(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 910 310**

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

(21) **N° d'enregistrement national :** **06 55751**

(51) Int Cl[8] : ***A 61 K 8/89*** *(2006.01), A 61 K 8/81, A 61 Q 5/10*

(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) :** BRUN GAELLE.

(73) **Titulaire(s) :**

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

(54) COMPOSITION COMPRENANT UN COMPOSE SILICONE ET UN MONOMERE CYANOACRYLATE.

(57) La présente invention a pour objet une composition pour le traitement des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

La présente invention a pour objet une composition pour la coloration des fibres kératiniques comprenant:

- au moins un composé X et au moins un composé Y, l'un au moins des composés X et Y étant un composé silicone, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, de condensation, ou de réticulation en présence de peroxyde lorsqu'ils sont mis en contact l'un avec l'autre;
- au moins un monomère cyanoacrylate.

La composition de l'invention permet d'obtenir des gainages particulièrement rémanents, notamment aux lavages répétés.

FR 2 910 310 - A1

COMPOSITION COMPRENANT UN COMPOSE SILICONE ET UN MONOMERE CYANOACRYLATE

La présente invention a pour objet une composition pour le traitement des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

Les cheveux sont généralement abîmés et fragilisés par l'action des agents atmosphériques extérieurs tels que la lumière et les intempéries, et par des traitements mécaniques ou chimiques tels que le brossage, le peignage, les décolorations, les permanentes et/ou les teintures. Il en résulte que les cheveux sont souvent difficiles à discipliner, en particulier ils sont difficiles à démêler ou à coiffer, et les chevelures, même abondantes, conservent difficilement une coiffure de bon aspect en raison du fait que les cheveux manquent de vigueur, de volume et de nervosité.

Ainsi, pour remédier à cela, il est maintenant usuel d'utiliser des produits de coiffage qui permettent de conditionner les cheveux en leur apportant notamment du corps, de la masse, de la brillance ou du volume. Ces produits de coiffage sont généralement des compositions cosmétiques capillaires comprenant un ou plusieurs polymères qui présentent une affinité pour les cheveux et qui ont le plus souvent pour fonction de former un film à leur surface en vue de modifier leurs propriétés superficielles, notamment pour les conditionner. Par obtenir un tel effet, il est connu en particulier d'utiliser des polysiloxanes, notamment ceux décrits dans les documents FR 2 799 955, FR 2 799 956, FR 2 799 970 et FR 2 799 971.

Un inconvénient lié à l'utilisation de ces compositions capillaires réside dans le fait que les effets cosmétiques conférés par de telles compositions ont tendance à disparaître, notamment dès le premier shampooing.

Afin de remédier à cet inconvénient, il est envisageable d'accroître la rémanence du dépôt de polymères en effectuant directement une polymérisation de certains monomères au niveau des cheveux. Le document US 4 344 763 décrit une composition de fixation des cheveux à partir d'une silicone réactive aminoalkylalcoxysilane et un titanate d'ester. Il est aussi connu d'effectuer des gainages des cheveux à partir d'une composition comprenant un monomère électrophile de type cyanoacrylate, notamment dans les demandes de brevet FR 2 833 489. Une telle composition permet d'obtenir des cheveux parfaitement

gainés et non gras. Cependant, le gainage obtenu ne donne pas une totale satisfaction face aux agents extérieurs tels que le lavage et la transpiration. Par ailleurs le gainage obtenu est sensible aux corps gras tels que le sébum.

Les documents WO01/96450, GB 2 407 496 et EP 465 744 décrivent l'utilisation de silicones réactives particulières pour la réalisation de film sur la peau. Le document WO 01/96450 et GB 2 407 496 décrivent une formulation en une partie qui comprend un polysiloxane ayant des groupes terminaux trialkoxyalkylsilyle un catalyseur, un solvant et éventuellement un alkoxysilane et des charges. Ces compositions permettent d'obtenir par condensation un film sur la peau. Le document EP 465 744 décrit l'utilisation de polysiloxane à groupements aliphatiques insaturés pour réaliser des dispositifs médicaux à usage topique.

Le but de la présente invention est de développer un procédé de traitement des cheveux qui permet d'obtenir une fixation durable des cheveux tout en conservant de bonnes propriétés cosmétiques.

Ainsi, l'invention a pour objet une composition de traitement des fibres kératiniques comprenant au moins un composé X et au moins un composé Y, l'un au moins des composé X et Y étant un composé siliconé, les composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, une réaction de condensation, ou une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, lorsqu'ils sont mis en contact l'un avec l'autre, et au moins un monomère cyanoacrylate.

L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement des cheveux qui consiste à appliquer sur les cheveux au moins un composé X et au moins un composé Y, l'un au moins des composé X et Y étant un composé siliconé, les composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, une réaction de condensation, ou une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde, lorsqu'ils sont mis en contact l'un avec l'autre, et au moins un monomère cyanoacrylate.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de l'association des composés X, Y et de monomères cyanoacrylate tels que décrits ci-dessus pour le traitement des cheveux, notamment pour l'obtention d'un gainage résistant aux shampoings des cheveux.

Un autre objet de l'invention concerne un kit pour le traitement des fibres kératiniques comprenant au moins deux compositions conditionnées séparément, le kit comprenant au moins deux composés X et Y, aptes à réagir ensemble, l'un au moins de ces composés étant siliconé, et au moins un monomère cyanoacrylate.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir in situ un gainage rémanent qui est homogène, lisse et possède une excellente adhésion sur cheveux. Par ailleurs, on a constaté de façon surprenante que les cheveux restaient parfaitement individualisés, pouvaient être coiffés sans problème et que les propriétés de coiffant apportées à la fibre étaient rémanentes aux shampooings.

Composés 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 Y sont siliconés. Les composés X et Y peuvent être aminés ou non aminés. Ils peuvent comprendre des groupes polaires pouvant être choisis parmi les groupes suivants -COOH, $-COO^-$, -COO- , -OH , $-NH_2$, -NH-,-NR-, $-SO_3H$, $-SO_3^-$, $-OCH_2CH_2-$, $-O-CH_2CH_2CH_2-$, $-O-CH_2CH(CH_3)-$, $-NR_3^+$, -SH, $-NO_2$, I, Cl, Br, -CN, $-PO_4^{3-}$, -CONH- , -CONR-, $-CONH_2$, -CSNH-, $-SO_2-$, -SO-, $-SO_2NH-$, -NHCO- , $-NHSO_2-$, -NHCOO-, -OCONH-, -NHCSO- et -OCSNH-, R représantant un groupe alkyle.

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.

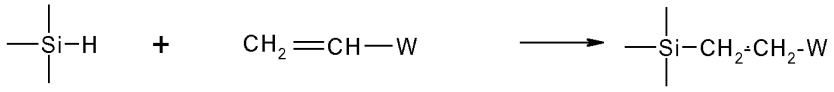
Parmi les composés siliconés cités ci-après, certains peuvent présenter à la fois des propriétés filmogènes et adhésives, selon par exemple leur proportion en silicone ou selon qu'on les utilise en mélange avec un additif particulier. Il est par conséquent possible de moduler les propriétés filmogènes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

(20 ± 5 °C) et pression atmosphérique, avantageusement 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.

1- Composés X et Y susceptibles de réagir par hydrosilylation

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



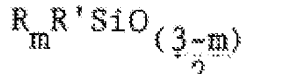
.

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

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.

Selon un mode de réalisation, le composé X est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant au moins deux groupements aliphatiques 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 :



(I)

dans laquelle :

- R représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20, et mieux de 1 à 10 atomes de carbone, comme par exemple un radical alkyle à chaîne courte, comprenant par exemple de 1 à 10 atomes de carbone,

en particulier un radical méthyle ou encore un groupement phényle, de préférence un radical méthyle ;

- m est égal à 1 ou 2 ; et
- R' représente :

● un groupement hydrocarboné aliphatique insaturé comprenant de 2 à 10, de préférence de 2 à 5 atomes de carbone comme par exemple 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 ; on peut citer comme groupement R' les groupements vinyle, allyle et leurs mélanges ; ou

● un groupement hydrocarboné cyclique insaturé comprenant de 5 à 8 atomes de carbone comme par exemple un groupe cyclohexényle.

De préférence R' est un groupement hydrocarboné aliphatique insaturé, de préférence un groupe vinyle.

Selon un mode de réalisation particulier, le polyorganosiloxane comprend également des unités de formule :

$$R_n SiO_{\frac{(4-n)}{2}} \qquad \text{(II)}$$

dans laquelle R est un groupe tel que défini plus haut, et n est égal à 1, 2 ou 3.

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 B par hydrosilylation. On peut citer par exemple les résines de type MQ ou MT portant elle-même des extrémités réactives insaturées $-CH=CH_2$.

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.

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

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

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

Dans les motifs M, D, T définis précédemment, au moins un des groupes méthyle peut être substitué 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.

