

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PROCÉDE COSMETIQUE DE MAQUILLAGE DES YEUX.

②② Date de dépôt : 09.01.13.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 11.07.14 Bulletin 14/28.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 25.05.18 Bulletin 18/21.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : SAMAIN HENRI, BARBA CLAUDIA et
RAINEAU OLIVIER.

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

⑦④ Mandataire(s) : *CABINET NONY*.

FR 3 000 672 - B1



La présente invention a pour objet un procédé de maquillage des yeux, en particulier des cils et des paupières.

Par « maquillage des yeux », on entend plus particulièrement le maquillage des paupières supérieures et inférieures, bord interne de ces paupières, cils et sourcils.

5 Les produits de maquillage des yeux sont généralement de type « mascara » pour les cils ; et eye-liners ou crayons pour les paupières.

D'une manière générale, on vise à obtenir un effet volumateur, encore appelé « effet de gonflement », du maquillage des yeux, de manière à souligner le regard, à le rendre plus intense.

10 Dans le domaine du maquillage des cils, il a ainsi été proposé des formulations de mascara très concentrées, à extrait sec élevé, permettant de déposer une forte épaisseur de matière pour obtenir un effet volumateur ou chargeant. Le principe de ces mascaras épaississants est en d'autres termes de déposer le maximum de matière sur les cils. Cependant, de telles formulations sont très consistantes et donc difficilement applicables.

15 L'inconvénient majeur est la formation de « paquets » jugés inesthétiques.

Toujours dans le domaine des mascaras, il a, à l'inverse, été proposé des formulations très fluides qui, par superposition de couches permettent également l'obtention d'un effet volumateur. Toutefois, là encore, les conditions d'obtention de l'effet volumateur ne sont pas totalement satisfaisantes car leur mise en œuvre est délicate et

20 longue. Egalement, la superposition sur les cils de plusieurs couches de composition de maquillage entraîne souvent une agglomération des cils entre eux.

Enfin, on peut citer les demandes WO 2004/060334, WO 2004/060292 et US 2004/0126345 qui proposent, en vue de conférer un effet volumateur, l'application sur les fibres kératiniques, en particulier les cheveux, les cils ou les sourcils, d'une

25 composition formant une mousse après application qui sera stabilisée *via* la filmification d'un polymère filmogène.

Toutefois, le revêtement ainsi formé ne donne pas entière satisfaction en termes de résistance aux frottements, notamment au contact de doigts voire à l'eau lors des baignades ou douches par exemple. Le revêtement présente donc une mauvaise tenue dans

30 le temps, ce qui impose à l'utilisatrice de renouveler l'application du mascara.

Pour ce qui est des produits de type eye-liner ou crayon, ils sont, d'une manière générale, mis en œuvre à des fins de souligner les bords des paupières d'un trait, généralement foncé, en particulier au ras des cils supérieurs.

Il serait particulièrement intéressant de renforcer l'effet de soulignement
5 obtenu.

La présente invention a précisément pour objet de répondre aux attentes précitées pour améliorer le maquillage des yeux.

Plus particulièrement, elle vise à proposer un nouveau procédé de maquillage des yeux, en particulier des cils, permettant de procurer, en une unique application, un effet
10 volumateur particulièrement avantageux, sans porter atteinte aux propriétés du revêtement de maquillage obtenu, en termes de résistance aux frottements et tenue dans le temps.

Comme il ressort des exemples présentés ci-après, les inventeurs ont découvert qu'il est possible de satisfaire aux attentes précitées en formant un revêtement sous forme de mousse figée *via* la mise en œuvre de composés photoréticulables spécifiques.

15 Ainsi, la présente invention concerne, selon un premier de ses aspects, un procédé cosmétique de maquillage des yeux, comprenant au moins les étapes consistant en :

(i) former, sur tout ou partie des cils, sourcils et/ou paupières, une couche foisonnée d'une composition (M) comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un composé photoréticulable, ledit composé comportant au moins un
20 groupe photodimérisable activé possédant au moins une double liaison activée ; et

(ii) exposer tout ou partie de la surface de ladite couche formée en étape (i) à des conditions propices à la réticulation dudit composé photoréticulable.

Par "milieu physiologiquement acceptable", on entend un milieu dénué de
25 toxicité et compatible avec une application sur les matières kératiniques d'être humain, en particulier les cils, sourcils et paupières, et notamment compatible avec la zone oculaire.

Dans la suite du texte, on inclut sous la désignation « cils » ou « sourcils », les faux cils et postiches.

Par composition « foisonnée », on entend une composition comprenant une
30 phase gazeuse (par exemple l'air) sous forme de bulles. On parle encore de composition « sous forme de mousse ».

Le procédé de l'invention s'avère avantageux à plusieurs titres.

Tout d'abord, il permet de réaliser, aisément et rapidement, des revêtements épais et lisses, sur les cils, sourcils ou paupières.

Le revêtement formé peut présenter une épaisseur supérieure ou égale à 10 μm , en particulier allant de 10 μm à 5 mm, plus particulièrement allant de 50 μm à 2 mm et
5 notamment de 100 μm à 500 μm .

Ces revêtements présentent avantageusement une bonne résistance aux frottements. Ils ne se désagrègent pas, ne s'effritent pas et conservent une bonne intensité de la couleur du maquillage original. Ainsi, le revêtement formé est stable et durable dans le temps, en particulier pendant au moins 1 jour, et plus particulièrement jusqu'à 3 jours.

10 Le procédé de l'invention peut être plus particulièrement destiné au maquillage des cils.

L'utilisatrice peut alors obtenir l'effet volumateur souhaité des cils par un seul geste d'application, tout en obtenant une séparation des cils. L'effet volumateur se manifeste par un effet de gonflement du gainage des cils. Autrement dit, la section du cil
15 gainé augmente comparativement à la section du cil initiale.

En particulier le revêtement formé à la surface des cils selon le procédé de l'invention, peut présenter, à l'issue d'une unique application de composition foisonnée, une épaisseur supérieure ou égale à 50 μm , en particulier allant de 50 μm à 5 mm, et plus particulièrement de 100 μm à 2 mm, notamment de 100 μm à 500 μm .

20 Dans le cas du maquillage des paupières, le procédé de l'invention permet de créer des traits ou lignes, en relief, avec des effets en 3D, et s'avère ainsi particulièrement avantageux pour faire ressortir l'effet de soulignement, comparativement au résultat maquillage obtenu à l'aide d'eye-liners ou crayons conventionnels.

Le revêtement formé selon le procédé de l'invention, à la surface des
25 paupières, notamment sous forme d'une ligne ou d'un trait, peut présenter, à l'issue d'une unique application de composition foisonnée, une épaisseur supérieure ou égale à 10 μm , en particulier allant de 10 μm à 2 mm, et plus particulièrement de 100 μm à 500 μm .

D'autres caractéristiques, variantes et applications du procédé selon l'invention
30 ressortiront mieux à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Sauf indication contraire, l'expression « comportant/comprenant un(e) » doit être comprise comme « comportant/comprenant au moins un(e) ».

ETAPE (i) : COUCHE FOISONNEE

5 Comme évoqué précédemment, le procédé de l'invention comprend la formation, sur tout ou partie des cils, sourcils et/ou paupières, d'une couche foisonnée d'une composition, désignée par la suite (M), comprenant au moins un composé photoréticulable.

10 COMPOSE PHOTORETICULABLE

Les composés photoréticulables considérés selon l'invention comportent au moins un groupe photodimérisable activé possédant au moins une double liaison activée.

Selon un mode de réalisation particulier, le ou lesdits composé(s) photoréticulable(s) peu(ven)t être présent(s) dans la composition (M) à raison de 1 à 50 %
15 en poids, en particulier de 3 à 20 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

Le nombre moyen de doubles liaisons activées par molécule de composé est de préférence supérieur à 1, en particulier supérieur à 2, et mieux encore supérieur à 3.

Par « groupement photodimérisable », on entend, au sens de la présente
20 invention, un groupement chimique conduisant à des réactions de photodimérisation sous irradiation.

Par photodimérisation, on entend, au sens de la présente invention une réaction chimique entre deux doubles liaisons (de type 2 + 2) ou deux paires de doubles liaisons (de type 4 + 4), et plus particulièrement entre deux doubles liaisons (de type 2 + 2).

25 Ainsi, la double liaison considérée selon l'invention, lorsqu'elle est photostimulée ou en d'autres termes soumise à un rayonnement spécifique, généralement UV, s'avère apte à réagir avec une autre double liaison par cyclisation.

Comme détaillé ci-après, les doubles liaisons interagissant sont de préférence des fonctions éthyléniques, c'est-à-dire de type $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

30 Au sens de l'invention, la double liaison considérée est dite activée. Cette caractérisation signifie que la double liaison est photodimérisable spontanément en réponse

à un photostimuli, sans requérir la présence obligatoire d'un photoinitiateur ou d'un initiateur chimique.

Par conséquent, une composition selon l'invention est avantageusement dénuée de photoinitiateur et/ou d'initiateur chimique.

5 L'activation de la double liaison destinée à se dimériser est communément induite par la présence à proximité de celle-ci, généralement en position alpha, d'un groupe électroattracteur, tel que par exemple un noyau aromatique à l'image d'un phényle.

Le cas d'une réaction entre deux doubles liaisons peut se schématiser de la manière suivante :



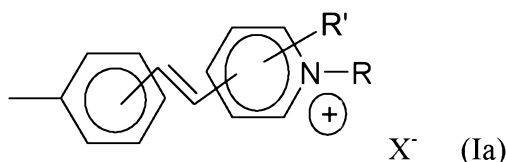
Ces réactions de photodimérisation sont définies dans le document Advanced Organic Chemistry, J Marck, 4th édition, Wiley Interscience, NY 1992, p 855.

15 Les matériaux possédant des groupements photodimérisables selon l'invention présentent l'avantage d'être stables vis à vis de l'oxygène, de l'humidité, et de la chaleur, et de conduire à une réticulation réversible.

En outre, les groupements photodimérisables selon l'invention sont très photosensibles. Par conséquent, une irradiation même de faible énergie conduit à une réticulation rapide et efficace du matériau, ce qui, dans le cas d'une application en cosmétique, induit une irradiation de courte durée et de faible énergie qui n'entraîne pas de
20 dégradation des matières kératiniques.

