la peau, reposant sur une élimination de ses cellules mortes et des corps gras en excès à sa surface. Par conséquent, toutes les alternative ont une propriété commune.

D'autre part, les réactions (1) à (3) sont de nature différente: L'hydrosilylation consiste en l'addition de composés hydrogénosilanes sur des composés insaturés de type alcènes, alcynes, carbonyles.

La condensation de deux molécules est accompagnée de l'élimination d'une petite molécule telle que de l'eau ou de l'éthanol par exemple.

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 690322
FR 0655703

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

La réticulation suppose qu'au moins une macromolécule soit présente comme réactif et que le produit obtenu soit caractérisé par son occupation tridimensionnelle de l'espace.

Par conséquent, les réactions (1) à (3) impliquent également des réactifs de nature différente: X(1) et Y(1), X(2) et Y(2), X(3) et Y(3).

La condition "susceptibles de réagir ensemble par..." est implicitement réalisée de par la nature des composés X et Y.

Le seul lien technique entre les trois procédés correspondants apparaît être l'emploi d'un composé siliconé en association avec une charge absorbant le sébum pour le nettoyage des matières kératiniques. Cet élément technique commun est toutefois déjà connu dans l'état de la technique, par exemple de EP1093802 qui divulgue un procédé de nettoyage de la peau, caractérisé par le fait que l'on applique sur la peau, une composition comprenant un diméthicone copolyol et au moins une charge absorbant le sébum (l'exemple).

Par conséquent, il n'existe pas entre les trois procédés d'éléments technique commun ou correspondant qui pourrait relever d'un seul et même concept inventif commun. La présente demande concerne par conséquent trois inventions différentes au sein de la revendication 1.

2) Les revendications indépendantes 1 et 47 s'adressent au même problème du nettoyage de la peau. La solution selon la revendication 1 est un procédé comprenant l'application d'au moins une charge absorbant le sébum, d'au moins un composé X et d'au moins un composé Y, l'un au moins étant siliconé, les composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par hydrosilylation, condensation, ou réticulation en présence d'un peroxyde, et l'élimination du film ainsi formé. La solution selon la revendication 47 est un kit comprenant au moins deux compositions différentes conditionnées séparément, le kit comprenant au moins des particules de polymère acrylique, au moins un composé X et au moins un composé Y, au moins un des composés X ou Y étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par d'hydrosilylation, condensation, ou réticulation en présence d'un peroxyde. Le concept général

commun aux groupes d'inventions revendiquées apparaît être l'emploi d'un composé siliconé et d'un autre composé susceptible de réagir avec le premier par une réaction de hydrosilylation, condensation, ou réticulation en présence d'un peroxyde, pour le nettoyage des matières kératiniques. Le document EP1093802 divulgue notamment un produit de nettoyage de la peau sous forme de masque renfermant du kaolin, un diméthicone copolyol et d'éthanol, les derniers étant susceptibles de réagir ensemble par condensation. Le concept général reliant les revendications 1 et 47 n'apparaît pas nouveau.

3) Trois kits différents sont donc revendiqués dans la revendication 47: kit (1) comprenant deux compositions différentes, le kit comprenant un composé X(1), un composé Y(1), et des particules de polymère acrylique; au moins un des composés X(1) ou Y(1) étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par (1) hydrosilylation; kit (2) comprenant deux compositions différentes, le kit comprenant un composé X(2), l'autre composition contenant un composé Y(2), et des particules de polymère acrylique; au moins un des composés X(2) ou Y(2) étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 690322
FR 0655703

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

ensemble par (2) condensation;
kit (3) comprenant deux compositions différentes, le kit comprenant un composé X(3), l'autre composition contenant un composé Y(3), et des particules de polymère acrylique; au moins un des composés X(3) ou Y(3) étant siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par (3) réticulation en présence d'un peroxyde.
Comme déjà mentionné auparavant, les réactions (1) à (3) sont de nature différente.
Par conséquent, les réactions (1) à (3) impliquent également des réactifs de nature différente: X(1) et Y(1), X(2) et Y(2), X(3) et Y(3).
La condition "susceptibles de réagir ensemble par..." est implicitement réalisée de par la nature des composés X et Y.
Le seul lien technique entre les trois kits correspondants apparaît être l'utilisation d'un composé siliconé en présence des particules de polymère acrylique dans un kit cosmétique. Cet élément technique commun est toutefois déjà connu dans l'état de la technique, par exemple de EP 1502574: des polymères de silicone et polyméthacrylate de méthyle sont utilisés dans un kit cosmétique (exemple 1, par.[007]).
Par conséquent, il n'existe pas entre les trois kits d'élément technique commun ou correspondant qui pourrait relever d'un seul et même concept inventif commun. La présente demande concerne par conséquent trois inventions différentes au sein de la revendication 47.