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

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 organosiloxanes comprenant au moins une unité alkylhydrogènosiloxane de formule suivante :

$$R_pHSiO_{\left(\frac{3-p}{2}\right)} \qquad \text{(III)}$$

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 organosiloxanes à unités alkylhydrogènosiloxanes peuvent comprendre en outre des unités de formule :

$$R_nSiO_{\left(\frac{4-n}{2}\right)} \quad (II)$$

telles que définies plus haut.

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

De préférence, ces composés Y organosiloxanes 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 organosiloxanes Y comprennent des groupes terminaux de formule $(CH_3)_3SiO_{1/2}$.

Avantageusement, les organosiloxanes Y comprennent au moins deux unités alkylhydrogènosiloxane de formule $(H_3C)(H)SiO$ et comprennent éventuellement des unités $(H_3C)_2SiO$.

De tels composés Y organosiloxanes à groupements hydrogénosilane sont 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 portant au moins 2 groupements aliphatiques insaturés réactifs, le composé Y étant choisi parmi les hydrogénosiloxanes cités ci-dessus.

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.

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 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 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]) 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 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

- 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.

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 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 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.

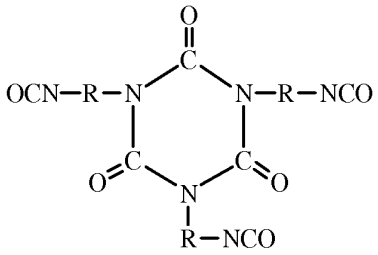
Ces polyesters diffèrent de ceux décrits ci-dessus sous le point a) par le fait que les doubles liaisons éthyléniques ne sont pas situées dans la chaîne principale mais sur des groupes latéraux ou à l'extrémité des chaînes. Ces doubles liaisons éthyléniques sont celles des groupes (méth)acrylate présents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

- 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

- 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).

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 l'acide (méth)acrylique, des groupes hydroxyle terminaux d'homopolymères ou de copolymères d'alkylèneglycols en C_1-C_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.

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 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 :

- 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 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 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,

(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 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 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 C_{1-50}), ledit alkyle étant linéaire, 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.

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.

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

Selon un mode de réalisation, la composition conforme à l'invention peut comprendre en outre un composé réactif additionnel tel 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 silice traitée cyclotetramethyltetravinylsiloxane,
- des composés silazanes tels que l'hexaméthyldisilazane.

1b Catalyseur

La réaction d'hydrosilylation se fait avantageusement en présence d'un catalyseur qui peut être présent dans la composition conforme à l'invention, le catalyseur étant 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 charcoal (charbon), le chlorure de platine, les sels de platine et d'acides chloroplatiniques.

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 tétraméthyldisiloxane.

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

On peut également introduire dans la composition de l'invention des inhibiteurs ou retardateurs de polymérisation, et plus particulièrement des inhibiteurs du catalyseur, ceci afin d'accroître la stabilité de la composition dans le temps ou de retarder la polymérisation. De façon non limitative, on peut citer les polyméthylvinylsiloxanes cycliques, et en particulier le tétravinyl tétraméthyl cyclotétrasiloxane, les alcools acétyléniques, de préférence volatiles, tels que le méthylisobutynol.

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

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 alkylhydrogènosiloxanes 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 le méthylhydrogénosiloxane.

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 les mélanges A et B suivants préparés par Dow Corning :

MELANGE A :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Dimethyl Siloxane, Dimethylvinylsiloxy-terminated	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-terminated	68083-19-2	55-95	Polymère

Silica Silylate	68909-20-6	10-40	Charge
Dimethyl, Methylhydrogen Siloxane, trimethylsiloxy-terminated	68037-59-2	1-10	Polymère

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 des fibres kératiniques, ou l'eau apportée par une source extérieure, par exemple par humidification préalable des fibres kératiniques (par exemple par un brumisateur).

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 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.

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

$R^9_sSiO_{(4-s)/2}$ (IV)

dans laquelle R^9 représente indépendamment un radical choisi parmi les groupes alkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, le phényle, les groupes alkyle fluorés, et s est égal à 0, 1, 2 ou 3. De préférence, R^9 représente indépendamment 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.

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

$(R^9_2SiO_2)_f$ (V)

dans laquelle R^9 est tel que décrit ci-dessus, de préférence R^9 est un radical méthyle, et

f est notamment tel que le polymère présente une viscosité à 25 °C allant de 0,5 à 3000 Pa.s, de préférence allant de 5 à 150 Pa.s et / ou

f est notamment un nombre allant de 2 à 5000, de préférence de 3 à 3000, mieux encore de 5 à 1000.

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

$-ZSiR^1_x(OR)_{3-x}$ (VI)

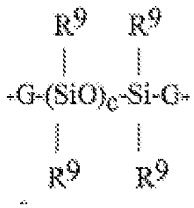
dans laquelle :

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,

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 :



(IX)

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.

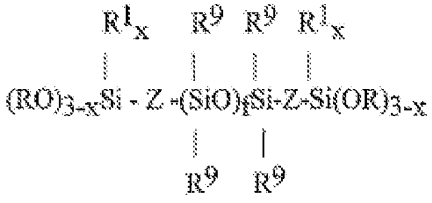
Z et G peuvent être notamment choisis parmi les groupements alkylène tels que l'éthylène, le propylène, le butylène, le pentylène, l'hexylène, les groupements arylène tels que le phénylène.

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

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

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.

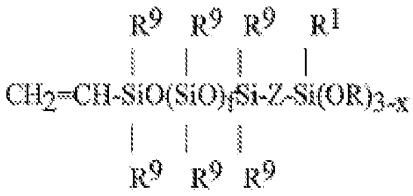
On peut citer à titre de composé X et / ou Y en particulier le polymère de formule :



(VII)

dans laquelle R, R^1, R^9, Z, x et f sont tels que décrits plus haut.

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



(VIII)

dans laquelle R, R^1, R^9, 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 présents en des teneurs telles que les chaînes organosilyle 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.

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 silicone 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 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, perfluoropolyéthers, dendrimères et polymères hyper-ramifiés organiques, et leurs mélanges.

Les polymères organiques de nature vinylique ou (méth)acrylique, 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 vinyltriéthoxysilane, un allyltriméthoxysilanes, etc.

On peut citer par exemple les polymères (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 & 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 alcoysilanes latéraux et / ou terminaux, pourront résulter par exemple de la réaction d'un prépolymère oligomère tel que décrit plus haut avec l'un des co-réactifs silanes suivant porteurs d'au moins un groupe alcoxysilane : aminopropyltriméthoxysilane, aminopropyltriéthoxysilane, aminoéthylaminopropyltriméthoxysilane, glycidoxypropyltriméthoxysilane, glycidoxypropyltriéthoxysilane, époxycyclohéxyléthyltriméthoxysilane, mercaptopropyltriméthoxysilane.

Des exemples de polyéthers et de polyisobutylènes à groupes alcoxysilanes 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 Verniei vol. 73, N° 11 , pages 18-24, 1997 ou dans le document HUANG, Mowo, Pitture e Verniei vol. 5, 2000, pages 61-67, on peut notamment citer les polyuréthanes à groupes alcoxysilanes de OSI-WITCO-GE.

A titre de composés X et / ou Y polyorganosiloxanes, 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.

2a Composés réactifs additionnels

La composition conforme à la présente invention peut comprendre en outre un composé réactif additionnel comprenant au moins deux groupes alcoxysilane ou silanol.

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

2b Catalyseur

La réaction de condensation peut se faire en présence d'un catalyseur à base de métal qui peut être présent dans la composition conforme à l'invention. Le catalyseur utile dans ce type de réaction est de préférence un catalyseur à base de titane.

On peut citer notamment les catalyseurs à base de tétraalcoxytitane de formule :

$$Ti(OR^2)_y(OR^3)_{4-y},$$

dans laquelle R^2 est choisi parmi les radicaux alkyle tertiaires tels que le tert butyle, le tert amyle et le 2,4-diméthyl-3-pentyle ; R^3 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, mieux de 3,4 à 4.

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

2c Diluant

La composition conforme à l'invention peut 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'hexaméthyldisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, les silicones cycliques telles que l'octaméthylcyclotétrasiloxane, la décaméthylclopentasiloxane et leurs mélanges.

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 :

Mélange A' :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Bis-Trimethoxysiloxyethyl Tetramethyldisiloxyethyl Dimethicone (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	Teneurs (%)	Fonction
Disiloxane	107-46-0	80-99	Solvant
Tetra T Butyl Titanate	-	1-20	Catalyseur

Il est d'ailleurs à noter que les composés X et Y identiques sont réunis dans le mélange A'.

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.

Les composés X et Y, identiques ou différents, comprennent dans ce cas au moins deux groupements latéraux $-CH_3$ et / ou au moins deux chaînes latérales portant un groupement $-CH_3$.