Les groupements photodimérisables activés utilisables selon l'invention sont choisis parmi :

a) les groupes photodimérisables portant une fonction stylbazolium de formule
25 (Ia) ou (Ib) :



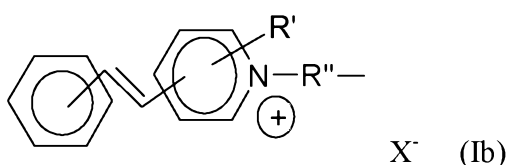
où

- R représente l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄, de préférence, R représente l'atome d'hydrogène, un groupe

méthyle, un groupe éthyle ou un hydroxyéthyle, préférentiellement, R est un groupe méthyle ;

- R' représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, de préférence, R' représente l'atome d'hydrogène ; et

5 - X⁻ désigne un ion choisi parmi les ions chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfates, phosphates, sulfates, méthanesulfonates, p-toluènesulfonates, de préférence, X⁻ est un ion choisi parmi les ions chlorures, méthylsulfates, préférentiellement, X⁻ est l'ion méthylsulfate.



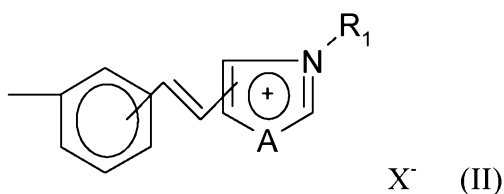
où

- R'' désigne un radical alkylène (divalent) ayant de 2 à 8 atomes de carbone, de préférence, R'' désigne un radical alkylène (divalent) ayant de 2 à 4 atomes de carbone ;

15 - R' représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, avec de préférence R' représentant l'atome d'hydrogène ; et

- X⁻ ayant la même signification que celle décrite pour la formule (Ia) précédente.

b) les groupes photodimérisables portant une fonction styrylazolium de formule (II) :



dans laquelle :

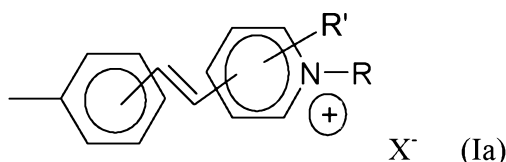
- R₁ désigne l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄ ;

25 - A désigne un atome de soufre, un atome d'oxygène, ou un groupement NR' ou C(R')₂, R' ; avec R' représentant l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, R' représentant de préférence l'atome d'hydrogène ; et

- X^- ayant la même signification que celle décrite pour la formule (Ia) précédente.

De tels groupements chimiques possèdent des doubles liaisons activées, de sorte que la photodimérisation de ces doubles liaisons se déclenche spontanément dans le
5 domaine de l'UVA, sans nécessiter de photoinitiateur.

Selon un mode de réalisation préférée, les groupements photodimérisables utilisables selon l'invention portent une fonction stylbazolium de formule (Ia) :



où

- 10 - R représente l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.
- R' représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, et
- X⁻ désigne un ion choisi parmi les ions chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfates, phosphates, sulfates, méthanesulfonates et
15 p-toluènesulfonates.

Le composé photoréticulable dérive de la fonctionnalisation d'un squelette naturel, de préférence polymérique, par au moins un groupe photodimérisable.

Cette fonctionnalisation relève des compétences de l'homme de l'art.

20 Avantageusement, dans les compositions de l'invention, le composé comportant au moins un groupement photodimérisable est un polymère hydrocarboné choisi parmi l'alcool polyvinylique, le polyvinylacétate totalement ou partiellement hydrolysé et les polysaccharides choisis parmi le sulfate de chondroïtine, le kératane, le sulfate de kératane, l'héparine, le sulfate d'héparine, le xanthane, la carraghénane, le
25 chitosane, la cellulose et ses dérivés, l'alginate, l'amidon, le dextrane, le pullulane, le galactomannane et leurs sels biologiquement acceptables.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le composé photoréticulable selon l'invention peut porter une ou plusieurs fonction(s) cyclisable(s) selon une réaction 2/2, sensible(s) à l'irradiation lumineuse, en particulier en
30 l'absence de photoinitiateur et/ou d'initiateur chimique.

De préférence, un composé photoréticulable comprend au moins un motif photodimérisable doté d'une double liaison activée photodimérisable, porté par un polymère de type polyvinylacétate partiellement ou totalement hydrolysé, un polysaccharide ou un alcool polyvinylique.

5

En ce qui concerne les composés ayant des groupes photodimérisables portant une fonction stylbazolium, ils sont obtenus par réaction du polymère considéré avec une entité chimique comportant un groupe de formule (Ia) ou (Ib).

De préférence, l'entité chimique comportant un groupe (Ia) porte un groupe réactif W de type aldéhyde ou acétal.

En d'autres termes, cette entité chimique répond à la formule générale W-A, avec A désignant le groupe (Ia).

Comme entités chimiques pouvant être utilisées pour greffer des groupements de type styrylpyridinium, on peut notamment citer les sels quaternaires de 2-(4-formylstyryl)-pyridinium, 4-(4-formylstyryl)-pyridinium, 2-(3-formylstyryl)-pyridinium, N-méthyl-2-(4-formylstyryl)pyridinium, N-méthyl-3-(4-formylstyryl)-pyridinium, N-méthyl-2-(3-formylstyryl)-pyridinium, N-méthyl-2-(2-formylstyryl)pyridinium, N-éthyl-2-(4-formylstyryl)-pyridinium, N-(2-hydroxyéthyl)-2-(4-formylstyryl)-pyridinium, N-(2-hydroxyéthyl)-4-(4-formylstyryl)-pyridinium, N-méthyl-4-(4-formylstyryl)-pyridinium, N-méthyl-4-(3-formylstyryl)-pyridinium.

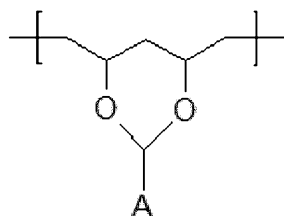
Les sels quaternaires de pyridinium peuvent être des sels chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthosulfates, phosphates, sulfates, méthanesulfonates, p-toluènesulfonates. De telles entités chimiques sont décrites dans GB-A-2030575.

Comme exemples d'entités, on peut citer le 4-(4-formylphényléthényl)1-méthylpyridinium méthosulfate, le 1-(3-éthoxycarbonylméthyl)-4-[2-(4-formylphényl)éthényl]pyridinium bromide, le 1-(méthoxycarbonylpropyl)-4-[2-(4-formylphényl)éthényl]pyridinium bromide. De telles entités sont décrites dans US 2007/0112094.

De préférence, on utilise le n-méthyl-4-(4-formylstyryl)pyridinium méthylsulfate (RN= 74401-04-0), notamment commercialisé par la société WAKO.

Avantageusement, les entités chimiques de formule W-A réagissent avec un polymère de type alcool polyvinylique ou polyvinyl acétal comme décrit dans les documents cités précédemment.

Par exemple, un polymère greffé polyvinyl alcool comportant des motifs de structure suivante est ainsi obtenu :



Des polymères alcool polyvinyliques greffés de groupement styrylpyridinium sont notamment décrits dans la publication Ichimura K et al, Preparation and Characteristics of photocross-linkable poly(vinyl alcohol), Journal of polymer science, polymer chemistry edition, Vol 20, 1419-1432 (1982).

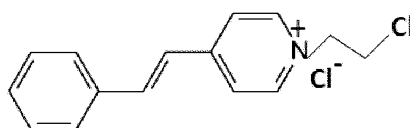
Les polymères peuvent être obtenus par réaction d'alcool polyvinylique ou polyvinylacétate partiellement hydrolysé avec des sels de styrylpyridinium à groupe formyl ou acétal tels que décrits dans GB-A-2030575, WO 96/29312, US 5061603, GB-A-2076826, EP-A-092901.

Des polymères de cellulose greffés de groupements styrylpyridinium sont notamment décrits dans US 2007/0112094.

De préférence, l'entité chimique comportant un groupe (Ia) porte un groupe réactif qui est un atome de chlore.

Dans cette variante, l'entité chimique répond à une formule générale Cl-A', avec A' désignant le groupe (Ia).

Comme entité chimique de type Cl-A', on utilise de préférence celle de formule :



correspondant au composé chloré (1), décrit dans les exemples de préparation ci-après.

Avantageusement, le composé photoréticulable comprenant les groupes (Ib) est avantageusement obtenu par réaction de l'entité Cl-A' avec le polysaccharide choisi parmi ceux définis précédemment, en présence d'eau.

5 Pour leur part, les composés ayant des groupes photodimérisables portant une fonction styrylazolium sont obtenus par réaction du polymère avec une entité chimique comportant un groupe de formule (II).

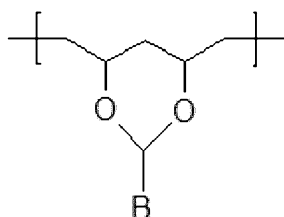
De préférence, l'entité chimique comportant un groupe (II) porte un groupe réactif W de type aldéhyde ou acétal.

10 En d'autres termes, l'entité chimique répond à une formule générale W-B, avec B désignant le groupe (II).

Comme entités chimiques pouvant être utilisées pour greffer des groupements de type styrylazolium, on peut citer celles décrites dans EP-A-313220.

Avantageusement, ces entités chimiques de formule W-B réagissent avec un
15 polymère de type alcool polyvinylique ou polyvinyl acétal comme décrit dans les documents cités précédemment.

Un polymère greffé polyvinyl alcool comportant des motifs de structure suivante est ainsi obtenu :

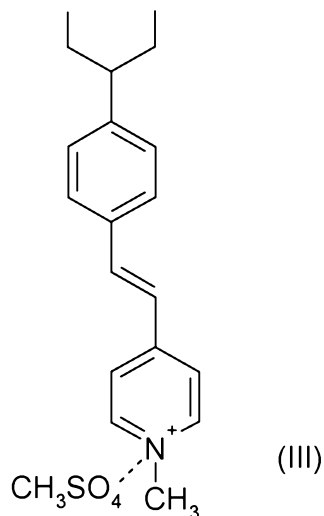


20 Des polymères alcool polyvinylique greffés de groupement styrylazolium sont notamment décrits dans EP-A-313220. Dans ce document, ces polymères peuvent être obtenus par réaction d'alcool polyvinylique ou polyvinylacétate partiellement hydrolysé avec des sels de styrylazolium à groupe aldéhyde ou acétal.