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 $-CH_3$ reliés à l'atome de silicium

et / ou au moins deux chaînes latérales portant un groupement -CH_3. 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 gommes) de vinylméthylsiloxane-diméthylsiloxane de poids moléculaires allant de 500 000 à 900 000 et de viscosité supérieure à 2 000 000 cSt.

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.

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. Le système réagira notamment sur les fibres kératiniques.

D'une façon générale, quel que 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) x 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) x 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 0,5 % à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 % à 90 % et mieux de 5 % à 80 %.

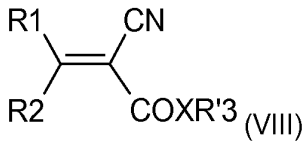
Le composé Y peut représenter de 0,05 % à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,1 % à 90 % et mieux de 0,2 % à 80 %.

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.

Monomères cyanoacrylate

Le ou les monomères cyanoacrylates présents dans la composition de l'invention sont de préférence choisis parmi les monomères de formule (VIII) :



(VIII)

dans laquelle :

- X désigne NH, S ou O,
- R1 et R2 désignent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe peu ou non électro-attracteur (peu ou non inductif-attracteur) tel que :
  - un atome d'hydrogène ;
  - un groupe hydrocarboné saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de préférence de 1 à 20, mieux encore de 1 à 10 atomes de carbone, et contenant éventuellement un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène, de soufre, et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi -OR, -COOR, -COR, -SH, -SR, -OH, et les atomes d'halogène, avec R désignant un groupe hydrocarboné saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de préférence de 1 à 20, mieux encore de 1 à 10 atomes de carbone, et contenant éventuellement un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène, de soufre, et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi –OR', -COOR', -COR', -SH, -SR', -OH, les atomes d'halogène, et un résidu de polymère pouvant être obtenu par polymérisation radicalaire, par polycondensation ou par ouverture de cycle, avec R' désignant un groupe alkyle en C1-C10 ;
  - un résidu polyorganosiloxane modifié ou non ;
  - un groupement polyoxyalkylène ;
- R'3 représentant un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de

préférence de 1 à 20, mieux encore de 1 à 10 atomes de carbone, et contenant éventuellement un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène, de soufre, et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi –OR', -COOR', -COR', -SH, -SR', -OH, les atomes d'halogène, et un résidu de polymère pouvant être obtenu par polymérisation radicalaire, par polycondensation ou par ouverture de cycle, R' désignant un groupe alkyle en C1-C10.

Par groupement électro-attracteur ou inductif-attracteur (-I), on entend tout groupement plus électronégatif que le carbone. On pourra se reporter à l'ouvrage PR Wells Prog. Phys. Org. Chem., Vol 6,111 (1968).

Par groupement peu ou non électro-attracteur, on entend tout groupement dont l'électronégativité est inférieure ou égale à celle du carbone.

Les groupements alcényle ou alcynyle ont de préférence 2 à 20 atomes de carbone, mieux encore de 2 à 10 atomes de carbone.

Comme groupe hydrocarboné saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de préférence de 1 à 20 atomes de carbone, on peut notamment citer les groupes alkyle, alcényle ou alcynyle linéaires ou ramifiés, tels que méthyle, éthyle, n-butyle, tert-butyle, iso-butyle, pentyle, hexyle, octyle, buténYle ou butynyle ; les groupes cycloalkyle ou aromatiques.

Comme groupe hydrocarboné substitué, on peut citer par exemple les groupes hydroxyalkyle ou polyhalogénoalkyle.

A titre d'exemples de polyorganosiloxane non modifié, on peut notamment citer les polyalkylsiloxanes tels que les polydiméthylsiloxanes, les polyarylsiloxanes tels que les polyphénylsiloxanes, les polyarylalkylsiloxanes tels que les polyméthylphénylsiloxanes.

Parmi les polyorganosiloxanes modifiés, on peut notamment citer les polydiméthylsiloxanes à groupements polyoxyalkylène et / ou siloxy et/ou silanol et / ou amine et / ou imine et / ou fluoroalkyle.

Parmi les groupements polyoxyalkylène, on peut notamment citer les groupements polyoxyéthylène et les groupements polyoxypropylène ayant de préférence 1 à 200 motifs oxyalkylénés.

Parmi les groupements mono- ou polyfluoroalkyle, on peut notamment citer des groupements tels que -(CH2)n-(CF2)m-CF3 ou -(CH2)n-(CF2)m-CHF2 avec n = 1 à 20 et m = 1 à 20.

Les substituants R1 et R2 peuvent éventuellement être substitués par un groupement ayant une activité cosmétique. Les activités cosmétiques particulièrement utilisées sont obtenues à partir de groupements à fonctions colorantes, antioxydantes, filtres UV et conditionnantes.

A titre d'exemples de groupement à fonction colorante, on peut notamment citer les groupements azoiques, quinoniques, méthiniques, cyanométhiniques et triarylméthane.

A titre d'exemples de groupement à fonction antioxydante, on peut notamment citer les groupements de type butylhydroxyanisole (BHA), butylhydroxytoluène (BHT) ou vitamine E.

A titre d'exemples de groupement à fonction filtre UV, on peut notamment citer les groupements de types benzophénones, cinnamates, benzoates, benzylidène-camphres et dibenzoylméthanes.

A titre d'exemples de groupement à fonction conditionnante, on peut notamment citer les groupements cationiques et de type esters gras.

De préférence R1 et R2 représentent un atome d'hydrogène,

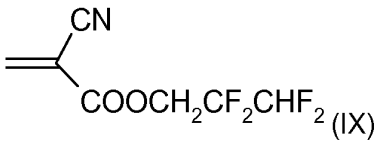
De préférence R'3 est un groupe hydrocarboné saturé comportant de 1 à 10 atomes de carbone.

De préférence, X désigne O.

A titre de composés de formule (VIII), on peut citer les monomères :

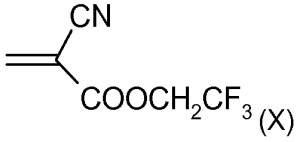
a) appartenant à la famille des 2-cyanoacrylate de polyfluoroalkyle tels que :

- l'ester 2,2,3,3-tétrafluoropropylique de l'acide 2-cyano-2-propénoïque de formule (IX):



(IX)

- ou encore l'ester 2,2,2-trifluoroéthylique de l'acide 2-cyano-2-propénoïque de formule (X) :



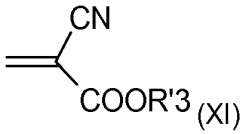
(X)

b) les 2-cyanoacrylate d'alkyle ou d'alcoxyalkyle de formule (VIII) dans laquelle R'3 représente un radical alkyle en C1-C10 ; alcényle en C2-C10 ou alcoxy(C1-C4) alkyle(C1-C10).

On peut citer plus particulièrement le 2-cyanoacrylate d'éthyle, le 2-cyanoacrylate de méthyle, le 2-cyanoacrylate de n-propyle, le 2-cyanoacrylate d'isopropyle, le 2-cyanoacrylate de tert-butyle, le 2-cyanoacrylate de n-butyle, le 2-cyanoacrylate d'iso-butyle, le cyanoacrylate de 3-méthoxybutyle, le cyanoacrylate de n-décyle, le 2-cyanoacrylate d'hexyle, le 2-cyanoacrylate de 2-éthoxyéthyle, le 2-cyanoacrylate de 2-méthoxyéthyle, le 2-cyanoacrylate de 2-octyle, le 2-cyanoacrylate de 2-propoxyéthyle, le 2-cyanoacrylate de n-octyle le 2-cyanoacrylate d'allyle, le 2-cyanoacrylate de méthoxypropyle, et le cyanoacrylate d'iso-amyle.

Dans le cadre de l'invention, on préfère utiliser les monomères b). Selon un mode de réalisation préféré, le ou les monomères cyanoacrylates sont choisis parmi les cyanoacrylates d'alkyle en C6-C10 ou d'alcényle en C2-C10.

Les monomères particulièrement préférés sont les cyanoacrylate d'octyle de formule (XI) et leurs mélanges :



(XI)

dans laquelle : R'3 = -(CH2)7-CH3,
-CH(CH3)-(CH2)5-CH3,
-CH2-CH(C2H5)-(CH2)3-CH3,
-(CH2)5-CH(CH3)-CH3,
-(CH2)4-CH(C2H5)-CH3.

Les monomères utilisés conformément à l'invention peuvent être fixés de façon covalente sur des supports tels que des polymères, des oligomères ou des dendrimères. Le polymère ou l'oligomère peut être linéaire, ramifié, en peigne ou bloc. La répartition des monomères de l'invention sur la structure polymérique, oligomérique ou dendritique peut être statistique, en position terminale ou sous forme de blocs.

Le monomère cyanoacrylate est généralement présent dans la composition entre 0,1% et 80% en poids de la composition, préférentiellement entre 0,2% et 60% en poids de la composition.

La composition de l'invention peut contenir de l'eau ou un ou plusieurs solvants organiques, ou un mélange d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques.

Par solvant organique, on entend une substance organique liquide à la température de 25°C et à pression atmosphérique (760mm de Hg) capable de dissoudre une autre substance sans la modifier chimiquement.

Le ou les solvants organiques utiles dans la présente invention sont distincts des composés X et Y définis précédemment.

Le solvant organique est par exemple choisi parmi les alcools aromatiques tels que l'alcool benzylique ; les alcools gras liquides , notamment en C10-C30; les polyols modifiés ou non tels que le glycérol, le glycol, le propylène glycol, le dipropylène glycol, le butylène glycol, le butyle diglycol ; les silicones volatiles telles que les silicones linéaires à chaîne courte l'héxaméthyldisiloxane, l'octométhyltrisiloxane, les silicones cycliques, tels que l'octaméthyl cyclotetrasiloxane, la décaméthylcyclopentasiloxane, la dodecaméthylcyclohexasiloxane, les polydiméthylsiloxanes modifiées ou non par des fonctions alkyle et/ou amine et/ou imine et/ou fluoroalkyl et/ou carboxylique et/ou betaïne et/ou ammonium quaternaire, les polydiméthylsiloxanes modifiées liquides, les huiles minérales, organiques ou végétales, les alcanes et plus particulièrement les alcanes de C5 à C20 tels que isododécane et Isopar ; les acides gras liquides, les esters gras liquides et plus particulièrement les benzoates ou les salicylates d'alcool gras liquides.

Le solvant organique est de préférence choisi parmi les huiles organiques ; les silicones telles que les silicones volatiles, les gommes ou huiles de silicones aminés ou non et leurs mélanges ; les huiles minérales ; les huiles végétales telles que les huiles d'olive, de ricin, de colza, de coprah, de germe de blé, d'amande douce, d'avocat, de macadamia, d'abricot, de carthame, de noix de bancoulier, de camélina, de tamanu, de citron ou encore des composés organiques tels que des alcanes en C5-C10, l'acétone, la méthyléthylcétone, les esters d'acides en C1-C20 liquides et d'alcools en C1-C8 tels que l'acétate de méthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle et le myristate d'isopropyle, le diméthoxyéthane, le diéthoxyéthane, les alcools gras liquides en C10-C30 tels que l'alcool oléique, les esters d'alcools gras ou d'acide gras tels que les benzoates d'alcool gras en C10-C30 et leurs

mélanges ; l'isononanoate d'isononyle, le malate d'isostéaryle, le tétra-isostéarate de pentaérythrityle, le trimélate de tridécyle ; l'huile de polybutène ; le mélange cyclopentasiloxane (14,7% en poids)/polydiméthylsiloxane dihydroxylé en positions α et γ (85,3% en poids), ou leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, le solvant organique est constitué par une silicone ou un mélange de silicone tels que les polydiméthylsiloxanes liquides et les polydiméthylsiloxanes modifiées liquides, la viscosité de la silicone et/ou du mélange de silicone à 25°C est comprise entre 0.1cst et 1 000 000cst et plus préférentiellement entre 1 cst et 30 000cst.

On citera de préférence les huiles et mélanges d'huiles suivantes :

- le mélange de polydiméthylsiloxane alpha-omega-dihydroxylé/cyclopentadiméthylsiloxane (14,7/85,3) commercialisé par Dow Corning sous le nom de DC 1501 Fluid,

- le mélange de polydiméthylsiloxane alpha-omega-dihydroxylé/ polydiméthylsiloxane commercialisé par Dow Corning sous le nom de DC 1503 Fluid,

- le mélange de diméthicone /cyclopentadiméthylsiloxane commercialisé par Dow Corning sous le nom de DC 1411 Fluid ou celui commercialisé par Bayer sous le nom SF1214 ;

- la cyclopentadiméthylsiloxane commercialisée par Dow Corning sous le nom de DC245 Fluid ;

et les mélanges respectifs de ces huiles.

Ces solvants organiques peuvent servir de diluant pour les réactions de polycondensation.

Le ou les solvants organiques et l'eau lorsqu'elle est présente représente généralement de 0,01 à 99 %, de préférence de 50 à 99 % en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition de l'invention peut contenir, outre le ou les solvants organiques, de l'eau dans des proportions vatriant de 1 à 99 %, de préférence de 1 à 50 % par rapport au poids total de la composition. Cependant, selon un mode de réalisation particulier, la composition de l'invention est anhydre c'est-à-dire contenant moins de 1% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition.

La composition de l'invention peut aussi se présenter sous forme d'une émulsion et/ou être encapsulée. Lorsque la composition est une émulsion, elle est par exemple constituée par une phase dispersée ou continue qui peut être de l'eau, des alcools aliphatiques en C1-C4 ou leurs mélanges et une phase organique insoluble dans l'eau.

La composition de l'invention peut contenir au moins une espèce colorée ou colorante telle que des pigments colorés, des colorants directs hydrophiles ou hydrophobes ou des précurseurs de colorants. Les pigments colorés et les colorants directs peuvent être fluorescents ou non.

Par espèce coloré, on entend dans le cadre de l'invention un composé coloré à l'état sec ou en solution, c'est-à-dire absorbant entre 250 et 750 nm et/ou réémettant par excitation une lumière visible. Par espèce colorante, on entend une espèce non colorée générant un ou plusieurs composés colorés par interaction avec un agent réactif, tel qu'un agent oxydant.

L'espèce colorée présente dans la composition de l'invention peut être notamment un pigment.

Au sens de la présente invention, on entend par pigment toute entité organique et / ou minérale dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 0,01 % à 20 °C, de préférence inférieure à 0,0001 %, et présentant une absorption entre 350 et 750 nm, de préférence une absorption avec un maximum.

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

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

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

Le pigment peut être un pigment minéral. Par pigment minéral, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, le dioxyde de titane, traité ou non traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, les oxydes de fer ou de chrome, le violet

de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Par exemple, les pigments minéraux suivants peuvent être utilisés : Ta_2O_5, Ti_3O_5, Ti_2O_3, TiO, ZrO_2 en mélange avec TiO_2, ZrO_2, Nb_2O_5, CeO_2, ZnS.

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

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

A titre d'exemple on peut aussi citer les pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

- JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (CI 11710) ;
- JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (CI 11680) ;
- ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (CI 71105) ;
- ROUGE COSMENYL R : Pigment RED 4 (CI 12085) ;
- CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (CI 12490) ;
- VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (CI 51319) ;

- BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (CI 74160) ;
- VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (CI 74260) ;
- NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (CI 77266).

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

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

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

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

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

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

Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents, photochromes ou

thermochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres ou les paillettes.

A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica recouvert de titane ou d'oxydes de fer, le mica recouvert de titane et notamment de bleu ferrique ou d'oxyde de chrome, le mica recouvert de titane et d'un pigment organique tel que défini précédemment ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. A titre de pigments nacrés, on peut citer les nacres Cellini commercialisée par Engelhard (Mica-TiO2-laque), Prestige commercialisée par Eckart (Mica-TiO2), Prestige Bronze commercialisée par Eckart (Mica-Fe2O3),Colorona commercialisée par Merck (Mica-TiO2-Fe2O3).

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

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

Les quantum dots sont des nanoparticules semi conductrices luminescentes capables d'émettre, sous excitation lumineuse, un rayonnement présentant une longueur d'onde comprise entre 400 nm et 700 nm. Ces nanoparticules sont connues de la littérature. En particulier, elles peuvent être synthétisées selon les procédés décrits par exemple dans le US 6 225 198 ou US 5 990 479, dans les publications qui y sont citées, ainsi que dans les publications suivantes : Dabboussi B.O. et al "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots : synthesis and characterisation of a size series of highly luminescent nanocristallites" Journal of phisical chemistry B, vol 101, 1997, pp 9463-9475. et Peng, Xiaogang et al, "Epitaxial Growth of highly Luminescent CdSe/CdS

core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility" Journal of the American Chemical Society, vol 119, N°30, pp 7019-7029.

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

Selon un mode de réalisation particulier, les pigments sont des pigments colorés. On entend par pigment coloré des pigments autres que les pigments blancs.

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

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

L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C8 à C20 et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polygycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.

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

L'acide polydihydroxystéarique et les esters de l'acide hydroxy12-stéarique sont de préférence destinés à un milieu hydrocarboné ou fluoré, alors que les mélanges de diméthylsiloxane oxyéthylène/oxypropyléné sont de préférence destinés à un milieu siliconé.

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

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

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

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

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

L'agent organique avec lequel sont traités les pigments peut être déposé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique entre les molécules de l'agent de surface ou création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments.