25 De préférence, le polymère porteur de groupement(s) photodimérisable(s) se présente sous la forme de particules, en particulier de particules dispersées.

Ainsi, dans ce dernier cas, les particules de polymère sont très préférentiellement des particules d'alcool polyvinylique.

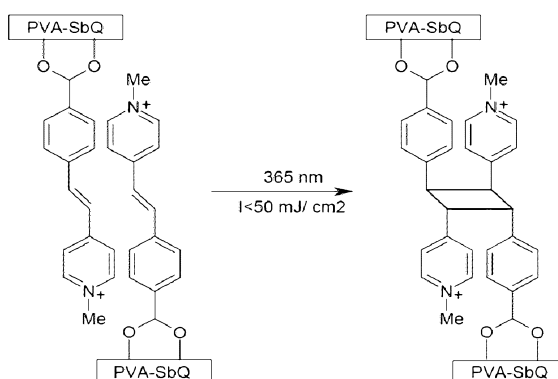
Ainsi, selon une variante de réalisation, le composé photoréticulable est un alcool polyvinylique (PVA) fonctionnalisé en partie par une ou plusieurs fonction(s) hydroxyle(s) et une ou plusieurs fonction(s) de formule (III) :



5 Le degré de polymérisation de l'alcool polyvinylique peut être compris entre 100 et 5000.

Avantageusement, le polymère a un taux de substitution, en % de fonctions de formule (Ia), (Ib) ou (II) telle que définie ci-dessus, pouvant être compris entre 0,1 et 25.

10 Le schéma suivant représente une variante où le polymère est le PVA-SbQ (polymère de type alcool polyvinylique PVA portant quelques fonctions hydrolysées et quelques fonctions greffées par des entités stylbazoliums), qui est apte à réticuler sous l'effet de la lumière, comme illustré ci-après.



15 Ces matériaux sont particulièrement appréciés car ils ne nécessitent pas de photoinitiateur et réagissent à une lumière visible ou à un rayonnement pouvant comporter à la fois une lumière UV et une lumière visible, en particulier une faible dose d'UV.

A titre d'exemple, on peut citer le PVA-SbQ (Poly(vinyl alcohol) avec groupes pendants N-méthyl styryl pyridinium sous forme de sel méthylsulfate), commercialisé sous la référence MQ2012 par la société MURAKAMI, notamment sous forme d'une dispersion à 13,3 % en poids dans l'eau, par exemple de CAS number : 107845-59-0.

5 Selon une autre variante de réalisation, le composé photoréticulable est figuré par un polysaccharide qui est fonctionnalisé par des groupements photodimérisables.

Il peut notamment s'agir d'un polysaccharide pouvant notamment être choisi parmi le sulfate de chondroïtine, le kératane, le sulfate de kératane, l'héparine, le sulfate d'héparine, le xanthane, la carraghénane, le chitosane, la cellulose et ses dérivés, l'alginate, 10 l'amidon, le dextrane, le pullulane, le galactomannane et leurs sels biologiquement acceptables.

Le degré de fonctionnalisation est bien entendu ajusté pour pouvoir conférer le degré de réticulation requis lors de l'étape (ii) du procédé de l'invention.

Selon l'invention, le degré de fonctionnalisation en motif photodimérisable est 15 au moins de 0,1 %, voire au moins de 0,5 %, voire au moins de 2%.

Comme précisé précédemment, dans une composition selon l'invention, les groupes photodimérisables sont portés de préférence par un polymère de type polyvinylacétate, un alcool polyvinylique ou un polysaccharide.

De préférence, dans une composition selon l'invention, les groupes 20 photodimérisables sont portés par un alcool polyvinylique.

Le composé photoréticulable peut être véhiculé dans un milieu physiologiquement acceptable et en particulier un milieu aqueux voire de l'eau pure.

Le composé photoréticulable peut posséder un poids moléculaire moyen en nombre allant de 2000 à 100 000, et de préférence allant de 2000 à 20 000.

25

Selon un autre mode de réalisation particulier, le composé photoréticulable peut être choisi parmi les polymères ou oligomères polyuréthanes et/ou polyurées porteurs de groupements (méth)acrylate, en particulier les oligomères (méth)acrylate polyuréthane.

De tels polyuréthanes/polyurées à groupes acrylates sont commercialisés par 30 exemple sous la dénomination EBECRYL[®] par la société CYTEC (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[®] 1290 : masse molaire 1000).

5 On peut également citer les polyuréthanes aliphatiques acrylate hydrosolubles commercialisés sous les dénominations UCECOAT[®] 6558 et UCECOAT[®] 6569, et les polyuréthanes acrylate en dispersion aqueuse commercialisés sous les dénominations commerciales UCECOAT[®] 7571, UCECOAT[®] 7578, UCECOAT[®] 7655 UCECOAT[®] 7674 UCECOAT[®] 7689, et UCECOAT[®] 7699 par la société CYTEC.

10 Ces composés sont aptes à réticuler lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement comportant au moins une lumière UV.

A titre d'exemple, on peut citer le diuréthane méthacrylate (INCI : Di-HEMA trimethylhexyl dicarbamate).

15 La composition peut contenir un unique polymère photoréticulable portant des fonctions de nature différentes ou non.

On peut aussi utiliser un mélange de polymères photoréticulables ayant des fonctions différentes.

20 En conséquence, les réactions peuvent s'effectuer entre deux groupements photodimérisables de même nature chimique ou non.

Les doubles liaisons activées peuvent réagir sur une autre double liaison de même nature chimique ou réagir avec une autre double liaison de nature chimique différente.

25 De préférence, le composé photoréticulable considéré selon l'invention est choisi parmi les polymères aptes à photoréticuler selon une réaction de cycloaddition 2+2, en particulier les polymères porteurs de fonctions stylobazolium.

Caractéristiques de la couche foisonnée

30 Selon un mode de réalisation particulier, ladite couche foisonnée formée en étape (i) présente un taux de foisonnement supérieur ou égal à 10 %, et de préférence inférieur à 1000 %.

Le taux de foisonnement peut aller par exemple de 20 à 500 %, de préférence de 50 à 300 %.

Le taux de foisonnement correspond à la quantité de gaz incorporée dans la composition.

- 5 Le taux de foisonnement est mesuré selon le protocole suivant : préalablement à la mesure, on place une quantité Q de composition à caractériser dans un récipient transparent et doté de graduations indiquant le volume, avant foisonnement et on mesure le volume $V_{\text{avant foisonnement}}$ (en cm^3) (en pratique, la quantité est telle que $V_{\text{avant foisonnement}}$ est de l'ordre de 10 cm^3) à une température ambiante de 23°C et à pression atmosphérique. Dans
10 la pratique aussi on s'arrange, pour mesurer le volume, pour tasser la quantité Q dans le fond du récipient et ce suffisamment doucement pour ne pas provoquer d'expansion notable du produit. La quantité Q de composition est ensuite laissée telle quelle pendant environ 10 mn afin qu'elle foisonne par elle-même, naturellement. On mesure alors le nouveau volume V_{mousse} de la composition sous forme de mousse. Si besoin on arase
15 quelque peu le dessus de la mousse afin de lui donner une surface plane. De cette façon, il est plus aisé d'évaluer le volume.

Comme détaillé par la suite, le foisonnement peut résulter de l'expansion de la composition à expansion retardée ou être créé *via* un distributeur de compositions foisonnées.

- 20 Le taux de foisonnement est alors calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Taux de foisonnement} = [(V_{\text{mousse}} - V_{\text{avant foisonnement}}) / V_{\text{avant foisonnement}}] \times 100$$

FORMATION DE LA COUCHE FOISONNEE

- 25 Selon une première variante du procédé de l'invention, la composition sous forme de mousse est créée *in situ* sur les cils, sourcils et/ou paupières, après application d'une composition à expansion retardée (E).

- Une composition à expansion retardée est un système comprenant un agent dit automoussant apte à permettre une expansion de ladite composition pour lui conférer la forme d'une mousse, généralement par libération ou formation d'un agent volatil dans la
30 composition après que celle-ci ait été appliquée sur les cils, sourcils ou paupières.

Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, ladite couche foisonnée est formée *via* au moins les étapes consistant en :

(a) appliquer sur tout ou partie des cils, sourcils et/ou paupières au moins une couche d'une composition à expansion retardée, désignée (E), comprenant au moins un composé photoréticulable tel que défini précédemment et au moins un composé automoussant, et

5 (b) exposer tout ou partie de ladite couche de l'étape (a) à des conditions propices à l'expansion de ladite composition.

Dans ce mode de réalisation, la seconde étape de réticulation est différée jusqu'à la transformation de la couche à expansion retardée en une couche foisonnée.

10 Par « agent automoussant », on entend un composé capable de conférer à une composition la forme d'une mousse avec un taux de foisonnement acceptable.

Cette variante est particulièrement avantageuse, dans la mesure où elle ne requiert pas, à la différence des compositions conditionnées sous forme de mousse, l'étalement d'une mousse pour former la couche foisonnée, ce qui peut s'avérer souvent délicat pour former un revêtement homogène.

15 Dans le cadre du maquillage des cils, cette variante s'avère particulièrement avantageuse pour obtenir une bonne visibilité des cils tout en maintenant une séparation des cils.

20 Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne une composition cosmétique à expansion retardée comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable,

- au moins un composé photoréticulable tel que défini précédemment ; et
- au moins un composé automoussant.

25 La composition à expansion retardée peut être appliquée à la surface des cils, sourcils et/ou paupières par tout applicateur usuellement employé pour l'application de compositions cosmétiques classiques.

30 Ces applicateurs sont bien connus de l'homme du métier. Bien entendu, il appartient aux connaissances de l'homme du métier d'adapter les caractéristiques du distributeur au regard notamment de la nature du composé automoussant mis en œuvre et de l'application visée.

Par exemple, les compositions de maquillage des cils peuvent être appliquées à l'aide d'une brosse de maquillage, telle que par exemple décrite dans les brevets FR 2 701 198, FR 2 605 505, EP 792 603 et EP 663 161.