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

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

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

De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :

- un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;
- un traitement Chitosane comme le traitement de surface CTS commercialisé par LCW ;
- un traitement Triéthoxycaprylylsilane comme le traitement de surface AS commercialisé par LCW ;
- un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;
- un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 commercialisé par LCW ;
- un traitement Diméthicone / Triméthylsiloxysilicate comme le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;
- un traitement Lauroyl Lysine comme le traitement de surface LL commercialisé par LCW ;
- un traitement Lauroyl Lysine Diméthicone comme le traitement de surface LL / SI commercialisé par LCW ;
- un traitement Myristate de Magnésium comme le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;

- un traitement Dimyristate d'Aluminium comme le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;

- un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther comme le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;

- un traitement Isostéaryl Sébacate comme le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;

- un traitement Disodium Stéaroyl Glutamate comme le traitement de surface NAI commercialisé par Miyoshi ;

- un traitement Diméthicone / Disodium Stéaroyl Glutamate comme le traitement de surface SA / NAI commercialisé par Miyoshi ;

- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;

- un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de Perfluoalkyle comme le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;

- un traitement Polyméthylhydrogène siloxane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FS01 commercialisé par Daito ;

- un traitement Lauryl Lysine / Aluminium Tristéarate comme le traitement de surface LL-StAI commercialisé par Daito ;

- un traitement Octyltriéthylsilane comme le traitement de surface OTS commercialisé par Daito ;

- un traitement Octyltriéthylsilane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FOTS commercialisé par Daito ;

- un traitement Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;

- un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;

- un traitement Cellulose Microcrystalline et Carboxyméthyl Cellulose comme le traitement de surface AC commercialisé par Daito ;

- un traitement Cellulose comme le traitement de surface C2 commercialisé par Daito ;

- un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;

- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle / Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito.

La composition conforme à la présente invention peut de plus comprendre un ou plusieurs pigments non traités en surface.

La composition peut aussi contenir des charges qui sont généralement des composés substantiellement non colorés solides à température ambiante et pression atmosphérique, et insoluble dans la composition, même lorsque ces ingrédients sont portés à une température supérieure de la température ambiante.

Les charges peuvent être minérales ou organiques. Les charges peuvent être des particules de toute forme, notamment plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit leur forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorhombique). De plus ces particules peuvent être pleines, creuses ou poreuses, enrobées ou non.

A titre d'exemple, ces charges peuvent utiliser du talc; du mica naturel ou synthétique, du kaolin, du carbonate de calcium colloïdal qui peut être traité ou non par de l'acide stéarique ou du stéarate, du carbonate et de l'hydro-carbonate de magnésium ; de l'hydroxyapatite, de la silice telle que les silices pyrogénées les silices précipitées, les silices traitées pour les rendre hydrophobes, du quartz moulu, de l'alumine, de l'hydroxyde d'aluminium, de la terre de diatomée,. Les silices synthétiques dont la surface est modifiée par des composés siliconés pour les rendre hydrophobe en surface sont particulièrement préférées. Ces charges se différentient les unes des autres par leurs propriétés de surface, les composés du silicone utilisés pour traiter la silice, et la façon dont le traitement en surface est réalisé. De telles charges permettent de réduire la viscosité de la formulation obtenue à partir des composés X et / ou Y. Par ailleurs, des charges renforçantes à base de résine peuvent aussi être utilisées. On préfère à titre de charge la silice, le carbonate de calcium, les charges à base de résine. A titre d'exemple, on peut citer les charges traitées Cab-O-Sil@TS-530, Aerosil@R8200 et Wacker HDX H2000.

Ces charges minérales peuvent se présenter sous la forme de particules sphériques avec par exemple les microsphères de silice creuses telles que les 'SILICA BEADS SB 700/HA®' ou 'SILICA BEADS SB 700®' de la société MAPRECOS, les 'SUNSPHERES H-33®' et les 'SUNSPHERES H-51®' de la société ASAHI GLASS.

Avantageusement, la ou les charges présentent une taille primaire moyenne en nombre comprise entre 0,1 et 30 µm, de préférence comprise entre 0,2 et 20 µm, et encore plus préférentiellement comprise entre 0,5 et 15 µm. Au sens de la présente invention, on entend par « taille primaire de particule », la dimension maximale qu'il est possible de mesurer entre deux points diamétralement opposés d'une particule individuelle. La taille des particules organiques peut être déterminée par microscopie électronique à transmission ou à partir de la mesure de la surface spécifique par la méthode BET ou à partir d'une granulométrie laser.

De préférence les charges inorganiques utilisées selon l'invention sont la silice, le talc, le nitrure de bore, de préférence la silice traitée ou non traitée.

Parmi les charges utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut notamment citer des charges organiques. Par charge organique, on entend une particule polymérique qui peut être issue de la polymérisation d'un ou de plusieurs monomères. Les polymères constituant ces particules organiques peuvent être réticulés ou non. Les monomères utilisés peuvent être en particulier des esters d'acide méthacrylique ou acrylique, tels que l'acrylate et méthacrylate de méthyle, le chlorure de vinylidène, l'acrylonitrile, le styrène et ses dérivés.

Avantageusement, la ou les charges organiques présentent une taille primaire moyenne en nombre comprise entre 1 et 30 µm, de préférence comprise entre 1 et 20 µm, et encore plus préférentiellement comprise entre 1 et 15 µm.

La ou les charges organiques utilisées dans la composition cosmétique selon l'invention peuvent être choisies parmi les poudres de polyamide, les poudres de polymères acryliques, notamment de polyméthacrylate de méthyle, les poudres de copolymères acryliques, notamment de polyméthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, de polyméthacrylate d'allyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, de copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle, de polyacrylate/alkylacrylate, les poudres de polystyrène, les poudres de polyéthylène, notamment de polyéthylène/acide acrylique, les microbilles de résine de silicone.

A titre représentatif et non limitatif, on peut particulièrement citer en tant que charges organiques selon l'invention :

- les poudres de polyamides (Nylon ®), par exemples celles commercialisées sous les dénominations « ORGASOL ® 4000 » et « ORGASOL ® 2002 UD NAT COS 204 » par la société ATOCHEM,

- les poudres de polymères acryliques, notamment de polyméthacrylate de méthyle, comme par exemples celles commercialisées sous la dénomination « COVABEAD ® LH85 » « COVABEAD ® PMMA »par la société WACKHERR ou celles commercialisées sous la dénomination « MICROPEARL ® MHB » commercialisée par la société MATSUMOTO,

- les poudres de copolymères acryliques, notamment de polyméthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, comme celles commercialisées sous la dénomination de « DOW CORNING 5640 MICROSPONGE ® SKIN OIL ADSORBER » par la société DOW CORNING, ou celles commercialisés sous la dénomination « GANZPEARL ® GMP-0820 » par la société GANZ CHEMICAL, de polyméthacrylate d'allyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, comme celles commercialisées sous la dénomination « POLYPORE ® L200 » ou « POLYPORE ® E200 » commercialisés par la société AMCOL, de copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol / méthacrylate de lauryle, comme celles commercialisées par « POLYTRAP ® 6603 » par la société DOW CORNING, de polyacrylate/éthylhexylacrylate comme celles commercialisées sous la dénomination « TECHPOLYMER ® ACX 806C » par la société SEKISUI,

- les poudres de polystyrène / dinvinylbenzène comme celles commercialisées sous la dénomination « TECHPOLYMER ® SBX8 » par la société SEKISUI,

- les poudres de polyéthylène, notamment de polyéthylène/acide acrylique commercialisées sous la dénomination « FLOBEADS ® » par la société SUMITOMO,

- les microbilles de résine de silicone, comme celles commercialisées sous les dénominations « TOSPEARL ® » par la société TOSHIBA SILICONE, en particulier les « TOSPEARL ® 240A » et « TOSPEARL ® 120A ».

- les microsphères de polymères acryliques telles que celles en copolymère d'acrylate réticulé 'POLYTRAP 6603 ADSORBER®' de la société RP SCHERRER

- les poudres de polyuréthane telle que la poudre de copolymère de diisocyanate d'hexaméthylène et de triméthylol hexyl lactone vendue sous la dénomination « PLASTIC POWDER D-400® » par la société Toshiki

- les microcapsules de polymères ou de copolymères d'acrylate ou de méthacrylate de méthyle, ou encore de copolymères de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile, comme l' « EXPANCEL® » de la société EXPANCEL

- les poudres d'organopolysiloxane réticulés élastomères telles que celles vendues sous la dénomination « TREFIL POWDER E-506C » par la société DOW CORNING

- les poudres polyfluorées notamment de polytétrafluoroéthylène, par exemple celle commercialisée sous la dénomination "MP 1400" par la Société DUPONT DE NEMOURS,

Les charges peuvent être présents dans la composition en quantité comprise entre 0,001 et 20 % en poids environ du poids total de la composition, notamment entre 0,1 et 10 %.

Elles peuvent aussi enrober comme décrit précédemment pour les pigments.

La composition conforme à l'invention peut également contenir outre les composés X et Y, au moins un agent utilisé habituellement en cosmétique choisi, par exemple, parmi des agents réducteurs, des corps gras, des plastifiants, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des argiles, des filtres UV, des colloïdes minéraux, des peptisants, des parfums, des conservateurs, des tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères, des polymères fixants ou non, des protéines, des vitamines, des colorants directs autres que les colorants hydrophobes de l'invention, des colorants d'oxydation, des agents opacifiants, des propulseurs, et des épaississants minéraux ou organiques tels que le benzylidène-sorbitol et les N-acylaminoacides, les cires oxyéthylénées ou non, les paraffines, les acides gras solides en C_{10}-C_{30} tels que l'acide stéarique, l'acide laurique, les amides gras ou d'acides gras solides.

Les compositions peuvent se présenter sous différentes formes galéniques tels qu'une lotion, une mousse aérosol, un après shampooing ou un shampooing, un gel, une cire. Les compositions peuvent être contenues

dans un flacon pompe, un spray aérosol. Les compositions de l'invention après application sur la chevelure peuvent être rincées ou non.

Lorsque la composition est contenue dans un aérosol, elle peut contenir un propulseur. Le propulseur est constitué par les gaz comprimés ou liquéfiés usuellement employés pour la préparation de compositions aérosols. On emploiera de manière préférentielle l'air, le gaz carbonique, l'azote comprimé ou encore un gaz soluble tel que le diméthyléther, les hydrocarbures halogénés (fluorés en particuliers) ou non (butane, propane, isobutane) et leurs mélanges. On pourra le cas échéant utiliser des aérosols à poche(s) contenant une ou plusieurs poches.

Le procédé selon l'invention consiste à appliquer sur les fibres kératiniques :

- au moins un composé X et au moins un composé Y, l'un au moins des composés X et Y étant un composé siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, de condensation ou, de réticulation en présence de peroxyde lorsqu'ils sont mis en contact l'un avec l'autre ; et
- au moins un monomère cyanoacrylate ; et éventuellement
- un solvant organique,

le ou les composés X, le ou les composés Y, le ou les monomères cyanoacrylates étant tels que définis précédemment.

Le ou les composés X, le ou les composés Y, le ou les monomères cyanoacrylates peuvent être appliqués sur les fibres kératiniques à partir de plusieurs compositions contenant le ou les composés X, le ou les composés Y, le ou les monomères cyanoacrylates, seuls ou en mélange, ou à partir d'une seule composition contenant le ou les composés X, le ou les composés Y, le ou les monomères cyanoacrylates.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on applique sur les fibres kératiniques une composition (A) comprenant le ou les composés X, le ou les composés Y, le ou les monomères cyanoacrylates.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, on applique sur les fibres kératiniques une composition (B) comprenant le ou les monomères cyanoacrylates, et une composition (C) comprenant le ou les

composés X et le ou les composés Y, l'ordre d'application des compositions (B) et (C) étant indifférent.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, on applique sur les fibres kératiniques une composition (B) comprenant le ou les monomères cyanoacrylates, une composition (D) comprenant le ou les composés X et une composition (E) comprenant le ou les composés Y, l'ordre d'application des compositions (B), (D) et (E) étant indifférent.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, on applique sur les fibres kératiniques une composition (F) comprenant le ou les composés X et le ou les monomères cyanoacrylates et une composition (E) comprenant le ou les composés Y, l'ordre d'application des compositions (F) et (E) étant indifférent.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, on applique sur les fibres kératiniques une composition (D) comprenant le ou les composés X et une composition (G) comprenant le ou les composés Y et le ou les monomères cyanoacrylates, l'ordre d'application des compositions (D) et (G) étant indifférent.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition comprenant le ou les monomères cyanoacrylates est appliquée avant la ou les compositions comprenant le ou les composés X et / ou le ou les composés Y.

Lorsque les composés X et Y sont susceptibles de réagir ensemble par une réaction de réticulation, on applique sur les fibres kératiniques au moins un peroxyde tel que défini précédemment.

Le ou les peroxydes peuvent être présents dans l'une ou l'autre ou dans plusieurs des compositions appliquées sur les fibres kératiniques décrites précédemment ou dans une composition supplémentaire, auquel cas l'ordre d'application des différentes compositions sur les fibres kératiniques est indifférent.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on applique sur les fibres kératiniques au moins un catalyseur tel que défini précédemment pour activer la réaction entre le ou les composés X et le ou les composés Y.

Par exemple, le ou les catalyseurs peuvent être présents dans l'une ou l'autre ou dans plusieurs des compositions appliquées sur les fibres kératiniques ou dans une composition supplémentaire, auquel cas l'ordre

d'application des différentes compositions sur les fibres kératiniques est indifférent.

Selon une variante de l'invention, au moins un solvant organique tel que défini précédemment est présent dans au moins une des compositions de l'invention.

Les catalyseurs qui sont avantageusement choisis sont ceux qui sont décrits ci-dessus.

Lorsque l'on applique sur les fibres kératiniques au moins un catalyseur et / ou au moins un peroxyde, le ou les composés X, le ou les composés Y, le ou les catalyseurs et/ou le ou les peroxydes ne sont pas stockés simultanément dans la même composition. Ils peuvent par contre être mélangés au moment de l'emploi.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, on applique sur les fibres kératiniques au moins un composé réactif additionnel tel que défini précédemment.

Par exemple, le ou les composés réactifs additionnels peuvent être présents dans l'une ou l'autre ou dans plusieurs des compositions appliquées sur les fibres kératiniques ou dans une composition supplémentaire, auquel cas l'ordre d'application des différentes compositions sur les fibres kératiniques est indifférent.

Les différentes compositions mises en œuvre dans le procédé conforme à l'invention peuvent être appliquées sur des cheveux secs ou humides.

Un séchage intermédiaire et/ou un rinçage peut être réalisé entre chaque application.

Chaque composition utile dans le procédé conforme à l'invention peut contenir en outre un ou plusieurs additifs cosmétiques conventionnels tels que définis précédemment.

Chaque composition utile dans le procédé conforme à l'invention comprend un milieu cosmétiquement acceptable, véhiculant le ou les composés X et / ou le ou les composés Y, et choisi de telle sorte que les composés X et Y soient aptes à réagir l'un avec l'autre par réaction d'hydrosilylation, de condensation ou, de réticulation en présence de peroxyde après l'application de la composition cosmétique sur les cheveux.

Le dépôt ainsi formé présente l'avantage d'avoir une faible solubilité attendue. En outre, il possède une bonne affinité pour la surface des fibres kératiniques, ce qui garantit une meilleure rémanence de l'ensemble du dépôt.

Lorsque les composés X et Y sont appliqués séparément, le dépôt en couches obtenu peut aussi être avantageux pour conserver les propriétés cosmétiques ou optiques du composé qui constitue la partie supérieure du dépôt.

Selon les mêmes procédés, il est possible de réaliser des superpositions multiples de couches de composés X et Y pour atteindre le type de dépôt souhaité (en termes de nature chimique, résistance mécanique, épaisseur, aspect, toucher…).

La présente invention a aussi pour objet un kit pour le traitement des fibres kératiniques comprenant au moins deux compositions conditionnées séparément, le kit comprenant :

- au moins un composé X et au moins un composé Y, l'un au moins des composés X et Y étant un composé siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, de condensation ou de réticulation en présence de peroxyde lorsqu'ils sont mis en contact l'un avec l'autre ;
- au moins un monomère cyanoacrylate ;

le ou les composés X, le ou les composés Y, le ou les monomères cyanoacrylates étant tels que définis précédemment.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, un premier compartiment contient la composition (B) telle que définie précédemment et un deuxième compartiment contient la composition (C) telle que définie précédemment.

Selon un autre mode de réalisation particulier, un premier compartiment contient la composition (B) telle que définie précédemment, un deuxième compartiment contient la composition (D) telle que définie précédemment et un troisième compartiment contient la composition (E) telle que définie précédemment.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, un premier compartiment contient la composition (F) telle que définie précédemment et un deuxième compartiment contient la composition (E) telle que définie précédemment.

Selon un autre mode de réalisation particulier, un premier compartiment contient la composition (D) telle que définie précédemment et un deuxième compartiment contient la composition (G) telle que définie précédemment.

Lorsque les composés X et Y sont susceptibles de réagir ensemble par une réaction de réticulation, l'ensemble des compositions comprend de plus au moins un peroxyde tel que défini précédemment.

Par exemple, l'une ou l'autre ou plusieurs des compositions contenues dans le kit peut de plus comprendre au moins un peroxyde.

Le kit peut aussi contenir une composition supplémentaire comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un peroxyde.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'ensemble des compositions comprend de plus au moins un catalyseur tel que défini précédemment, c'est-à-dire que l'une ou l'autre ou plusieurs des compositions contenues dans le kit peut de plus comprendre au moins un catalyseur ou que le kit comprend une composition supplémentaire contenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un catalyseur.

Lorsque l'ensemble des compositions comprend au moins un catalyseur et / ou au moins un peroxyde, le ou les composés X, le ou les composés Y, le ou les catalyseurs et / ou le ou les peroxydes ne sont pas stockés simultanément dans la même composition. Ils peuvent par contre être mélangés au moment de l'emploi.