5 Ladite composition peut par exemple être conditionnée dans un dispositif aérosol classique, avec une séparation telle qu'un piston ou une poche souple pour séparer le composé automoussant de l'agent propulseur nécessaire pour l'expulsion de la composition. Il peut être également un tube souple, un flacon pompe ou un flacon à paroi déformable.

10 Le distributeur de la composition peut être avantageusement associé à un moyen d'application ou applicateur, notamment sous la forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut également être sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit
15 par exemple dans le brevet FR 2 761 959. Avantageusement, l'applicateur est solidaire d'une tige qui, elle même, est solidaire de l'élément de fermeture.

20 Le ou lesdits composé(s) automoussant(s) peuvent être choisis parmi les agents connus de l'homme du métier, pour autant qu'ils soient aptes à conférer à la composition la forme d'une mousse avec un taux de foisonnement acceptable et ce, dans des conditions compatibles avec l'application sur les cils, sourcils et/ou paupières.

Ces composés automoussants peuvent être par exemple choisis parmi :

- les systèmes d'expansion lente

25 L'agent automoussant peut par exemple être choisi parmi les hydrocarbures volatils et les hydrocarbures volatils halogénés ayant un point d'ébullition suffisamment bas pour permettre à ces derniers de s'évaporer et de mousser la composition après application sur les cils, sourcils ou paupières, et un point d'ébullition suffisamment haut pour éviter de produire une mousse prématurément.

Le point d'ébullition de l'agent automoussant varie de préférence de -20 à 40 °C.

30 L'agent automoussant est de préférence choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques en C₄-C₆, linéaires ou ramifiés.

De préférence, il est choisi parmi le n-pentane, l'isopentane, le néopentane, le n-butane, l'isobutane, l'isohexane et leurs mélanges ; et plus préférentiellement l'isopentane.

5 - les systèmes libérant un gaz

Il peut s'agir de systèmes libérant du CO₂ par acidification d'un carbonate, comme par exemple décrits dans la demande EP 1 133 983 ; ou de l'eau oxygénée rendue instable par alcalisation ou ajout d'un composé favorisant la dismutation de l'eau.

10 - les systèmes moussants ou expansibles à la chaleur

Il peut s'agir de particules dites thermoexpansibles, capables de s'expanser sous l'action d'une température supérieure ou égale à 45°C. Il s'agit de préférence de particules thermoplastiques, qui sont susceptibles de se déformer sous l'action de la chaleur et de conserver leur nouvelle forme y compris après refroidissement, notamment à
15 température ambiante.

On peut citer par exemple les particules commercialisées sous la dénomination « Expancel[®] » par la Société AKZO NOBEL.

20 Selon un mode de réalisation particulier, ledit composé automoussant est choisi parmi les systèmes d'expansion lente, en particulier tels que décrits précédemment.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, il s'agit de l'isopentane, ou encore d'un mélange isopentane/isobutane notamment dans un rapport en poids allant de 1/1 à 3/1.

25 Ladite composition présente avantageusement un taux d'expansion allant de 10 % à 5000 %.

Par « taux d'expansion », on entend le rapport entre le volume occupé par la composition mesuré 15 minutes après son application, divisé par le volume pris par la composition mesuré immédiatement après son application.

30 L'homme du métier est à même de mettre en œuvre le ou lesdits agent(s) automoussant(s) dans une quantité adéquate à l'obtention du taux d'expansion souhaité.

En particulier, le ou lesdits agents automoussants peuvent être présents dans la composition à expansion retardée en une teneur allant de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

5 L'homme du métier est à même de mettre en œuvre les conditions d'exposition de ladite couche formée en étape (a) pour obtenir l'expansion de ladite composition souhaitée.

Suivant la nature de l'agent automoussant mis en œuvre, la composition foisonnée peut par exemple être obtenue après exposition à la pression atmosphérique et/ou à un cisaillement et/ou à une température supérieure à la température ambiante.

10 En particulier, dans le cadre de la mise en œuvre d'un composé automoussant de type hydrocarbure volatil tel que décrit précédemment, l'étape (b) peut consister simplement à laisser ladite couche formée à l'étape (a) s'expanser sous atmosphère ambiante, notamment pendant une durée allant de 10 secondes à 5 minutes.

15 Selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention comprend, en outre, l'application, antérieurement, simultanément ou postérieurement à l'application en étape (a) de ladite composition à expansion retardée (E) et préalablement à l'étape (b), d'au moins une composition cosmétique conventionnelle, par exemple d'un mascara conventionnel lorsque le procédé est destiné au maquillage des cils, ou d'un eye-liner conventionnel lorsque le procédé est destiné au maquillage des paupières.

20 On peut également mélanger à même la surface d'application les compositions de manière à créer une homogénéisation partielle ou complète.

Ce mode particulier peut permettre par exemple de combiner avantageusement les propriétés cosmétiques propres à des mascaras ou eyeliners conventionnels, et les propriétés, en particulier en termes d'effet volumateur et de bonne tenue, rendues possible
25 par l'application de la composition à expansion retardée selon le procédé de l'invention.

Selon encore un autre mode de réalisation particulier, dans le cadre du maquillage des paupières ou des sourcils, on peut appliquer un moule, simultanément à l'expansion (b) de ladite composition, le moule étant tel qu'il permet de définir un volume spécifique au-dessus de la surface d'application.

30 Le moule peut par exemple être en plastique, tel que par exemple en polyéthylène, polystyrène ou encore en matière fluorée, par exemple en polytétrafluoroéthylène (PTFE).

L'application d'un moule permet avantageusement de contrôler l'expansion de la composition, en particulier le volume et la forme de la couche foisonnée qui sera formée en surface des paupières ou des sourcils, et permet ainsi d'obtenir un revêtement très lisse et présentant une très bonne homogénéité.

5

Selon une seconde variante du procédé de l'invention, en particulier dans le cadre du maquillage des sourcils et paupières, l'aspect mousse est généré au moment de la distribution de la composition sur les cils, sourcils ou paupières.

10 Plus particulièrement, ladite couche foisonnée de l'étape (i) du procédé de l'invention peut être formée, simultanément à son application à la surface des cils, sourcils ou paupières, à partir d'une composition de base non foisonnée comprenant ledit composé photoréticulable, et à l'aide d'un dispenseur de composition foisonnée apte à délivrer la composition de base sous forme d'une composition foisonnée.

15 Comme évoqué précédemment, l'invention concerne, selon un de ses aspects, un produit pour former une composition cosmétique foisonnée, comprenant :

- (a) une composition de base non foisonnée comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un composé photoréticulable tel que défini précédemment ; et
- (b) un dispenseur de composition foisonnée pour délivrer ladite composition de base sous forme d'une composition foisonnée.

20 La composition foisonnée peut être formée à partir de la composition de base et d'air ou d'un gaz inerte.

La composition de base servant à obtenir la composition foisonnée a une composition similaire à la composition foisonnée exceptée sa densité plus élevée dans la mesure où elle est dénuée d'air ou de gaz inerte.

25 Ces dispenseurs de compositions foisonnées sont bien connus dans le domaine cosmétique.

Un tel dispenseur comprend au moins :

- un réservoir contenant la composition de base, et
- une tête de distribution pour délivrer la composition foisonnée.

30 Ce distributeur peut être un aérosol, comprenant, outre la composition de base, un gaz propulseur.

Le gaz propulseur pouvant être utilisé peut être choisi parmi le dioxyde de carbone, l'azote, l'oxyde nitro, les hydrocarbures volatiles tels que le butane, l'isobutane, le propane, l'éthane, le pentane, l'isododécane, l'isohexadécane, et leurs mélanges.

Alternativement, le distributeur peut ne pas contenir de gaz propulseur. Dans ce cas, la composition de base peut se trouver dans un distributeur de compositions foisonnées comprenant une tête de distribution pour délivrer la composition foisonnée, une pompe et un tube plongeur pour transférer la composition du récipient dans la tête pour délivrer la composition foisonnée. La composition foisonnée est formée en forçant la composition de base à passer au travers d'un matériau comprenant une substance poreuse tel qu'un matériau fritté, une grille filtrante en plastique ou en métal, ou des structures similaires.

MILIEU PHYSIOLOGIQUEMENT ACCEPTABLE

Selon un mode de réalisation particulier, la composition de l'invention est de type mascara.

Elle peut se présenter par exemple sous forme d'une émulsion de cires dans l'eau. Ces mascaras présentent des propriétés cosmétiques avantageuses en termes d'allongement ou de recourbement ou encore en termes de confort à l'application.

Elle peut également se présenter sous forme d'un gel pour les cils.

Selon un autre mode de réalisation particulier, la composition de l'invention est de type eye-liner. L'eye-liner peut se présenter sous forme de crayon et de khôl, en feutre ou en pinceau.

Dans tous les cas, la composition selon l'invention peuvent être préparée selon des méthodes connues de l'homme du métier. Bien entendu, le procédé de préparation des compositions selon l'invention dépend du type de formulation souhaitée : mascara, eyeliner, etc..

Phase aqueuse

La composition peut comprendre au moins une phase aqueuse.

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant miscible à l'eau) peut être présente en une teneur allant de 5 à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 10 % à 85 % en poids et mieux de 2 à 80 % en poids.

La phase aqueuse continue peut être constituée essentiellement d'eau ; elle peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le
5 dipropylène glycol, les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄ et leur mélanges.

Phase grasse liquide

La composition selon l'invention peut comprendre une phase grasse liquide.

10 Par phase grasse liquide, au sens de la demande, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), composée d'un ou plusieurs corps gras non aqueux liquides à température ambiante, appelés aussi huiles ou solvants organiques.

L'huile peut être choisie parmi les huiles volatiles et/ou les huiles non volatiles,
15 et leurs mélanges.

La ou les huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,5 % à 90 % en poids, de préférence de 5 % à 80 % en poids, mieux de 10 à 60 % en poids et encore mieux de 20 à 55 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Par « huile volatile », on entend au sens de l'invention une huile susceptible de
20 s'évaporer au contact des cils, sourcils ou paupières, en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300
25 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg).

En particulier, les huiles volatiles sont choisies parmi les huiles possédant une vitesse d'évaporation supérieure ou égale à 0,002 mg/cm²/min. La vitesse d'évaporation étant mesurée comme suit :

30 On introduit dans un cristalliseur (diamètre : 7 cm) placé sur une balance se trouvant dans une enceinte d'environ 0,3 m³ régulée en température (25 °C) et en hygrométrie (humidité relative 50 %) 15 g d'huile ou du mélange d'huiles à tester.

On laisse le liquide s'évaporer librement, sans l'agiter, en assurant une ventilation par un ventilateur (vitesse de rotation 2700 tours/minute et de dimensions 80X80X42 mm, par exemple la référence 8550 N de PAPST-MOTOREN, le débit correspond à environ 50 m³/heure) disposé en position verticale au-dessus du cristalliseur contenant le solvant, les pales étant dirigées vers le cristalliseur et à une distance de 20 cm par rapport au fond du cristalliseur.

On mesure à intervalles réguliers la masse d'huile restant dans le cristalliseur. Les vitesses d'évaporation sont exprimées en mg d'huile évaporée par unité de surface (cm²) et par unité de temps (minute).

Par « huile non volatile », on entend une huile restant sur les cils, sourcils ou paupières, à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10⁻³ mm de Hg (0,13 Pa).

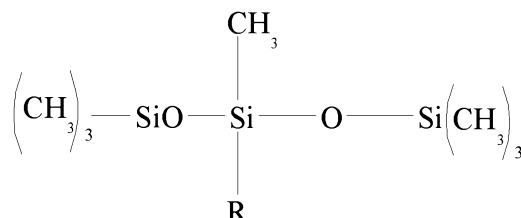
Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.

On entend par « huile hydrocarbonée », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les isoalcanes en C₈-C₁₆ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en C₈-C₁₆, le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité ≤ 8 centistokes (8.10⁻⁶ m²/s), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le

dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

On peut également citer les huiles linéaires alkyltrisiloxanes volatiles de
5 formule générale (I) :



où R représente un groupe alkyle comprenant de 2 à 4 atomes de carbone et dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être substitués par un atome de fluor ou de chlore.

Parmi les huiles de formule générale (I), on peut citer :

- 10 - le 3-butyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane,
 - le 3-propyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane, et
 - le 3-éthyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane,

correspondant aux huiles de formule (I) pour lesquelles R est respectivement un groupe butyle, un groupe propyle ou un groupe éthyle.

- 15 On peut également utiliser des solvants volatils fluorés tels que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane.

La composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, et notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non
20 volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triesters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C₄ à C₂₄, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces
25 huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ;

ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;

5 - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges ;

10 - les esters de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que $R_1 + R_2$ soit ≥ 10 , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en C_{12} à C_{15} , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des
15 octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;

20 - les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;

 - les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique,

 - les carbonates,

25 - les acétales,

 - les citrates,

 - et leurs mélanges.

30 Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend au moins une huile hydrocarbonée non volatile ayant une masse moléculaire supérieure à 500 g/mol, de préférence supérieure à 600 g/mol, et mieux, supérieure à 650 g/mol, mais ne dépassant pas 15000 g/mol, de préférence ne dépassant pas 10000 g/mol, et mieux ne dépassant pas 7500 g/mol.

L'indice de réfraction est de préférence supérieur à 1,440 à 20 °C (l'indice de réfraction étant mesuré au réfractomètre), avantageusement supérieur à 1,450, et mieux, supérieur à 1,460.

Par composé « hydrocarboné », on entend un composé comportant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique. Ces composés sont en particulier exempts de groupements -Si-O-.

Cette huile hydrocarbonée non volatile peut être choisie parmi :

- les polymères lipophiles tels que :

10 - les polybutènes tels que l'INDOPOL H-100 (de masse molaire ou MM=920 g/mol), l'INDOPOL H-300 (MM=1340 g/mol), l'INDOPOL H-1500 (MM=2160g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société INNOVENE,

- les polyisobutylènes hydrogénés tels que le PANALANE H-300 E commercialisé ou fabriqué par la société AMOCO (M =1340 g/mol, indice de réfraction de 1,498), le VISEAL 20000 commercialisé ou fabriqué par la société SYNTEAL (MM=6000 g/mol), le REWOPAL PIB 1000 commercialisé ou fabriqué par la société WITCO (MM=1000 g/mol),

20 - les polydécènes et les polydécènes hydrogénés tels que : le PURESYN 10 (MM=723 g/mol), le PURESYN 150 (MM=9200 g/mol) commercialisé ou fabriqués par la société MOBIL CHEMICALS,

- les esters tels que

- les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 30 à 70, tel que le tétrapélargonate de pentaérythrityle (MM=697,05 g/mol),

25 - les esters hydroxylés tels que le malate de diisostéaryle (MM= 639 g/mol, indice de réfraction de 1,462),

- les esters aromatiques tels que le tridecyl trimellitate (MM=757,19 g/mol),

30 - les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C₂₄-C₂₈ tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0 955 039, et notamment le citrate de triisocétyle (MM= 865 g/mol), le tétraisononanoate de pentaérythrityle (MM=697,05g/mol), le triisostéarate de glycéryle (MM=891,51 g/mol), le

tridécyl-2-tétradécanoate de glycéryle (MM=1143,98 g/mol), le tétraisostéarate de pentaérythrityle

(MM=1202,02 g/mol), le tétraisostéarate de polyglycéryle -2 (MM=1232,04 g/mol) ou encore le tétradécyl-2-tétradécanoate de pentaérythrityle (MM=1538,66 g/mol),

- 5 - les huiles d'origine végétale telles que l'huile de sésame (820,6 g/mol),
 - et leurs mélanges.

De préférence, l'huile hydrocarbonée non volatile est choisie parmi les polybutènes.

10 L'huile hydrocarbonée non volatile peut représenter de 0,5 à 40 % en poids, de préférence de 1 à 30 % et mieux de 5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

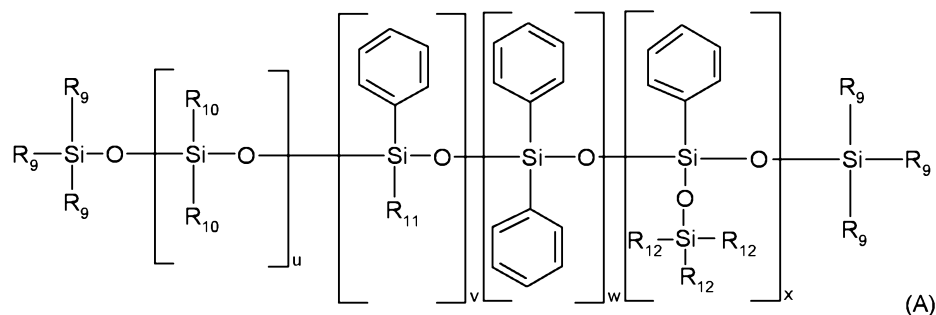
15 Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxysiloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthyl-diphenyl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates.

20 Les huiles fluorées utilisables dans l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-0 847 752.

Selon un mode de réalisation avantageux, la composition comprend au moins une huile siliconée non volatile et de préférence une huile siliconée phénylée.

25 Les huiles siliconées phénylées utilisables selon la présente invention présentent une viscosité mesurée à 25 °C et pression atmosphérique allant de 5 à 100 000 cSt, et de préférence de 5 à 10 000 cSt.

30 L'huile siliconée peut être par exemple une phényl triméthicone, une phényl diméthicone, une phényl triméthylsiloxysiloxane, une diphenyl diméthicone, une diphenyl méthyl-diphenyl trisiloxane, ou un mélange de différentes huiles siliconées phénylées, et en particulier peut répondre à la formule (A) suivante :



dans laquelle :

- R_9 et R_{12} sont chacun indépendamment un radical alkyle en C_1 - C_{30} , un radical aryle ou un radical aralkyle,

5 - R_{10} et R_{11} sont chacun indépendamment un radical alkyle en C_1 - C_{30} ou un radical aralkyle, et

- u , v , w et x sont chacun indépendamment des nombres entiers allant de 0 à 900,

10 sous réserve que la somme $v+w+x$ soit différente de 0 et que la somme $u+v+w+x$ va de 1 à 900, en particulier, $u+v+w+x$ va de 1 à 800.

Avantageusement, R_9 est un radical alkyle en C_1 - C_{20} , un radical phényle ou un radical aralkyle du type $R'-C_6H_5$, R' étant un alkyle en C_1 - C_5 , R_{10} et R_{11} sont chacun indépendamment un radical alkyle en C_1 - C_{20} ou un radical aralkyle du type $R'-C_6H_5$, R' étant un alkyle en C_1 - C_5 , et R_{12} est un radical alkyle en C_1 - C_{20} .

15 De préférence, R_9 est un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle, ou encore un radical phényle, tolyle, benzyle ou phénéthyle, R_{10} et R_{11} sont chacun indépendamment un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle, ou encore un radical tolyle, benzyle ou phénéthyle, et R_{12} est un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle.

20 Suivant un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition contient une huile siliconée phénylée ayant une viscosité inférieure à 500 cSt à 25 °C, appelée « huile siliconée phénylée de basse viscosité », et une huile siliconée phénylée ayant une viscosité au moins égale à 500 cSt à 25 °C, appelée « huile siliconée phénylée de haute viscosité ». Avantageusement, l'huile siliconée phénylée de basse viscosité présente une viscosité à 25 °C allant par exemple de 5 à 499 cSt, de

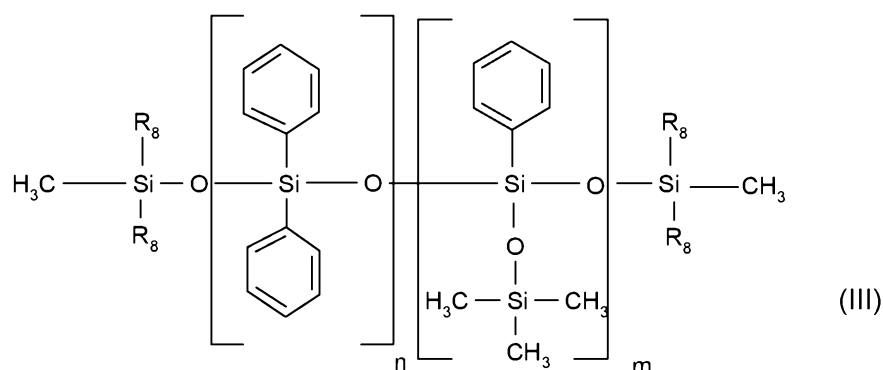
25

préférence de 5 à 300 cSt, et mieux de 5 à 100 cSt, et l'huile siliconée phénylée de haute viscosité présente une viscosité à 25 °C allant par exemple de 500 à 10 000 cSt, de préférence de 600 à 5000 cSt, et mieux de 600 à 3000 cSt.