La présente invention a également pour objet l'utilisation pour le traitement des fibres kératiniques de :

- au moins un composé X et au moins un composé Y, l'un au moins des composés X et Y étant un composé siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, de condensation, ou de réticulation en présence de peroxyde lorsqu'ils sont mis en contact l'un avec l'autre ;
- au moins un monomère cyanoacrylate ; et éventuellement,
- au moins un solvant organique,

le ou les composés X, le ou les composés Y, le ou les monomères cyanoacrylates étant tels que définis précédemment.

En particulier, la présente invention a pour objet l'utilisation pour le gainage rémanent des fibres kératiniques de :

- au moins un composé X et au moins un composé Y, l'un au moins des composés X et Y étant un composé siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, de condensation, ou de réticulation en présence de peroxyde lorsqu'ils sont mis en contact l'un avec l'autre ;
- au moins un monomère cyanoacrylate ; et éventuellement
-au moins un solvant organique,

le ou les composés X, le ou les composés Y, le ou les monomères cyanoacrylates étant tels que définis précédemment.

Les exemples non limitatifs suivants permettent d'illustrer l'invention sans en limiter sa portée.

EXEMPLES

Exemple 1

Les compositions 1 et 2 telles que définies ci-dessous sont préparées. Dans ces exemples de composition, des mélanges A' et B' suivants préparés par la société Dow Corning :

Mélange A' :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Bis-Trimethoxysiloxyethyl Tetramethyldisiloxyethyl Dimethicone (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	Teneurs (%)	Fonction
Disiloxane	107-46-0	80-99	Solvant

Tetra T Butyl Titanate	-	1-20	Catalyseur

Il est d'ailleurs à noter que les composés X et Y identiques sont réunis dans le mélange A'.

Composition 1

	% en poids
Cyclopentadiméthylsiloxane commercialisé par Dow Corning sous le nom de DC245 Fluid	73.34
Mélange A'	15.15
Methylheptylcyanoacrylate de Chemence	10

Composition 2

	% en poids
Mélange B'	1.51

On mélange de façon extemporanée les deux compositions ci-dessus pour obtenir 100g d'un mélange. 0.2g de ce mélange est appliqué sur une mèche de 1g de cheveux gris naturels à 90 % de cheveux blancs propres et humides. Après une heure de pose, la mèche est séchée au sèche-cheveux pendant 2 minutes. On obtient une mèche avec un toucher corporisé et rémanent au shampooing.

Exemple 2

Les compositions 3 et 4 telles que définies ci-dessous sont préparées. Dans ces exemples de composition, on utilise 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-terminated	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-terminated	68083-19-2	55-95	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	10-40	Charge
Dimethyl, Methylhydrogen Siloxane, trimethylsiloxy-terminated	68037-59-2	1-10	Polymère

Composition 3

	% en poids
Cyclopentadiméthylsiloxane commercialisé par Dow Corning sous le nom de DC245 Fluid	70
Mélange A	10
Methylheptylcyanoacrylate de Chemence	20

Composition 4

	% en poids
Cyclopentadiméthylsiloxane commercialisé par Dow Corning sous le nom de DC245 Fluid	90

50

Mélange B	10

On mélange de façon extemporanée les deux compositions ci-dessus en proportion 50/50. 0.2g de ce mélange est appliqué sur une mèche de 1g de cheveux gris naturels à 90 % de cheveux blancs propres et humides. Après une heure de pose, la mèche est séchée au sèche-cheveux pendant 2 minutes. On obtient une mèche avec un toucher corporisé et rémanent au shampooing.

REVENDICATIONS

1. Composition pour le traitement des fibres kératiniques comprenant :

- au moins un composé X et au moins un composé Y, l'un au moins des composés X et Y étant un composé siliconé, lesdits composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par une réaction d'hydrosilylation, de condensation, ou de réticulation en présence de peroxyde, lorsqu'ils sont mis en contact l'un avec l'autre ; et

- au moins un monomère cyanoacrylate.

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle les composés X et Y sont susceptibles de réagir ensemble par hydrosilylation.

3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle le composé X est choisi parmi les composés siliconés comprenant au moins deux groupements aliphatiques insaturés.

4. Composition selon la revendication 2 ou 3 dans laquelle le composé X est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant au moins deux groupements aliphatiques insaturés.

5. Composition selon l'une des revendications 2 à 4 dans laquelle le composé X est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant des unités siloxanes de formule :

$$R_m R'SiO_{\frac{(3-m)}{2}} \qquad (I)$$

dans laquelle :

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

6. Composition selon la revendication 5 dans laquelle 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.

7. Composition selon la revendication 5 ou 6 dans laquelle les polyorganosiloxanes comprennent en outre des unités de formule :

$$R_nSiO_{\frac{(4-n)}{2}} \qquad (II)$$

dans laquelle R est un groupe tel que défini dans la revendication 5, est n est égal à 1, 2 ou 3.

8. Composition selon la revendication 2 dans laquelle le composé X est choisi parmi les oligomères ou polymères organiques ou parmi les polymères ou oligomères hybrides organique / silicone, lesdits oligomères ou polymères portant au moins 2 groupements aliphatiques insaturés réactifs, le composé Y étant choisi parmi les hydrogénosiloxanes tels que définis précédemment.

9. Composition selon la revendication 8 dans laquelle le composé X est choisi parmi les polymères ou oligomères vinyliques, (méth)acryliques, les polyesters, les polyuréthanes et/ou les polyurées, les polyéthers, les perfluoropolyéthers, les polyoléfines, les dendrimères ou les polymères hyper-ramifiés organiques, lesdits polymères portant au moins 2 groupements aliphatiques insaturés réactifs et leurs mélanges.

10. Composition selon l'une des revendications 2 à 9 dans laquelle le composé Y est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant au moins deux groupes Si-H libres.

11. Composition selon l'une des revendications 2 à 10 dans laquelle le composé Y est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant des unités alkylhydrogènosiloxanes de formule suivante :

$$R_pHSiO_{\frac{(3-p)}{2}} \qquad (III)$$

dans laquelle :

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

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle les radicaux R représentent un groupement méthyle.

13. Composition selon l'une des revendications 2 à 12 dans laquelle les polyorganosiloxanes Y comprennent des groupes terminaux de formule $CH_3SiO_{1/2}$.

14. Composition selon l'une des revendications 2 à 13 comprenant au moins un catalyseur à base de platine ou d'étain.

15. Composition selon la revendication 14 dans laquelle le ou les catalyseurs représentent de 0,0001 % à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

16. Composition selon la revendication 1 dans laquelle les composés X et Y sont susceptibles de réagir par condensation.

17. Composition selon la revendication 16 dans laquelle les composés X et Y, identiques ou différents, sont 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.

18. Composition selon la revendication 16 ou 17 dans laquelle les composés X et Y, identiques ou différents, sont choisis parmi les polyorganosiloxanes comprenant au moins deux groupes alcoxysilane.

19. Composition selon la revendication 17 ou 18 dans laquelle les polyorganosiloxanes comprennent de façon majoritaire des unités de formule :

$$R^9_sSiO_{(4-s)/2} \quad \text{(IV)}$$

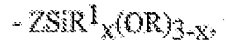
dans laquelle les R^9 représentent indépendamment un radical choisi parmi les groupes alkyles comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, le phenyle, les groupes alkyl fluorés, et s est égal à 0, 1, 2 ou 3.

20. Composition selon la revendication 19 dans laquelle les polyorganosiloxanes comprennent des unités de formule :

$$(R^9_3SiO_2)_f \quad \text{(V)}$$

dans laquelle R^9 est tel que défini dans la revendication 18, et f est tel que le polymère présente une viscosité à 25 °C allant de 0,5 à 3000 Pa.s et f est un nombre allant de 2 à 5000.

21. Composition selon l'une des revendications 17 à 20 dans laquelle les polyorganosiloxanes comprennent au moins 2 groupes trialcoxysilane terminaux par molécule de polymère, lesdits groupes ayant la formule suivante :



(VI)

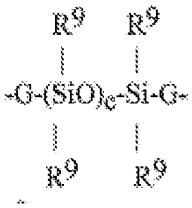
dans laquelle :

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 ;

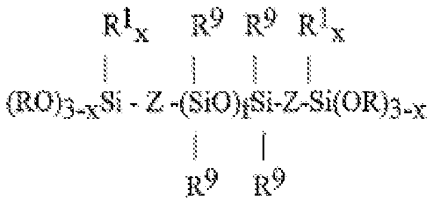
x est égal à 0 ou 1, de préférence x est égal à 0 ; et

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 :



R^9 étant tel que défini dans la revendication 22, 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.

22. Composition selon l'une des revendications 21 à 24 dans laquelle les polyorganosiloxanes sont choisis parmi les polymères de formule :



(VII)

dans laquelle R, R^1, R^9, Z, x et f sont tels que définis dans la revendication 23.

23. Composition selon l'une des revendications 17 à 22 comprenant au moins un catalyseur à base de titane.

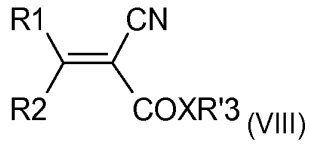
24. Composition selon la revendication 23 dans laquelle le ou les catalyseurs sont présents en une teneur allant de 0,0001 % à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25. Composition selon la revendication 1 dans laquelle les composés X et Y sont susceptibles de réagir par réticulation en présence de peroxyde.

26. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le composé X présente une masse moléculaire en poids (Mw) allant de 200 à 1 000 000.

27. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le composé Y présente une masse moléculaire en poids (Mw) allant de 200 à 1 000 000.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les monomères cyanoacrylate sont représentés par la formule (VIII) :



(VIII)

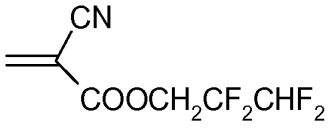
dans laquelle :

- X désigne un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NH ;
- R1 et R2 désignent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe peu ou non électro-attracteur ;
- R'3 désigne un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné saturé ou non, linéaire, ramifié ou cyclique, comportant de préférence de 1 à 20, et contenant éventuellement un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène, de soufre, et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi –OR', –COOR', -COR', -SH, -SR', -OH, les atomes d'halogène et un résidu de polymère pouvant être obtenu par polymérisation radicalaire ou par polycondensation ou par ouverture de cycle, R' désignant un groupe alkyle en C_1-C_{10} ;

29. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les monomères cyanoacrylate appartient à la famille :

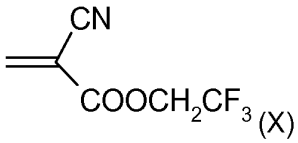
i) soit des 2-cyanoacrylates de polyfluoroalkyle en C_1-C_{20} tels que :

- l'ester du 2,2,3,3-tétrafluoropropylique de l'acide 2-cyano-2-propénoïque de formule (IX) :



(IX)

- ou de l'ester 2,2,2-trifluoroéthylique de l'acide 2-cyano-2-propénoïque de formule (X) :

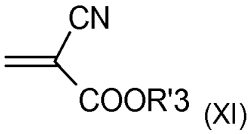


(X)

ii) les 2-cyanoacrylate d'alkyle ou d'alcoxyalkyle de formule (VIII) dans laquelle R'3 représente un radical alkyle en C_1-C_{10} ; alcényle en C_2-C_{10} ou alcoxy(C_1-C_4) alkyle(C_1-C_{10}).

30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le ou les monomères cyanoacrylate de formule (VIII) est tel que R1 et R2 représentent un atome d'hydrogène, X représente un atome d'oxygène et R'3 représente un groupement alkyle en C_1-C_{10} linéaire ou ramifié.

31. Composition selon la revendication précédente caractérisée en ce que le monomère cyanoacrylate est de formule (XI) ou ses mélanges:



(XI)

dans laquelle : R'3 = $-(CH_2)_7-CH_3$,
$-CH(CH_3)-(CH_2)_5-CH_3$,
$-CH_2-CH(C_2H_5)-(CH_2)_3-CH_3$,
$-(CH_2)_5-CH(CH_3)-CH_3$,
$-(CH_2)_4-CH(C_2H_5)-CH_3$.

32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant une charge.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un ou plusieurs pigments.

34. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant un solvant organique, de préférence siliconé.

35. Procédé de traitement des fibres kératiniques caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 34.

36. Dispositif à plusieurs compartiments contenant au moins deux compositions telles que l'ensemble des compositions comprend :

- au moins un composé X et au moins un composé Y tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 27 ;
- au moins un monomères cyanoacrylates tel que défini à la revendication 1 et 28 à 31, et éventuellement
- au moins un solvant organique.

37. Utilisation pour la coloration des fibres kératiniques de :

- au moins un composé X et au moins un composé Y tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 27 ;
- au moins un monomère cyanoacrylate tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 et 28 à 31, et éventuellement
- au moins un solvant organique.

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

2910310

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement national

FA 690324
FR 0655751

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	US 5 021 477 A (GARBE JAMES E [US] ET AL) 4 juin 1991 (1991-06-04) * revendication 1; exemple 10 *	1-15, 26-37	A61K8/89 A61Q5/12
Y	FR 2 833 489 A1 (OREAL [FR]) 20 juin 2003 (2003-06-20) * page 1, ligne 27 - page 2, ligne 6; revendications; exemples *	1-15, 26-37	
Y	EP 1 647 263 A (OREAL [FR]) 19 avril 2006 (2006-04-19) * alinéas [0007] - [0009]; revendications; exemples *	1-15, 26-37	
A	WO 2006/028612 A (DOW CORNING [US]; MURPHY KEVIN PATRICK [US]; SCHALAU GERALD KENNETH II) 16 mars 2006 (2006-03-16) * alinéas [0008], [0012], [0013], [0074], [0075] *	1-15, 26-37	
Y	WO 2004/084847 A (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; LEVER HINDUSTAN LTD [IN]; IVANOVA) 7 octobre 2004 (2004-10-07) * page 2, ligne 1 - ligne 31 * * page 5, ligne 11 - ligne 19 *	1-15, 26-37	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) A61K A61Q
A	EP 0 958 804 A (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 24 novembre 1999 (1999-11-24) * revendications; exemples *	1-15, 26-37	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
30 juillet 2007	KRATTINGER, B

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

.....

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C35)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0655751 FA 690324

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 30-07-2007
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
US 5021477	A	04-06-1991	AUCUN		
FR 2833489	A1	20-06-2003	AU	2002366749 A1	09-07-2003
			BR	0215128 A	03-11-2004
			EP	1455738 A2	15-09-2004
			WO	03053380 A2	03-07-2003
			JP	2005513087 T	12-05-2005
			MX	PA04005821 A	10-09-2004
			US	2003175229 A1	18-09-2003
EP 1647263	A	19-04-2006	AUCUN		
WO 2006028612	A	16-03-2006	EP	1793811 A1	13-06-2007
			KR	20070049653 A	11-05-2007
WO 2004084847	A	07-10-2004	JP	2006521303 T	21-09-2006
			US	2006280693 A1	14-12-2006
EP 0958804	A	24-11-1999	AUCUN		

EPO FORM P0465

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande
FA 690324
FR 0655751

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 (partie), 2-15, 26-37 (partie)

Compositions dont les ingrédients sont susceptibles de réagir par hydrosilylation
---

2. revendications: (partie), 16-24, 26-37 (partie)

Compositions dont les ingrédients sont susceptibles de réagir par condensation
---

3. revendications: (partie), 25, 26-37 (partie)

Compositions dont les ingrédients sont susceptibles de réagir par 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.

La présente demande ne satisfait pas au critère d'unité d'invention pour les raisons suivantes:

La revendication indépendante 1 se rapporte à une composition pour le traitement des fibres kératiniques comprenant (A) au moins un composé X et au moins un composé Y, les composés X et Y étant susceptibles de réagir ensemble par (1) hydrosilylation, (2) condensation, ou (3) réticulation en présence d'un peroxyde; au moins un des composés X ou Y étant siliconé, (B) et au moins un monomère cyanoacrylate.

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.
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).

Trois compositions différentes sont donc revendiquées dans la revendication 1:
-composition (1) comprenant X(1) et Y(1), au moins l'un étant siliconé et au moins un monomère cyanoacrylate.
-composition (2) comprenant X(2) et Y(2), au moins l'un étant siliconé et au moins un monomère cyanoacrylate.

EPO FORM P0418

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande
FA 690324
FR 0655751

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 :

composition (3) comprenant X(3) et Y(3), au moins l'un étant siliconé et au moins un monomère cyanoacrylate.

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

Des compositions à base de dérivé X, Y susceptible de réagir ensemble par condensation ou réticulation et de cyanoacrylate sont connues de US-A-5 021 477 (exemple 19),

L'utilisation de silicones réactives sous forme de composés X et Y susceptibles de réagir par hydrosilylation sur les cheveux pour les fixer de manière durable est connue de W0 2004 084847 (page 2, lignes 1-31 et page 5, ligne 11-19). L'utilisation de cyanoacrylate pour fixer et coiffer les cheveux de manière durable est connue de FR-A- 2 833 489 et EP-A-1 647 263.

Ainsi les trois compositions de la revendication 1 apportent une solution au même problème, à savoir la mise à disposition de composition fixatrice des cheveux alternative à base de silicone réactive.

Par conséquent, il n'existe pas entre les trois compositions d'élément technique commun qui pourrait relever d'un seul et même concept inventif commun. La présente demande concerne par conséquent trois inventions différentes.

Seule la première invention a fait l'objet d'une recherche.

EPO FORM P0418