5 L'utilisation d'huiles siliconées phénylées de basse et haute viscosités telles que définies ci-dessus permet d'obtenir, après dépôt sur les cils, un film de composition particulièrement brillant, homogène et de bonne tenue.

De préférence, ces huiles siliconées phénylées de basse et haute viscosités satisfont à la formule (A). De préférence, la première huile siliconée phénylée de basse viscosité satisfait à la formule (A) avec la somme $u+v+w+x$ allant de 1 à 150, et mieux de 10 1 à 100, voire de 1 à 50 et la seconde huile siliconée phénylée de haute viscosité satisfait à la formule (A) avec la somme $u+v+w+x$ allant de 151 à 900, mieux de 160 à 800, voire de 160 à 500.

En particulier, l'huile siliconée phénylée de basse viscosité satisfait à la formule (III) suivante :



15 dans laquelle :

- R_8 est un radical alkyle en C_1-C_{30} , un radical aryle, ou un radical aralkyle,
- n est un nombre entier allant de 0 à 100, et mieux, inférieur à 100, et
- m est un nombre entier allant de 0 à 100, sous réserve que la somme $m+n$ va de 1 à 100, et mieux, est inférieure à 100.

20 Avantageusement, R_8 est un radical alkyle en C_1-C_{20} , un radical phényle ou un radical aralkyle du type $R'-C_6H_5$, R' étant un alkyle en C_1-C_5 .

De préférence, R_8 est un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle, ou encore un radical phényle, tolyle, benzyle ou phénéthyle. Avantageusement, R_8 est un radical méthyle.

Parmi les huiles siliconées phénylées de basse viscosité utilisables dans l'invention, on peut citer les huiles DC556 (22,5 cSt), SF558 (10-20 cSt) de Dow Corning, l'huile Abil AV8853 (4-6 cSt) de Goldschmidt, l'huile Silbione 70 633 V 30 (28 cSt) de Rhône Poulenc, les huiles 15 M 40 (50 à 100 cSt), 15 M 50 (20 à 25 cSt) de PCR, les
5 huiles SF 1550 (25 cst), PK 20 (20 cSt) de Bayer , l'huile Belsil PDM 200 (200cst) de Wacker, les huiles KF 53 (175 cSt), KF 54 (400 cSt) et KF 56 (14 cSt) de Shin-Etsu.

Parmi les huiles siliconées phénylées de haute viscosité utilisables dans l'invention, on peut citer les huiles 15 M 30 de PCR (500 cSt) ou la Belsil PDM 1000 (1000 cSt) de Wacker.

10 Les valeurs entre parenthèses représentent les viscosités à 25 °C.

Le rapport en poids entre l'huile siliconée phénylée de basse viscosité et l'huile siliconée phénylée de haute viscosité peut aller par exemple de 70/30 à 30/70 et mieux de 60/40 à 40/60.

Selon un mode de réalisation, la composition mise en œuvre dans le procédé
15 selon l'invention est anhydre.

Par « anhydre », on entend une composition comprenant moins de 5 % en poids d'eau, de préférence moins de 3 % en poids d'eau par rapport au poids total de la composition, et mieux exempte d'eau.

20 Polymère filmogène

Une composition selon l'invention peut comprendre, en outre, un ou plusieurs polymères filmogènes, distincts des polymères (photo)réticulables considérés selon l'invention et décrits précédemment.

Par « polymère filmogène », on désigne au sens de la présente invention, un
25 polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film isolable, notamment continu et adhérent, sur un support, notamment sur les cils ou la peau.

Ce polymère filmogène peut être choisi dans le groupe constitué par les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères
30 d'origine naturelle et leurs mélanges.

Un polymère filmogène convenant à l'invention peut être choisi en particulier parmi :

- les dérivés de polysaccharides, tels que les dérivés de cellulose ou de gomme de guar. Un dérivé de polysaccharides convenant à l'invention peut être un ester ou alkyléther de polysaccharide.

Par « ester ou alkyléther de polysaccharide », on désigne un polysaccharide formé de motifs répétitifs comportant au moins deux cycles identiques ou différents et présentant un degré de substitution par unité de saccharide compris entre 1,9 et 3 de préférence compris entre 2,2 et 2,9, et plus particulièrement entre 2,4 et 2,8. On désigne par substitution la fonctionnalisation des groupements hydroxyles en fonctions esters et/ou alkyléthers, et/ou la fonctionnalisation des groupements carboxyliques en fonctions esters.

Autrement dit, il peut s'agir d'un polysaccharide, partiellement ou totalement substitué par des groupements esters et/ou alkyléthers. De préférence, les groupements hydroxyles peuvent être substitués par des fonctions ester et/ou alkyléther en C₂-C₄.

On peut citer en particulier les esters de cellulose, tels que l'acétate de cellulose, les acétobutyrate de cellulose ou les acétopropianates de cellulose ; les alkyléthers de cellulose comme les éthylcelluloses, et les éthylguars ;

- les polymères synthétiques tels que les polyuréthanes, les polymères acryliques, les polymères vinyliques, les polyvinylbutyrals, les résines alkydes et les résines cétone/aldéhyde, les résines issues des produits de condensation d'aldéhydes, telles que les résines arylsulfonamide formaldéhyde comme la résine toluène sulfonamide formaldéhyde, les résines aryl-sulfonamide époxy ou encore les résines éthyl tosylamide ;

- les polymères d'origine naturelle, tels que les résines végétales telles que les dammars, l'élémi, les copals, le benjoin ; les gommes telles que la gomme laque, la gomme sandaraque et la gomme mastic.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition considérée selon l'invention comprend une teneur totale en polymère filmogène compris entre 1 et 60 % en poids, notamment entre 2 et 30 % en poids, en particulier entre 5 et 15 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

De préférence, il peut s'agir d'une dispersion aqueuse de particules d'au moins un polymère filmogène. Ces particules solides peuvent être de nature anionique, cationique ou neutre.

Une dispersion convenant à l'invention, peut comprendre un ou plusieurs types de particules, ces particules pouvant varier par leur taille, par leur structure et/ou par leur nature chimique.

La taille des particules de polymères en dispersion aqueuse peut varier de 5 à 500 nm, et est en particulier de 10 à 150 nm. On peut toutefois utiliser des particules de taille allant jusqu'à 1 micron.

La taille des particules peut être mesurée par exemple avec un appareil de type Brookhaven BI-90 par la technique de diffusion de la lumière, ou avec un granulomètre de type Malvern mastersizer 2000, ou bien encore par microscopie électronique.

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre un agent plastifiant favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent plastifiant peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée.

15 Phase particulière

La composition selon l'invention comprend de préférence une phase particulière, en particulier comprenant des particules solides choisies parmi les cires, les charges, les pigments et les nacres.

La composition peut comprendre de 1 à 50 % en poids, de préférence de 4 à 20 % de particules solides, par rapport au poids total de ladite composition.

Les cires et charges permettent avantageusement d'ajuster la fluidité et la viscosité de la composition, afin de lui conférer des propriétés de maquillage avantageuses, notamment un bon revêtement des cils.

25 Cires

La cire peut être présente dans la composition en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 25 % en poids, et préférentiellement allant de 5 % à 15 % en poids.

Selon un mode préféré de réalisation, la teneur en poids en pigments, nacres et charges peut être supérieure à la teneur en poids en cires.

Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 120 °C.

Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER.

5 Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.

On peut notamment utiliser les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricurry, la cire d'Alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne
10 à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les paraffines et l'ozokérite; les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch et les copolymères cireux ainsi que leurs esters.

On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32.

15 Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de jojoba isomérisée telle que l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans fabriquée ou commercialisée par la société Desert Whale sous la référence commerciale ISO-JOJOBA-50®, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée, le tétrastéarate de di-(triméthylol-
20 1,1,1 propane) vendu sous la dénomination "HEST 2T-4S" par la société HETERENE, le tétrabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendue sous la dénomination HEST 2T-4B par la société HETERENE.

On peut encore citer les cires de silicone comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone, les cires fluorées.

25 On peut également utiliser la cire obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique vendue sous la dénomination "PHYTOWAX Olive 18 L 57" ou bien encore les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique vendus sous la dénomination "PHYTOWAX ricin 16L64 et 22L73", par la société SOPHIM. De telles cires sont décrites dans la demande FR-A- 2792190.

30 La composition peut comprendre au moins une cire polaire.

Par « cire polaire », on entend des cires comprenant dans leur structure chimique, en plus des atomes de carbone et d'hydrogène, au moins un hétéroatome fortement électronégatif, tels que O, N ou P.

De préférence, la cire est choisie parmi la cire de carnauba, la cire de candelilla, la cire d'abeille naturelle (ou blanchie) et la cire d'abeille synthétique. Comme cire d'abeille synthétique, on peut citer la cire vendue sous le nom Cyclochem 326 A par Evonik Goldschmidt (nom INCI : Synthetic Beeswax).

La composition peut comprendre au moins une cire présentant une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa.

La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm.

Charges

Les charges peuvent être présentes dans la composition en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 30 % en poids, par exemple allant de 1 à 25 % en poids, par exemple allant de 5 % à 20 % en poids.

Par « charges », il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée, à l'exclusion des fibres. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc).

On peut notamment citer le mica, le kaolin, les poudres de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de

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

Elles peuvent être notamment de préférence choisies parmi le talc, la silice, l'amidon de riz, les poudres de polyamide (nylon[®]) et les poudres de polyméthacrylate de méthyle, notamment celles vendues sous la dénomination COVABEAD[®] LH85 par la société LCW.

Pigments et nacres

Les pigments et les nacres peuvent être présents dans la composition en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, par exemple allant de 0,1 % à 30 % en poids, par exemple allant de 1 % à 20 % en poids, par exemple allant de 3 % à 10 % en poids.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non.

On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique.

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

Par « nacres » ou « pigments nacrés », il faut comprendre des particules colorées de toute forme, irisées ou non, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées et qui présente un effet de couleur par interférence optique.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de

l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique de type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

Selon un mode particulier, les oxydes de fer seront présents en une teneur allant de 0,01 à 15 % en poids, de préférence de 0,01 à 10 % en poids par rapport au poids total de ladite composition.

Additifs

La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique.

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

A titre illustratif de ces additifs, peuvent notamment être cités les antioxydants, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, les épaississants, les vitamines, les tensioactifs, les fibres et leurs mélanges.

Par « fibre », il faut comprendre un objet de longueur L et de diamètre D tel que L soit supérieur à D , et de préférence, très supérieur à D , D étant le diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la section de la fibre. En particulier, le rapport L/D (ou facteur de forme) est choisi dans la gamme allant de 3,5 à 2500, de préférence de 5 à 500, et mieux de 5 à 150.

Les fibres utilisables dans la composition de l'invention peuvent être des fibres d'origine synthétique ou naturelle, minérale ou organique. Elles peuvent être courtes ou longues, unitaires ou organisées par exemple tressées, creuses ou pleines. Leur forme peut être quelconque et notamment de section circulaire ou polygonale (carrée, hexagonale ou octogonale) selon l'application spécifique envisagée. En particulier, leurs extrémités sont épointées et/ou polies pour éviter de se blesser.

En particulier, les fibres ont une longueur allant de 1 μm à 10 mm, de préférence de 0,1 mm à 5 mm et mieux de 0,3 mm à 3 mm. Leur section peut être comprise dans un cercle de diamètre allant de 2 nm à 500 μm , de préférence allant de 100 nm à 100 μm et mieux de 1 μm à 50 μm . Le poids ou titre des fibres est souvent donné en denier ou décitex et représente le poids en gramme pour 9 km de fil. De préférence, les

fibres selon l'invention ont un titre choisi dans la gamme allant de 0,01 à 10 deniers, de préférence de 0,1 à 2 deniers et mieux de 0,3 à 0,7 deniers.

Les fibres utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être choisies parmi les fibres rigides ou non rigides, elles peuvent être d'origine synthétique ou naturelle, minérales ou organiques.

Par ailleurs, les fibres peuvent être traitées ou non en surface, enrobées ou non, colorées ou non colorées.

A titre de fibres utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut citer les fibres non rigides telles que les fibres de polyamide (Nylon[®]) ou les fibres rigides telles que les fibres de polyimide-amide comme celles vendues sous les dénominations KERMEL[®], KERMEL TECH[®] par la société RHODIA ou de poly-(p-phénylène-téréphtalamide) (ou d'aramide) notamment vendues sous la dénomination Kevlar[®] par la société DUPONT DE NEMOURS.

Les fibres peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, en particulier de 0,1 % à 5 % en poids, et plus particulièrement de 0,3 à 3 % en poids.

Les compositions conformes à l'invention peuvent également comprendre au moins une matière colorante choisie parmi les colorants liposolubles et les colorants hydrosolubles.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C Orange 5, le jaune quinoléine, le rocou.

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

De préférence, la composition considérée selon l'invention est dénuée de photoinitiateur et/ou d'initiateur chimique.

Par photoinitiateur, on entend, au sens de la présente invention, un composé qui initie la réaction de photodimérisation et libère un radical sous une irradiation, notamment dans le domaine de l'UV.

A titre représentatifs des photoinitiateurs conventionnels et qui sont donc non requis selon l'invention, peuvent notamment être cités la thioxanthone, le rose de Bengale, la phloxine, l'éosine, l'érythrosine, la fluorescéine, l'acriflavine, la thionine, la riboflavine, la proflavine, les chlorophylles, l'hématoporphyrine, le bleu de méthylène et leurs
5 mélanges, cette liste n'étant pas limitative.

ETAPE (ii) : RETICULATION

Selon un mode de réalisation particulier, notamment dans le cadre du maquillage des paupières, l'étape (ii) peut être précédée d'une étape de lissage de ladite
10 couche de composition (M). Cette étape peut par exemple être effectuée à l'aide d'un moule à appliquer sur la surface de la couche de manière à en imposer une forme, ou encore par un système permettant d'araser ou d'enlever les surplus de mousse, par raclage.

Une telle étape permet avantageusement d'améliorer l'aspect lisse et homogène du revêtement formé.

15

Comme évoqué précédemment, le procédé de l'invention comporte au moins une étape (ii) d'exposition de tout ou partie de la surface de ladite couche foisonnée formée en étape (i) à des conditions propices à la réticulation dudit composé photoréticulable.

Il appartient à l'homme du métier de choisir les conditions adéquates
20 d'exposition, notamment au regard de la nature du composé photoréticulable mis en œuvre dans la composition.

L'étape (ii) peut consister en l'illumination à la lumière ambiante ou avec une source de lumière artificielle, de la surface de ladite couche.

La lumière ambiante ou artificielle peut émettre un rayonnement dans le visible
25 et/ou dans l'UV. De préférence, elle émet au moins une proportion de rayonnement dans l'UV, par exemple une proportion d'UV d'au moins 2 % de l'éclairement énergétique total de la lumière ambiante.

Selon un mode de réalisation particulier, l'étape (ii) comprend, voire consiste, en, l'illumination à la lumière ambiante de la surface de ladite couche, en particulier
30 pendant une durée d'au moins 1 minute.

La durée d'exposition à la lumière ambiante peut aller plus particulièrement de 10 secondes à 15 minutes, notamment de 5 à 10 minutes.

Selon un autre mode de réalisation particulier, l'étape (ii) comprend, voire consiste en, l'illumination avec une source de lumière artificielle de la surface de ladite couche.

La durée d'exposition à ladite lumière artificielle peut aller de 10 secondes à 10 minutes, en particulier de 30 secondes à 5 minutes.

Le système d'éclairage permettant de fournir une lumière artificielle peut par exemple consister en un éclairage avec une lampe, un flash, un laser, des LEDs, par exemple sous forme d'une matrice de LEDs.

La source de lumineuse artificielle peut émettre un rayonnement dans le domaine visible et/ou un rayonnement dans l'UV.

La lumière émise peut être ou non monochromatique. La longueur d'onde de la lumière émise est de préférence centrée sur 365 nm, en particulier comprise entre 400 nm et 700 nm, et mieux entre 365 nm et 550 nm.

La réticulation peut s'initier par l'illumination sans nécessiter de photoinitiateur.

De préférence, il s'agira d'une source de lumière artificielle émettant une énergie d'au moins $0,2 \text{ mW/cm}^2$, en particulier de $0,5$ à 20 mW/cm^2 .

La réticulation peut se produire avec une intensité lumineuse réduite, le système d'éclairage peut produire par exemple une intensité lumineuse inférieure à 50 mJ/cm^2 ou même à 10 J/cm^2 .

En particulier, l'énergie lumineuse dans l'UV est de préférence inférieure à 10 J/cm^2 .

La double caractéristique de l'absence de photoinitiateur et d'intensité lumineuse relativement faible est particulièrement avantageuse car elle permet de limiter les effets néfastes d'initiateurs agressifs ou d'exposition prolongée à une lumière intense, en particulier dans les longueurs d'onde UV.

L'homme du métier sera à même d'adapter les caractéristiques de l'illumination, en termes notamment de durée d'exposition et de longueurs d'onde du rayonnement, au regard de la nature du composé photoréticulable mis en œuvre.

Ainsi, la photoréticulation des polyuréthanes porteurs de groupements (méth)acrylate nécessitera une lumière émettant au moins un rayonnement dans l'UV,

tandis que la photoréticulation des polymères de type PVA-SbQ pourra être opérée avec un rayonnement dans le visible.

5 D'autres variantes du procédé de l'invention, dans le cas de la mise en œuvre d'une composition à expansion retardée, sont décrites ci-après.

Ainsi, selon une première variante de réalisation, l'étape (ii) peut être opérée, sur tout ou partie de la surface de ladite couche, avant la complète expansion de la composition à expansion retardée (E).

10 Il est ainsi possible de stopper l'expansion de la composition lorsque la couche a atteint l'épaisseur souhaitée.

Selon encore une autre variante, il est possible de procéder à une illumination hétérogène de la couche formée.

15 Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, le procédé de l'invention peut comprendre au moins une étape d'illumination, telle que décrite précédemment, d'une ou plusieurs zones localisées de la surface de ladite couche de composition à expansion retardée (E), avant la complète expansion de ladite composition (E), voire immédiatement après son application (a) et préalablement à son expansion (b).

20 Lesdites zones peuvent par exemple être définies à l'aide d'un cache apte à permettre l'illumination uniquement de la ou desdites zones.

En particulier, le procédé peut comprendre au moins deux étapes d'illumination opérées pour des zones localisées différentes de la surface de ladite couche de composition à expansion retardée (E), et lorsque ladite composition a atteint des taux de foisonnement différents.

25 Il est ainsi possible d'obtenir des effets de volume variés, en créant des zones de revêtement plus ou moins épaisses.

Cette variante est particulièrement avantageuse dans le cas de la mise en œuvre d'une composition de type eye-liner, pour créer un trait de maquillage présentant des effets de relief originaux.

30

Le procédé de l'invention peut comprendre, en outre, une ou plusieurs étapes ultérieures de superposition au revêtement formé à l'issue de l'étape (ii) d'une ou plusieurs

couches additionnelles de composition(s) classiques, en particulier de mascaras ou d'eye-liners conventionnels.

La présente invention sera mieux comprise au moyen des exemples qui suivent.

5 Ceux-ci sont présentés à titre d'illustration de l'invention et ne peuvent pas être interprétés comme limitant la portée de celle-ci.

EXEMPLES

10 **EXEMPLE 1**

Mascara

Préparation de la composition

Les phases 1 et 2 décrites dans le tableau 1 ci-dessous sont mélangées dans les proportions pondérales suivantes :

15 phase A : 97,25 %

phase B : 2,75 %

20

25

30

TABLEAU 1

Composés	Références commerciales	Quantité (% massique)
PHASE A		
Acide myristique	Acide myristique 98% pastilles de Stearinerie Dubois	2,5
Acide stéarique	Stearine TP 1200 pastilles (DUB 50P) de Stearinerie Dubois	1
Alcool cétyle	Lanette 16 de Cognis (BASF)	1
Aminométhyl propanediol	AMPD ULTRA PC de Dow Chemical	0,5
PEG-40 huile ricin hydrogénée	Eumulgin HRE 40 de Cognis (BASF)	0,5
Cyclopentasiloxane (et) diméthiconol	Xiameter PMX-1501 Fluid de Dow Corning	3
Gomme de xanthane	Keltrol CG de CP Kelco	0,5
Copolymère styrène/acrylates/méthacrylate d'ammonium (et) laureth sulfate de sodium (et) caprylyl glycol	Syntran 5760 CG de Interpolymer	15
PVA SbQ (Poly(vinyl alcohol) avec groupes pendants N-méthyl styryl pyridium sous forme de sel méthylsulfate à 13,3 % en poids dans l'eau)	MQ2012 par la société MURAKAMI	35,3
Cire de carnauba	Cerauba T1 de Baerlocher	2
Back 2 (et) laureth-21	WD-CB2 de Daito Kasei Kogyo	6
Conservateurs		0,7
Eau désionisée		32
Total		100

PHASE B		
Isopentane (75%) (et) isobutane (25%)	Novaspray IP/IBU (75/25) de Inventec	100

5 Application sur les cils

La composition est appliquée sur les cils à l'aide d'un peigne de mascara. On laisse le revêtement à la lumière ambiante pendant 3 minutes.

Résultat

On obtient un revêtement épais d'environ 200 µm.

Après 10 minutes, on peut toucher les cils avec les doigts, sans affecter l'aspect, en particulier le volume, du revêtement formé.

5

EXEMPLE 2**Eyelinér**Préparation de la composition

Les phases 1 et 2 décrites dans le tableau 1 ci-dessous sont mélangées dans les proportions pondérales suivantes :

phase A : 97,25 %

phase B : 2,75 %

TABLEAU 2

Composés / Références commerciales	Quantité (% massique)
Phase A	
Copolymère styrène/acrylates/méthacrylate d'ammonium (et) laureth-12 sulfate de sodium	28
PPG-2 butyl éther	2
Dispersion de Black 2 (et) laureth-21 dans l'eau	24
PVA SbQ (Poly(vinyl alcohol) avec groupes pendants N-méthyl styryl pyridium sous forme de sel méthylsulfate, commercialisé sous la référence MQ2012 par la société MURAKAMI à 13,3 % en poids dans l'eau)	36,6
Black 2 (et) laureth-21	6
Conservateurs	3
Hydroxyéthylcellulose	0,4
Total	100
Phase B	
Isopentane (75%) et isobutane (25%)	100

15

REVENDICATIONS

1. Procédé cosmétique de maquillage des yeux, comprenant au moins les étapes consistant en :

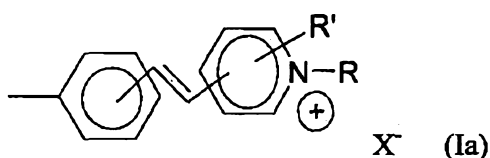
5 (i) former, sur tout ou partie des cils, sourcils et/ou paupières, une couche foisonnée d'une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un composé photoréticulable, ledit composé comportant au moins un groupe photodimérisable activé possédant au moins une double liaison activée ; et

10 (ii) exposer tout ou partie de la surface de ladite couche formée en étape (i) à des conditions propices à la réticulation dudit composé photoréticulable.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit composé photoréticulable porte une ou plusieurs fonction(s) cyclisable(s) selon une réaction 2/2, sensible(s) à l'irradiation lumineuse en l'absence de photoinitiateur et/ou d'initiateur chimique.

15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ledit groupe photodimérisable activé est choisi parmi :

a) les groupes photodimérisables portant une fonction stylbazolium de formule (Ia) ou (Ib) :

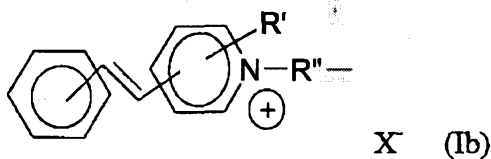


20 où

- R représente l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

- R' représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, et

25 - X⁻ désigne un ion choisi parmi les ions chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tetrafluoroborates, méthylsulfates, phosphates, sulfates, méthanesulfonates, p-toluènesulfonates ;

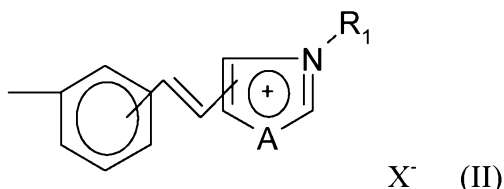


où

- R'' désigne un radical alkylène divalent ayant de 2 à 8 atomes de carbone,
- R' représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, et
- X⁻ ayant la même signification que celle décrite pour la formule (Ia) précédente ;

et/ou

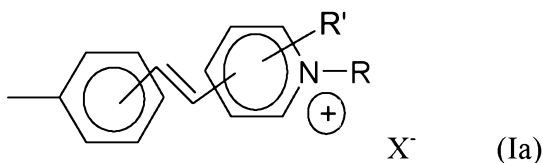
- 5 b) les groupes photodimérisables portant une fonction styrylazolium de formule (II) :



dans laquelle :

- R₁ désigne l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄ ou
- 10 hydroxyalkyle en C₁-C₄,
- A désigne un atome de soufre, un atome d'oxygène, ou un groupement NR' ou C(R')₂, R', R' représentant l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, et
- X⁻ ayant la même signification que celle décrite pour la formule (Ia) précédente.

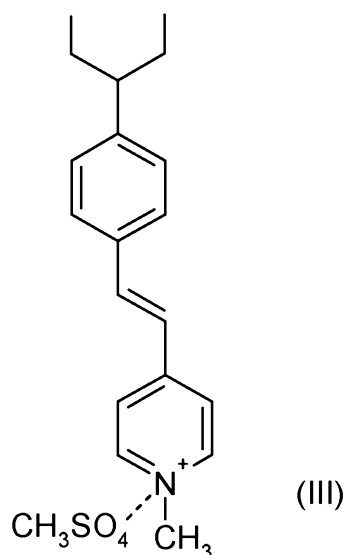
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel
- 15 le groupe photodimérisable est un groupe photodimérisable portant une fonction styrbazolium de formule (Ia) :



où

- R représente l'atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄ ou
- 20 hydroxyalkyle en C₁-C₄.
- R' représente l'atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄, et
- X⁻ désigne un ion choisi parmi les ions chlorures, bromures, iodures, perchlorates, tétrafluoroborates, méthylsulfates, phosphates, sulfates, méthanesulfonates, p-toluènesulfonates.

- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le composé photoréticulable est un alcool polyvinylique fonctionnalisé en partie par une ou plusieurs fonction(s) hydroxyle(s) et une ou plusieurs fonction(s) de formule (III) :



5 6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit composé photoréticulable est choisi parmi les polymères ou oligomères polyuréthanes et/ou polyurées porteurs de groupements (méth)acrylate, en particulier les oligomères (méth)acrylate polyuréthane.

10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape (ii) comprend l'illumination à la lumière ambiante de la surface de ladite couche, ladite lumière ambiante émettant en particulier au moins une proportion de rayonnement dans l'UV.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape (ii) comprend l'illumination de la surface de ladite couche avec une source de lumière artificielle, en particulier émettant une proportion de rayonnement dans l'UV.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit revêtement obtenu à l'issue de l'étape (ii) présente une épaisseur allant de 10 μm à 5 mm, en particulier de 50 μm à 2 mm et plus particulièrement de 100 μm à 500 μm .

20 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite couche foisonnée est formée *via* au moins les étapes consistant en :

(a) appliquer sur tout ou partie des cils, sourcils ou paupières, au moins une couche d'une composition à expansion retardée comprenant au moins ledit composé photoréticulable et au moins un composé automoussant, et

(b) exposer tout ou partie de ladite couche de l'étape (a) à des conditions
5 propices à l'expansion de ladite composition.

11. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel ledit composé automoussant est choisi parmi les systèmes d'expansion lente comme l'isopentane, les systèmes libérant un gaz, tels que les systèmes libération du CO₂ par acidification d'un carbonate ou de l'eau oxygénée rendue instable par alcalinisation ou ajout d'un composé
10 favorisant la dismutation de l'eau et les systèmes moussants ou expansibles à la chaleur.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, dans lequel ledit composé automoussant est un système d'expansion lente choisi parmi les hydrocarbures volatils et les hydrocarbures volatils halogénés de point d'ébullition allant de -20 à 40 °C, en particulier parmi les hydrocarbures aliphatiques en C₄-C₆, linéaires ou ramifiés.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel ledit composé automoussant est choisi parmi le n-pentane, l'isopentane, le néopentane, le n-butane, l'isobutane, l'isohexane et leurs mélanges ; et de préférence l'isopentane.

14. Procédé selon la revendication 12 ou 13, dans lequel l'étape (b) est réalisée sous atmosphère ambiante, en particulier pendant une durée allant de 10 secondes à 5
20 minutes.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, dans lequel l'étape (ii) est opérée, sur tout ou partie de la surface de ladite couche, avant la complète expansion de la composition à expansion retardée.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel ladite
25 couche foisonnée est formée, simultanément à son application à la surface des cils, sourcils ou paupières, à partir d'une composition de base non foisonnée comprenant ledit composé photoréticulable, et à l'aide d'un dispenseur de composition foisonnée apte à délivrer la composition de base sous forme d'une composition foisonnée.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☒ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 2010/103420 A2 (OREAL [FR]; SAMAIN HENRI [FR]; GIRON FRANCK [FR]; DE BONI MAXIME [JP])

16 septembre 2010 (2010-09-16)

GB 2 407 496 A (DOW CORNING [US])

4 mai 2005 (2005-05-04)

US 2012/085364 A1 (MALLE GERARD [FR] ET AL)

12 avril 2012 (2012-04-12)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT