

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 juillet 2010 (08.07.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/076489 A2

(51) Classification internationale des brevets :

A61K 8/81 (2006.01) *A61Q 5/06* (2006.01)
A61K 8/84 (2006.01) *A61K 8/72* (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01) *A61Q 5/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2009/052549

(22) Date de dépôt international :

15 décembre 2009 (15.12.2009)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0858611	15 décembre 2008 (15.12.2008)	FR
0858612	15 décembre 2008 (15.12.2008)	FR
61/149,468	3 février 2009 (03.02.2009)	US
61/149,469	3 février 2009 (03.02.2009)	US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
L'OREAL [FR/FR]; 14 Rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **VIC, Gabin**
[FR/FR]; 1210 Route de St Jean de Braye, F-45400
Semoy (FR).

(74) Mandataires : **CATHERINE, Alain** et al.; Cabinet
HARLE et PHELIP, 7 rue de Madrid, F-75008 Paris
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : COSMETIC COMPOSITION CONTAINING A POLYAMINE HAVING DIAZIRINE GROUPS AND USE THEREOF FOR PHOTO-GRAFTING PIGMENTS AND/OR MICRO- OR NANOPARTICLES

(54) Titre : COMPOSITION COSMÉTIQUE COMPRENANT UNE POLYAMINE PORTANT DES GROUPES DIAZIRINES ET UTILISATION POUR LE PHOTO-GREFFAGE DE PIGMENTS ET/OU DE MICRO OU NANOPARTICULES

(57) Abstract : The invention relates to a cosmetic composition that contains, in a cosmetically acceptable medium: one or more photo-activated compounds obtained from polyamine polymers, containing at least two -NH- and/or -N- amino units to which at least two photo-activated diazirine groups are covalently bonded; and b) one or more pigments and/or one or more micro- or nanoparticles.

(57) Abrégé : Composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, - a) un ou plusieurs composés photo-activables obtenus à partir de polymères polyamines, contenant au moins deux motifs aminés -NH- et/ou -N-, sur lesquels sont liés de manière covalente au moins deux groupes diazirines photo-activables, et - b) un ou plusieurs pigments et/ou une ou plusieurs micro- ou nanoparticules.



WO 2010/076489 A2

Composition cosmétique comprenant une polyamine portant des groupes diazirines et utilisation pour le photo-greffage de pigments et/ou de micro ou nanoparticules

L'invention se rapporte à une composition cosmétique comprenant un composé photo-activable issu d'un polymère polyamine sur lequel sont liés de manière covalente au moins deux groupes diazirines photo-activables, et un ou plusieurs pigments et/ou une ou plusieurs micro ou nano particules. L'invention se rapporte encore à l'utilisation de cette composition pour fixer des pigments et/ou des micro ou nanoparticules sur les matières kératiniques.

Les produits mis en œuvre pour fixer des agents cosmétiques, en particulier des pigments et/ou des micro ou nano particules, sur les matières kératiniques présentent généralement l'inconvénient d'être éliminés très vite au lavage ou lors d'autres traitements.

Pour surmonter cet inconvénient, on cherche généralement à greffer les pigments et/ou les micro ou nano particules sur les matières kératiniques.

Le greffage de pigments sur les matières kératiniques permet de colorer les cheveux en surface et d'obtenir ainsi une coloration non dégradante pour la fibre capillaire.

Le greffage des micro ou nano particules, en surface sur les matières kératiniques permet d'obtenir des effets de coiffage durable des cheveux, de douceur ou de brillance suivant la nature des micro ou nano particules.

Le greffage de pigments et/ou des micro ou nano particules en surface des matières kératiniques est particulièrement difficile à réaliser. En effet, il doit se faire sous des conditions douces applicables en cosmétique, afin de ne pas dégrader la fibre capillaire. De plus, il faut stabiliser les pigments et/ou les micro ou nano particules dans la composition cosmétique éventuellement de coloration tout en permettant qu'il s'adsorbe sur la surface des cheveux avant d'effectuer le greffage.

On connaît du document FR 2 839 446 une composition cosmétique photo-activable comprenant une diazirine et un actif cosmétique liés de manière covalente pour former un composé diazirine-actif. Cette composition photo-activable est utilisée pour fixer des actifs cosmétiques sur des matières kératiniques, au moyen du composé diazirine qui assure la liaison entre l'agent cosmétique et les matières kératiniques.

On connaît encore du document FR 2 831 534 un composé photo-activable comprenant une molécule support sur laquelle sont liés de manière covalente au moins deux groupes fonctionnels photo-activables. Au moyen du composé photo-activable décrit dans ce document, on assure le greffage covalent des actifs cosmétiques présents dans le milieu sur la matière kératinique.

On connaît du document WO 2006/018729 des polymères polyamines portant des groupes diazirines photo-activables pouvant être photo-greffés sur la surface d'un substrat, en vue d'utilisations cosmétiques.

On connaît encore du document FR 2 870 733 une composition pour la coloration des fibres kératiniques comprenant un composé portant une fonction amine, un pigment différent de l'oxyde de fer, de l'oxyde de titane et de la silice, et un agent de couplage chimique pour la formation de liaisons amide, cet agent de couplage étant généralement choisi parmi les dérivés du carbodiimide. Cette composition permet d'obtenir des colorations qui sont visibles sur support foncé sans qu'il soit nécessaire d'éclaircir ou de décolorer les fibres, et qui présentent une bonne résistance aux shampooings. Cependant, le procédé d'application nécessite en général plusieurs étapes et les agents de couplage utilisés ne sont pas toujours d'une parfaite innocuité. Par ailleurs, ce système ne permet pas facilement une localisation de l'effet.

Il existe donc un besoin de disposer d'une composition cosmétique qui permet de fixer de manière simple et sûre des pigments et/ou des micro ou nano particules de manière durable sur la matière kératinique, sans dégrader la matière kératinique, cette fixation devant pouvoir être facilement localisée.

L'invention a donc pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable :

- a) un ou plusieurs composés photo-activables, obtenus à partir de polymères polyamines contenant au moins deux motifs aminés $-NH-$ et/ou $-N-$, sur lesquels sont liés de manière covalente au moins deux groupes diazirines photo-activables, et
- b) un ou plusieurs pigments et/ou une ou plusieurs micro ou nano particules.

Le ou les polymères polyamines utilisables permettant l'obtention du ou des composés photo-activables de la composition selon l'invention peuvent être linéaires, ramifiés, hyperbranchés ou dendrimériques.

Les polymères hyperbranchés sont des constructions moléculaires ayant une structure ramifiée, en général autour d'un cœur. Leur structure est en règle générale dépourvue de symétrie : les unités de base ou monomères ayant servi à la construction du polymère hyperbranché peuvent être de natures différentes et leur répartition est irrégulière. Les branches du polymère peuvent être de natures et de longueurs différentes. Le nombre d'unités de base, ou monomères, peut être différent suivant les différentes ramifications. Tout en étant asymétriques, les polymères hyperbranchés peuvent avoir : une structure extrêmement ramifiée, autour d'un cœur ; des couches ou générations successives de ramifications ; une couche de chaînes terminales.

Les polymères hyperbranchés sont généralement issus de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères AB_x , A et B étant des groupements réactifs susceptibles de réagir ensemble, x étant un entier supérieur ou égal à 2, mais d'autres procédés de préparation peuvent être envisagés. Les polymères hyperbranchés se caractérisent par leur degré de polymérisation $DP = 1/b$, b étant le pourcentage de fonctionnalités, non terminales, de B qui n'ont pas réagi avec un groupement A. La condensation étant non systématique, au contraire de la synthèse de dendrimères, le degré de polymérisation

est inférieur à 100%. De façon habituelle, par les méthodes de synthèse connues, DP est compris entre 15 et 90%.

On peut également faire réagir un groupement terminal T sur le polymère hyperbranché pour obtenir une fonctionnalité particulière en extrémité de chaînes.

5 Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux. De tels polymères, dits pontés, entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.

10 Les dendrimères sont des polymères et oligomères hautement ramifiés ayant une structure chimique bien définie, et l'on dit que ce sont des polymères hyperbranchés « parfaits ».

En règle générale, les dendrimères comprennent un cœur, un nombre déterminé de générations de branches, ou fuseaux, et des groupes terminaux. Les générations de fuseaux sont constituées d'unités structurelles, qui sont identiques pour une même
15 génération de fuseaux et qui peuvent être identiques ou différentes pour des générations de fuseaux différentes. Les générations de fuseaux s'étendent radialement en une progression géométrique à partir du cœur. Les groupes terminaux d'un dendrimère de la N^{ième} génération sont les groupes fonctionnels terminaux des fuseaux de la N^{ième} génération ou génération terminale.

20 La définition des dendrimères donnée ci-dessus inclut des molécules à ramifications symétriques. Elle inclut également des molécules à ramification non symétrique, comme par exemple les dendrimères dont les fuseaux sont des groupements lysine, dans lesquels le branchement d'une génération de fuseaux sur la précédente se fait sur les amines α et ϵ de la lysine, ce qui conduit à une différence
25 dans la longueur des fuseaux des différentes ramifications.

Les polymères denses en étoiles, ou « dense star polymer », les polymères éclatés en étoile, ou « starburst polymer », les dendrimères en baguette, ou « rod-shaped dendrimer », sont inclus dans la présente définition des dendrimères. Les molécules dénommées arborols et molécules en cascade entrent également dans la
30 définition des dendrimères selon la présente invention.

Plusieurs dendrimères peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux pour donner des entités connues sous le nom de « dendrimères pontés », « agrégats de dendrimères » ou « bridged dendrimer ». De telles entités sont incluses dans la
35 définition des dendrimères selon la présente invention.

Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclue des ensembles
40 monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.

Le ou les polymères polyamines utilisables pour former le ou les composés photo-activables de la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi :

- les polyalkylèneimines, de préférence les poly(alkylène (C₂-C₅) imines),

- les polymères greffés par un alkylèneimine en (C₂-C₅), de préférence les polymères greffés par l'éthylèneimine, mieux les polyamidoamines, réticulés ou non, greffés par l'éthylèneimine,

- les copolymères à base d'aminoalkyl (C₁-C₄) (méth)acrylate, de préférence à base d'aminoéthyl(méth)acrylate,

- les polyallylamine,

- les polycondensats d'au moins un composé choisi parmi la pipérazine, la 1-(2-aminoéthyl)pipérazine, la 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine, la 1-alkyl (C₁-C₂₅) pipérazine, la 1,4-di(alkyl (C₁-C₂₅)) pipérazine, la 1-(2-hydroxy(alkyl (C₂-C₂₅))) pipérazine, l'imidazole, l'alkylimidazole en C₁-C₂₅, ou leurs mélanges, avec au moins un composé choisi parmi un alkylène dihalide en C₆-C₂₂, une épihalohydrine et/ou un bisépoxyde en C₈-C₂₂,

- les polymères contenant dans leur structure au moins 2 unités successives d'un même acide aminé basique, l'expression au moins 2 unités inclut notamment au moins 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 unités,

- les polyamidoamines,

- les dendrimères contenant des amines primaires en position terminale.

Parmi les polyalkylèneimines utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les polyéthylèneimines et les polypropylèneimines.

Les polyéthylèneimines (PEI) utilisables selon l'invention présentent généralement la formule suivante :



où n est le nombre moyen d'unités éthylèneimine, n étant compris entre 5 et 10 000.

Les homopolymères d'éthylèneimine peuvent être branchés.

On peut citer en particulier la PEI-7 (n=7), la PEI-15 (n=15), la PEI-30 (n=30), la PEI-45 (n=45), la PEI-275 (n=275), la PEI-700 (n=700), la PEI-1000 (n=1000), la PEI-1400 (n=1400), la PEI-1500 (n=1500), la PEI-1750 (n=1750), et la PEI-2500 (n=2500).

Les polyéthylèneimines sont notamment décrites dans les documents : « KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY », 3^{ème} édition, vol.20, 1982, p.214-216, et « Polyethyleneimine Prospective Application » H.N. Feigenbaum, Cosmetics & Toiletries, 108, 1993, p.73.

Les polymères polyamines utilisables pour former le ou les composés photo-activables de la composition selon l'invention peuvent être également choisis parmi les polymères greffés par un alkylèneimine en (C₂-C₅), de préférence les polymères greffés par l'éthylèneimine, mieux les polyamidoamines, réticulés ou non, greffés par l'éthylèneimine.

Les polyamidoamines peuvent être préparées à partir de polyalkylène polyamines choisies parmi celles ayant de 3 à 10 atomes de carbone, comme par exemple la diéthylène tri-amine, la triéthylène tétramine, la dipropylène tri-amine, la tripropylène tétramine, la di-hexa méthylène triamine, l' amino propyléthylène di-amine, la bis-aminopropyléthylène di-amine, ainsi que leurs mélanges, et à partir d'un acide aliphatique monocarboxylique.

Comme expliqué précédemment, le ou les polymères polyamines peuvent être également choisis parmi les polycondensats d'au moins un composé choisi parmi a) la pipérazine, la 1-(2-aminoéthyl)pipérazine, la 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine, la 1-alkyl (C_1 - C_{25}) pipérazine, la 1,4-di(alkyl (C_1 - C_{25})) pipérazine, la 1-(2-hydroxy(alkyl (C_2 - C_{25}))) pipérazine, l'imidazole, l'alkylimidazole en C_1 - C_{25} , ou leurs mélanges, avec au moins un composé choisi parmi b) un alkylène dihalide en C_6 - C_{22} , une épihalohydrine et/ou un bisépoxyde en C_8 - C_{22} .

Avantageusement, le ou les constituants du groupe a) et le ou les constituants du groupe b) sont présents dans un rapport molaire compris entre 1 : 0,8 et 1 : 1,1.

Un polycondensat préféré est par exemple le polycondensat de pipérazine et d'imidazole avec l'épihalohydrine.

De tels polycondensats utilisables dans la composition selon l'invention sont notamment décrits dans le brevet US 6,025,322.

Le ou les polymères polyamines utilisables pour former le ou les composés photo-activables de la composition selon l'invention peuvent également être choisis parmi les polymères contenant dans leur structure au moins 2 unités successives d'un même acide aminé basique.

Le ou lesdits acides aminés basiques sont choisis de préférence parmi l'ornithine, l'asparagine, la glutamine, la lysine et l'arginine.

Lesdits polymères polyamines contenant au moins 2 unités successives d'un même acide aminé basique utilisables dans la composition selon l'invention contiennent généralement 2 à 10000 unités d'acide aminé basique.

De préférence, le polymère polyamine utilisé pour former le ou les composés photoactivables est différent de l'ovalbumine, l'albumine, la kératine et le collagène.

Le ou les polymères polyamines constituant le ou les composés photo-activables de la composition selon l'invention peuvent encore être choisis parmi les dendrimères contenant des amines primaires en position terminale.

Par dendrimères contenant des amines primaires en position terminale, on entend des composés polymères étant constitués d'un cœur et de génération d'unités de base, monomères ou fuseaux, sur lesquels un groupe terminal T porteur d'une fonction amine primaire a été greffé.

On peut citer par exemple les dendrimères polyamidoamines, tels que ceux commercialisés sous la référence commerciale STARBURST® PAMAM par la société DENDRITECH (copolymères séquencés d'éthylène diamine et d'acrylate de méthyle),

ou ceux commercialisés sous la référence commerciale ASTROMOLS® (DAB) par la société DSM.

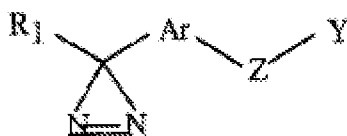
De préférence, les polyamines utilisées pour obtenir les polymères de l'invention sont choisies parmi les polyéthylène imines (PEI), les polylysines et les polyallylamine.

5 Comme expliqué précédemment, au moins deux groupes diazirines photo-activables sont liés de manière covalente sur ledit polymère polyamine.

Par groupes diazirines photo-activables, on entend des groupes diazirines capables de générer des espèces réactives (carbènes, nitrènes, espèces radicalaires par exemple) par simple exposition à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprises entre 200 et 450 nm, de préférence 300 et 450 nm et de manière encore plus préférée 300 et 380 nm. Cette exposition peut être réalisée au moyen de simulateurs solaires, de lampes UV ou par simple action du rayonnement solaire. Ces espèces réactives présentent la propriété de pouvoir s'insérer de façon non sélective dans de nombreuses liaisons chimiques telles que des liaisons C-H, N-H, O-H, C-C, 10 C=C, S-H, S≡C, de la matière kératinique.

De préférence, les groupes diazirines liés de manière covalente sur le polymère polyamine sont obtenus par greffage sur le polymère polyamine d'une diazirine de formule :

20

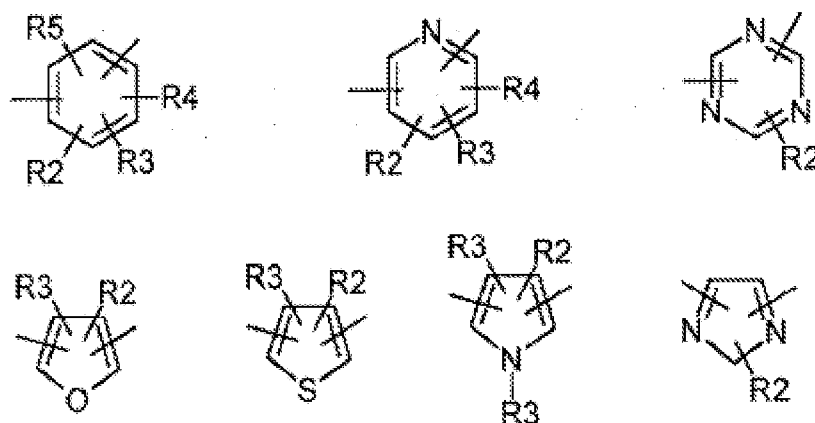


25 dans laquelle R₁ est choisi dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C₂ à C₁₀ linéaire ou ramifié, un alkynyle en C₂ à C₁₀ linéaire ou ramifié, CF₃, CCl₃, CBr₃, NR'₃⁺, SR'₂⁺, SH₂⁺, NH₃⁺, NO₂, SO₂R', C≡N, COOH, F, Cl, Br, I, OR, COOR', SO₃H, COR', SH, SR', OH, où R' est un radical alkyle en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié,

30 Z est une liaison covalente simple ou un groupe espaceur qui est une chaîne carbonée, linéaire ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, en C₁-C₁₀₀, de préférence C₁-C₅₀, cette chaîne pouvant être interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, le silicium ou le phosphore et pouvant aussi comprendre un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyles, amines, thiols, carbamates, 35 éthers, acides, esters, amides, cyano, uréido,

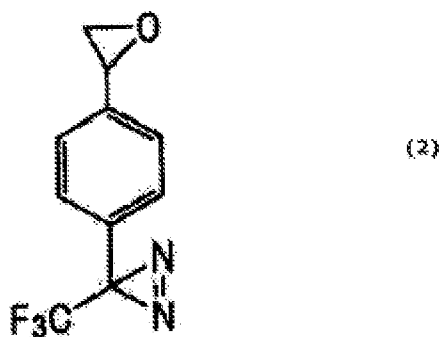
Y représente une fonction choisie dans le groupe formé par les alcools, amines, thiols, thiosulfates, acides carboxyliques et ses dérivés tels que les anhydrides, chlorures d'acide, esters, les acétals et héli-acétals, les aminaux et héli-aminaux, les cétones, les aldéhydes, alpha-hydroxycétones, les alpha-halocétones époxydes, les lactones, thiolactones, azalactones, isocyanate, thiocyanate, imines, imides (succinimides, glutimides), imidoesters, aziridines, imidates, oxazine et oxazoline, oxazinium et oxazolinium, les halogènes (fluor, chlore, iode, brome), les chlorotriazines, chloropyrimidines, chloroquinoxalines, chlorobenzotriazoles, les halogénures (X=F, Cl, I ou Br) de sulfonyle ; SO₂X, les siloxanes, silanols, silanes, les pyridyldithio, les N-hydroxysuccinimide esters, les vinyliques activés ou non activés parmi lesquels les acrylonitriles, esters acryliques et méthacryliques, acides et esters crotoniques, acides et esters cinnamiques, styrènes, butadiènes, éthers de vinyle, vinyle cétone, esters maléiques, maléimides, vinyl sulfones, les hydrazines, les phényl glyoxals, les époxy,

Ar représente un noyau aromatique choisi dans le groupe formé par :



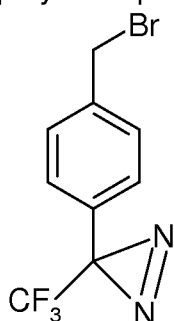
dans lesquels R₂, R₃, R₄ et R₅ représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux choisis dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié, un radical alkenyle en C₂ à C₁₀ linéaire ou ramifié, un alkynyle en C₂ à C₁₀ linéaire ou ramifié, CF₃, CCl₃, CBr₃, NR'₃⁺, SR'₂⁺, SH₂⁺, NH₃⁺, NO₂, SO₂R', C≡N, COOH, F, Cl, Br, I, OR, COOR', SO₃H, COR', SH, SR', OH, où R' est un radical alkyle en C₁ à C₁₀ linéaire ou ramifié.

Une diazirine particulièrement préférée pour former des groupes diazirines sur le polymère polyamine est le 3-(4-Oxiranylphényl)-3-trifluorométhyl-3H-diazirine de formule suivante :



Un procédé de synthèse du composé (2) est décrit dans la demande WO 2006/019116.

- 5 Une autre diazirine particulièrement préférée pour former des groupes diazirines sur le polymère polyamine est le composé de formule suivante :



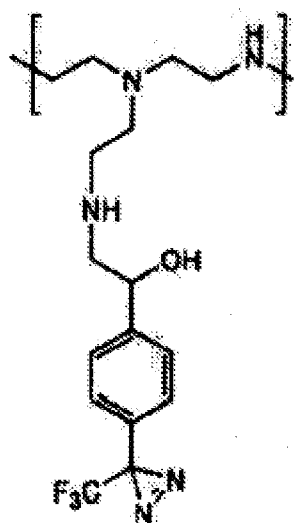
(5)

Le composé de formule (5) peut être obtenu par un procédé tel que celui décrit dans M. Nassal, J. Am. Chem. Soc., 106, 7540-7545 (1984).

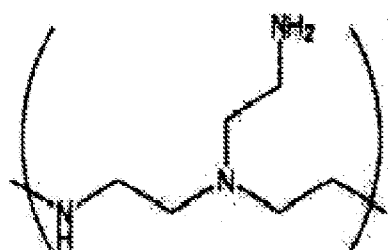
- 10 Un procédé de synthèse des polyamines portant des groupes diazirines obtenues à partir des composés (2) ou (5) est décrit dans la demande WO2006/018729.

Les réactions chimiques qui sont mises en œuvre pour synthétiser le composé photo-activable présent dans la composition selon l'invention dépendent des groupements Y et des groupements complémentaires sur le polymère polyamine, toutes les réactions chimiques classiques pouvant être utilisées. De façon analogue, on peut prévoir de protéger les groupements que l'on ne souhaite pas voir réagir. Toutes les réactions classiques de protection et de dé-protection des fonctions réactives peuvent être utilisées.

- 20 Selon un premier mode de réalisation préféré de l'invention, le composé photo-activable est un composé photo-activable (10) comprenant un motif de formule (3) et un motif de formule (A), et ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2 000 et 100 000 :



(3)



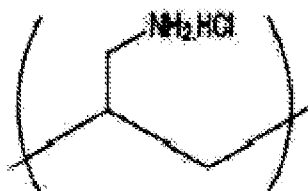
(A)

Généralement, le rapport molaire du motif de formule (3) et du motif de formule (A) est compris entre 1:50 et 1:2.

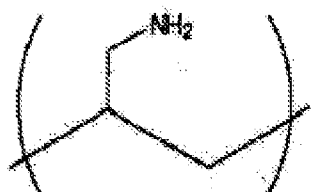
- 5 Selon un second mode de réalisation préféré de l'invention, le composé photo-activable est un composé photo-activable (11) comprenant un motif de formule (4), un motif de formule (B) et un motif de formule (B'), et ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2000 et 150 000 :



(4)



(B)



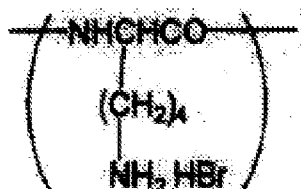
(B')

Généralement, le rapport molaire du motif de formule (4) et des motifs de formule (B) et (B') est compris entre 1:50 et 1:2.

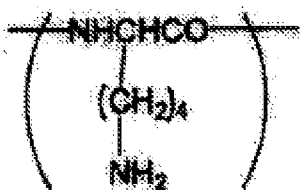
- 5 Selon un troisième mode de réalisation préféré de l'invention, le composé photo-activable est un composé photo-activable (12) comprenant un motif de formule (6), un motif de formule (C) et un motif de formule (C'), et ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2 000 et 150 000 :



(6)



(C)



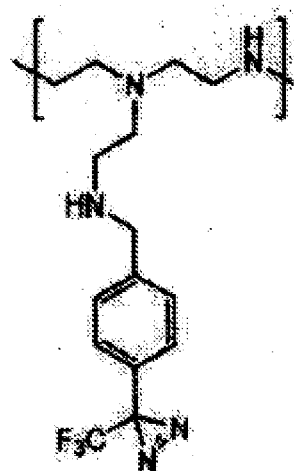
(C')

Généralement, le rapport molaire du motif de formule (6) et des motifs de formule (C) et (C') est compris entre 1:50 et 1:2.

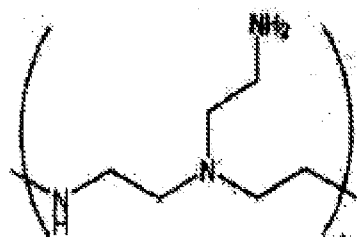
- 5 Selon un quatrième mode de réalisation préféré de l'invention, le composé photo-activable est un composé photo-activable (13) comprenant un motif de formule (7) et un motif de formule (A), et ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2 000 et 100 000 :

10

15



(7)



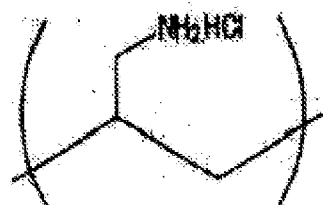
(A)

Généralement, le rapport molaire du motif de formule (7) et du motif de formule (A) est compris entre 1:50 et 1:2.

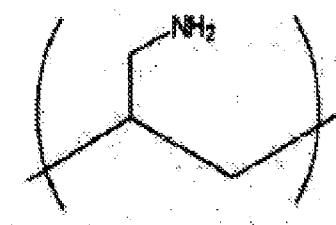
- 5 Selon un cinquième mode de réalisation préféré de l'invention, le composé photo-activable est un composé photo-activable (14) comprenant un motif de formule (8), un motif de formule (B) et un motif de formule (B'), et ayant une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2000 et 150 000 :



(8)



(B)



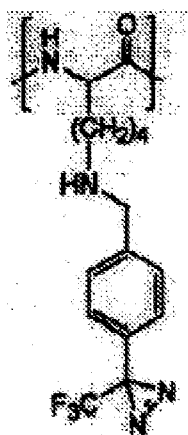
(B')

Généralement, le rapport molaire du motif de formule (8) et des motifs de
5 formules (B) et (B') est compris entre 1:50 et 1:2.

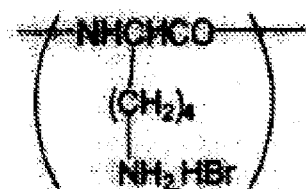
Selon un sixième mode de réalisation préféré de l'invention, le composé photo-
activable est un composé photo-activable (15) comprenant un motif de formule (9), un
motif de formule (C) et un motif de formule (C'), et ayant une masse moléculaire
moyenne en poids comprise entre 2 000 et 150 000 :

10

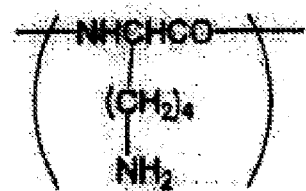
15



(9)



(C)



(C')

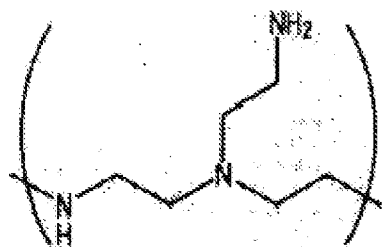
Généralement, le rapport molaire du motif de formule (9) et des motifs de formules (C) et (C') est compris entre 1:50 et 1:2.

5 Généralement, le ou les composés photo-activables représentent entre 0,01 % et 90 % en poids du poids total de la composition.

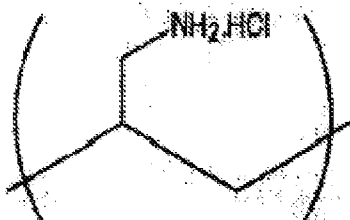
Les composés photo-activables (10), (11) et (12) peuvent être obtenus en faisant réagir le composé de formule (2) décrit précédemment avec une polyamine. Si la polyéthylène imine (PA) est utilisée, le composé photo-activable (10) est obtenu. Si le chlorhydrate de polyallylamine (PB) est utilisé, le composé photo-activable (11) est obtenu. Si le bromhydrate de poly L-lysine (PC) est utilisé, le composé photo-activable (12) est obtenu.

Le polyéthylène imine (PA), le chlorhydrate de polyallylamine (PB), et le bromhydrate de poly L-lysine (PC) sont des produits commerciaux disponibles dans le commerce. Ces produits possèdent au moins un des motifs répétés suivants.

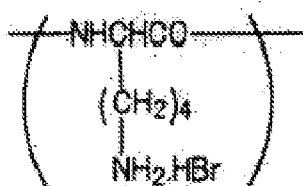
Polyéthylène imine



Chlorhydrate de polyallylamine



Bromhydrate de poly L-lysine



La réaction entre le composé de formule (2) et une polyamine peut être réalisée de la façon suivante. Généralement, les groupes époxy, sous chauffage, subissent une ouverture de cycle et génèrent des dérivés 2-amino hydroxylés par une réaction de substitution nucléophile due aux amines.

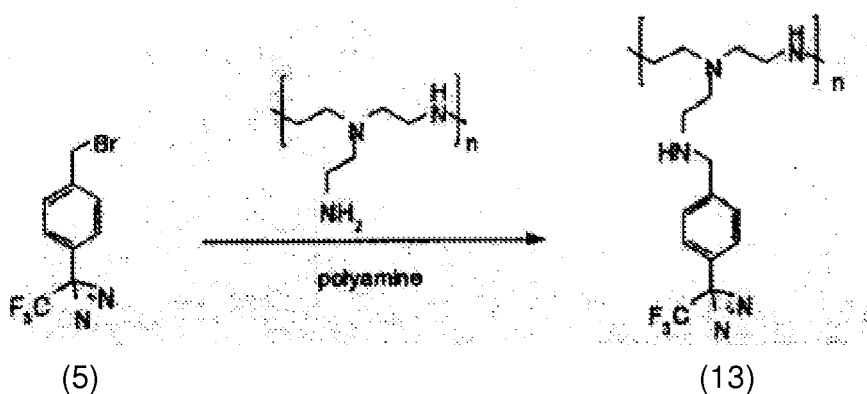
Les composés photo-activables (10), (11) et (12) sont produits en faisant réagir chaque polyamine (PA), (PB) et (PC) et le composé de formule (2) dans un solvant qui est un mélange 1:1 de diméthylformaldéhyde et d'eau toute la nuit à environ 50°C dans le noir. Dans le cas où les composés polyamines (PB) et (PC) sont utilisés, il est préférable d'effectuer la réaction en présence de bases de façon à neutraliser le chlorhydrate ou le bromhydrate. Une fois que la réaction est finie, le composé photo-activable recherché peut être préparé en évacuant le solvant par distillation, en dissolvant le composé produit une fois de plus dans l'eau, et en séparant par chromatographie d'exclusion/diffusion. L'élution du composé photo-activable peut être confirmée en mesurant l'absorption de la lumière à 254 nm et 360 nm.

Les composés photo-activables (13), (14) et (15) peuvent être obtenus en faisant réagir le composé de formule (5) avec une polyamine.

Généralement, les composés alkylés halogénés et les amines se lient facilement sous chauffage en présence de bases par une réaction de substitution nucléophile. Par

exemple, le composé photo-activable (13) est produit en faisant réagir le composé de formule (5) avec la polyamine (PA) dans un solvant qui est un mélange 1:1 de diméthylformaldéhyde et d'eau toute la nuit en présence de bases, à une température approximativement de 50°C dans le noir. La préparation peut être faite après avoir évacuée le solvant par distillation, en redissolvant encore ces composés dans l'eau, et en les séparant par chromatographie d'exclusion/diffusion. Les composés photo-activables (14) et (15) peuvent aussi être obtenus de façon similaire en utilisant les polyamines (PB) ou (PC) à la place de la polyamine (PA).

Dans le schéma réactionnel décrit ci-dessous pour le composé photo-activable (13), un groupe phényl substitué est attaché à tous les groupes amino, mais en général dans les composés polyamines certains groupes amino de la polyamine (PA) existent en tant que groupes amino libres, c'est-à-dire en tant que groupes amino sans groupe phényl substitué attaché.



Les groupes diazirines du ou des composés photo-activables présents dans la composition selon l'invention permettent de greffer le ou lesdits composés photo-activables sur les matières kératiniques. Sous l'effet d'une irradiation à une longueur d'onde comprise entre 200 et 450 nm, ou sous l'effet d'une exposition à la lumière naturelle, les groupes diazirines réagissent avec les composés constituant les matières kératiniques.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, au moyen du ou des composés photo-activables présents dans la composition cosmétique selon l'invention, on assure le greffage covalent du ou des pigments et/ou de la ou des micro ou nanoparticules présents dans la composition sur la matière kératinique.

Le greffage du composé photo-activable sur le pigment et/ou sur la micro ou nanoparticule d'une part et sur la matière kératinique d'autre part peut se faire en une seule étape, mais il est aussi possible, si cette procédure est souhaitée, de greffer préalablement le composé photo-activable sur le pigment et/ou sur la micro ou

nanoparticule puis de greffer cette association sur les matières kératiniques ou encore de greffer le composé photo-activable sur les matières kératiniques puis de greffer cette association sur le pigment et/ou sur la micro ou nanoparticule.

5 Selon un second mode de réalisation de l'invention, les groupes diazirines du ou des composés photo-activables présents dans la composition selon l'invention forment un réseau réticulé greffé à la surface des matières kératiniques qui emprisonne le ou les pigments et/ou la ou les micro ou nanoparticules.

Comme expliqué précédemment, la composition cosmétique selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs pigments. Ces pigments peuvent être choisis parmi 10 les pigments minéraux, les pigments organiques, les pigments composites, les latex contenant des colorants, les laques, les pigment à effets spéciaux.

Le ou les pigments présents dans la composition selon l'invention sont choisis parmi tous les pigments organiques et/ou minéraux connus de la technique, notamment ceux qui sont décrits dans l'encyclopédie de technologie chimique de Kirk-Othmer et 15 dans l'encyclopédie de chimie industrielle de Ullmann.

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

Le ou les pigments présents dans la composition selon l'invention peuvent par exemple être choisis parmi les pigments blancs ou colorés, les laques, les pigments à 20 effets spéciaux tels que les nacres ou les paillettes, et leurs mélanges.

A titre d'exemples de pigments minéraux blancs ou colorés, on peut citer le dioxyde de titane, traité ou non traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Par exemple, les pigments minéraux suivants peuvent être 25 utilisés : Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , ZrO_2 en mélange avec TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , CeO_2 , ZnS .

A titres d'exemples de pigments organiques blancs ou colorés, on peut citer les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, 30 dicétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.

En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments 35 jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725, 15510, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 40 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200,

26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

On peut utiliser des pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

- JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (CI 11710) ;
- JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (CI 11680) ;
- ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (CI 71105) ;
- ROUGE COSMENYL R : Pigment RED 4 (CI 12085) ;
- CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (CI 12490) ;
- VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (CI 51319) ;
- BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (CI 74160) ;
- VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (CI 74260) ;
- NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (CI 77266).

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

On peut également utiliser à titre de pigment des particules de latex colorées, notamment des latex contenant des colorants tel que du latex polystyrène contenant des colorants. Ces produits sont par exemple commercialisés par la société Merck sous la marque ESTAPOR® microspheres.

Par laque, on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation. Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium. Parmi les colorants organiques, on peut citer le carmin de cochenille.

A titre d'exemples de laques, on peut citer les produits connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 7 (CI 15 850:1), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090).

Par pigments à effets spéciaux, on entend les pigments qui créent d'une manière générale une apparence colorée (caractérisée par une certaine nuance, une certaine vivacité et une certaine clarté) non uniforme et changeante en fonction des conditions d'observation (lumière, température, angles d'observation...). Ils s'opposent par-là

même aux pigments blancs ou colorés qui procurent une teinte uniforme opaque, semi-transparente ou transparente classique.

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

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

Les quantum dots sont des nanoparticules semi conductrices luminescentes capables d'émettre, sous excitation lumineuse, un rayonnement présentant une longueur d'onde comprise entre 400 nm et 700 nm. Ces nanoparticules sont connues de la littérature. En particulier, elles peuvent être fabriquées selon les procédés décrits par exemple dans le US 6 225 198 ou US 5 990 479, dans les publications qui y sont citées, ainsi que dans les publications suivantes : Dabboussi B.O. et al "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots : synthesis and characterisation of a size series of highly luminescent nanocrystallites" Journal of physical chemistry B, vol 101, 1997, pp 9463-9475. et Peng, Xiaogang et al, "Epitaxial Growth of highly Luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility" Journal of the American Chemical Society, vol 119, N°30, pp 7019-7029.

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

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

La taille du pigment utile dans le cadre de la présente invention est généralement comprise entre 10 nm et 200 µm, de préférence entre 20 nm et 80 µm, et plus préférentiellement entre 30 nm et 50 µm.

Comme expliqué précédemment, la composition cosmétique selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs micro ou nanoparticules.

On entend par nanoparticule, toute particule insoluble dans le milieu dont la taille élémentaire est comprise entre 1 nm et 999 nm et par microparticule toute particule dont la taille élémentaire est comprise entre 1 µm et 300 µm.

5 Par taille des particules, on entend la distance entre les deux points les plus éloignés de la particule.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les micro ou nano particules de l'invention ne sont pas des colorants ou des pigments, en ce sens que leur utilisation dans des compositions cosmétiques ne confère pas à ces compositions la propriété de pouvoir colorer le substrat sur lequel elles sont employées, par exemple les fibres
10 kératiniques.

Dans les compositions de l'invention, les micro- ou nanoparticules peuvent être minérales, organiques ou mixtes, et être enrobées ou greffées. Les particules utilisées dans les compositions selon l'invention peuvent être sèches ou hydratées. Les nano ou microparticules convenant à l'invention sont décrites dans la demande de brevet EP
15 1 647 308.

Les nano ou microparticules peuvent avoir par exemple pour objectif d'apporter du volume aux cheveux. L'utilisation en combinaison du polymère polyamine de l'invention et de micro ou nanoparticules sur les cheveux, de par le greffage particulier des micro ou nanoparticules sur le polymère polyamine et le greffage du polymère
20 polyamine sur les cheveux, permet d'obtenir un effet cosmétique prolongé dans le temps. En effet, les compositions de l'invention permettent d'accroître notamment le volume de la chevelure sans modifier la forme ou le toucher des cheveux, le tout étant rémanent aux shampooings.

En plus du volume certaines particules permettent également d'apporter de
25 manière rémanente à la chevelure de la brillance, du corps, de la masse et des effets optiques.

Cette nano- ou microparticule peut être sous forme d'une sphère, d'aiguilles, de flocons, de plaquettes, de tube, de fibre, de cube, de prisme ou avoir une forme irrégulière.

30 On peut citer comme nano- ou microparticule à titre non limitatif les nano ou microfibrilles, les microplaquettes, les latex, les nanotubes, les microobjets adhésifs, les particules expansibles.

Comme indiqué ci-dessus, les particules peuvent être minérales, organiques ou mixtes.

35 Les particules minérales peuvent donc être en particulier :

- des particules métalliques : On entend par particules métalliques des particules formées exclusivement par des métaux choisis parmi les métaux alcalinoterreux, les métaux de transition, les métaux des terres rares et des alliages de ces métaux. On préfère utiliser en particulier l'aluminium, le cuivre, le cadmium, le sélénium, l'argent,
40 l'or, l'indium, le fer, le platine, le nickel, le molybdène, le silicium, le titane, le tungstène,

l'antimoine, le palladium, le zinc, l'étain et les alliages de ces métaux, et parmi ceux-ci tout particulièrement l'or, l'argent, le palladium, le platine, le cadmium, le sélénium et les alliages de ces métaux. Ces particules métalliques peuvent être des nanoparticules métalliques organomodifiées portant à leur surface une monocouche autoassemblée de composés organosoufrés telles que décrites dans la demande de brevet FR 2838052.

- des oxydes. On peut citer les oxydes de titane, zinc, cérium, zirconium, aluminium, oxychlorure de bismuth

- des carbures, nitrures, borures, sulfures et hydroxydes.

- des sels inorganiques. On peut citer le sulfate de baryum, carbonate de calcium, sulfate de calcium, phosphate de calcium, hydrocarbonate de magnésium.

Parmi les particules minérales appartenant aux espèces décrites ci-dessus, on peut aussi citer les argiles, les silicates, l'alumine, la silice, le kaolin, hydroxyapatite.

Les particules peuvent être aussi organiques.

Lorsque la particule est de nature organique, il s'agit généralement d'un polymère organique. Ce polymère doit être à l'état vitreux, c'est-à-dire avoir une température de transition vitreuse significativement plus élevée que la température ambiante ou la température d'utilisation (par exemple la température du corps humain), et/ou doit être réticulé.

La température de transition vitreuse des polymères organiques utilisables pour la phase solide est de préférence supérieure à 40°C, de préférence supérieure à 60°C et en particulier comprise entre 80°C et 200°C.

Parmi ces polymères, on peut citer de façon non-exhaustive, le polystyrène, le poly(acétate de vinyle), le poly(α -méthylstyrène), le poly(acrylamide), le poly(acrylonitrile), le poly(chlorure de vinyle), les copolymères à base de styrène et de (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, les copolymères à base de styrène et d'acrylamide, les copolymères à base de styrène et d'acrylonitrile, les copolymères à base de styrène et d'acétate de vinyle, les copolymères à base d'acrylamide et de (méth)acrylates d'alkyle en C1-C4, les copolymères à base d'acrylonitrile et de (méth)acrylate d'alkyle en C1-C4, les copolymères à base d'acrylonitrile et d'acrylamide, les terpolymères à base de styrène, d'acrylonitrile et d'acrylamide, le poly(méthacrylate de méthyle), le poly(méthacrylate d'éthyle), les copolymères styrène/butadiène, styrène/acide acrylique, styrène/vinylpyrrolidone et butadiène/acrylonitrile.

A titre non limitatif on peut citer comme micro- ou nanoparticules organiques :

- les poudres de Nylon, par exemple celle commercialisée sous la dénomination "ORGASOL 2002 ED NAT COS" par la Société ATOCHEM,
- les poudres de polyéthylène, par exemple celle commercialisée sous la dénomination "COATHYLENE HA 1681" par la Société PLAST LABOR,
- les poudres de poly- β -alanine,

- les poudres polyfluorées notamment de polytétrafluoroéthylène, par exemple celle commercialisée sous la dénomination "MP 1400" par la Société DUPONT DE NEMOURS,
- les poudres de copolymère acrylique, telles que celles commercialisées sous la dénomination "POLYTRAP Q5 6603" par la Société DOW CHEMICA,
- les poudres de polystyrène telles que celles commercialisées sous la dénomination "POLYSPHERE 3 000 SP" par la Société PRESPERESE
- les poudres de polyester,
- les microsphères expansées en matériau thermoplastique, par exemple celle commercialisée sous la dénomination "EXPANCEL 551 DE" par la Société EXPANCEL,
- les microbilles de résine de silicone (Tospearls de la Société TOSHIBA, par exemple),
- les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium,
- les poudres de polymères hydrophiles, qui sont d'origine synthétique comme les polyacrylates, par exemple celui commercialisé sous la dénomination "MICROPEARL M 100" par la Société MATSUMOTO,
- les polyamides acryliques, tels que ceux commercialisés par la Société ORIS,
- les polyuréthanes insolubles, tels que celui commercialisé sous la dénomination "PLASTIC POWDER D 800" par la Société TOSHNU,
- les microsphères poreuses de cellulose,
- les micro- ou nanoparticules de PTFE (polytétrafluoroéthylène),
- les micro-billes de latex de polystyrène éventuellement modifiées pour comprendre des groupements amines ou COOH, par exemple commercialisées sous la dénomination "LB-1, LB-3, LB-5, LB-6" par la société SIGMA.

Les particules peuvent être traitées par enrobage ou greffage. On peut ainsi notamment obtenir des particules mixtes minéral/organique.

Les particules peuvent également être des composés qui ont été rendus hydrophiles par enrobage ou greffage chimique à l'aide de matières telles que le chitosane, le dioxyde de titane, la silice ou des polymères hydrophiles, notamment des polyesters sulfoniques ou des polyammonium quaternaire.

On peut également choisir des composés pulvérulents hydrophobes, choisis parmi des composés pulvérulents de nature aussi bien hydrophobe qu'hydrophile. Dans ce dernier cas, ils sont rendus hydrophobes par enrobage ou greffage chimique par des produits tels que les silicones, les aminoacides, les savons métalliques, les dérivés fluorés, les huiles minérales, la lécithine, le triisostéaroyl titanate d'isopropyle, le polyéthylène, le collagène et ses dérivés, les polyacrylates.

A titre d'exemple, on peut citer les microbilles de silice enrobées de polymethylhydrogenosiloxane vendues sous la dénomination commerciale "Silice SI SB

700" par Miyoshi ou encore la sericite enrobée de methicone/huile d'oeuf hydrogénée vendue sous la dénomination commerciale "Sericite SNI S100" par Miyoshi.

Les particules peuvent être choisies parmi les particules adhésives. Le polymère adhésif peut être immobilisé à la surface de la particule par des liaisons chimiques covalentes (greffage) ou par des interactions physico-chimiques faibles telles que l'interaction hydrophobe, les liaisons hydrogène et les forces de van der Waals (adsorption).

Le caractère adhésif d'un polymère organique est généralement lié à température de transition vitreuse de celui-ci. Une condition nécessaire mais non suffisante pour qu'un polymère soit adhésif est une température de transition vitreuse (T_g) significativement inférieure à la température ambiante ou à la température d'utilisation. Les polymères organiques adhésifs utilisés pour la préparation des micro-objets de la présente invention ont de préférence une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 10 °C, de préférence inférieure ou égale à 0 °C.

La nature chimique des polymères organiques adhésifs n'est pas déterminante pour la présente invention pour autant que le dépôt de polymère présente les caractéristiques d'adhésivité et/ou d'auto-adhésivité ci-dessus. Ces polymères adhésifs pourront être réticulés ou non. Pour trouver des exemples concrets de polymères adhésifs, on pourra se référer aux demandes suivantes décrivant des particules ou des polymères adhésifs : WO98/38969, FR 2833960 (Polyuréthanes cationiques ou amphotères auto-adhésifs), FR 2833959 (Polymères radicalaires cationiques ou amphotères autoadhésifs).

Les particules peuvent également être choisies parmi les nanotubes. Les nanotubes peuvent être constitués d'au moins un élément appartenant aux groupes IIA, IIIA, IVA, VA, VIII, IB, IIB, IIIB, VIB et VIIB de la classification périodique.

On entend par nanotubes des nano-objets dont l'organisation des atomes ou des molécules confère à la nano-structure une forme de tube. Ces nanotubes peuvent être à simple paroi ou multi-parois. Le diamètre des nanotubes est classiquement compris entre 1 et 300 nm et la longueur des nanotubes est classiquement comprise entre 10 nm et 10 mm.

A titre d'exemples d'éléments constitutifs des nanotubes de l'invention, on peut citer le carbone, le silicium, le tungstène, l'argent, l'or, le bore, le zinc, le platine, le magnésium, le fer, le cérium et l'aluminium.

De préférence, les nanotubes sont constitués d'au moins un élément appartenant au groupe IVA, de la classification périodique des éléments. Encore plus préférentiellement, ledit élément est le carbone.

Lorsqu'un des éléments constitutifs des nanotubes est le carbone, lesdits nanotubes peuvent être constitués totalement ou partiellement de molécules organiques. A titre d'exemple de molécules organiques on peut citer les phospholipides

diacétyléniques, les glutamates, les diamides à longue chaîne, les glucophospholipides, les alkylphénylglucopyranosides.

Préférentiellement, le squelette des nanotubes est constitué uniquement d'atomes de carbone.

5 Ces nano-formes carbonées sont classiquement obtenues par sublimation de graphite à très haute température par l'intermédiaire d'un arc électrique. Les nanotubes de carbone peuvent être formés par un seul plan de graphène ; dans ce cas ils sont dits à simple paroi (Single Wall NanoTube SWNT en anglais). L'enroulement des plans de graphène peut être en zig-zag, créneau ou chiral. Les nanotubes peuvent être
10 également constitués par plusieurs tubes « emboîtés » les uns dans les autres ; dans ce cas ils sont dits nanotubes multi-parois (Multi Wall NanoTube MWNT en anglais).

Selon un mode de réalisation de l'invention, afin d'obtenir une exfoliation optimale des nanotubes de carbone dans le milieu cosmétique considéré, la surface des nanotubes est fonctionnalisée. Par l'expression « fonctionnalisée », on entend
15 selon l'invention la présence de groupements fonctionnels pouvant interagir physiquement ou chimiquement entre eux ou avec le milieu extérieur.

Tous mécanismes réactionnels peuvent être utilisés pour fonctionnaliser les plans de graphène constituant les nanotubes de carbone. A titre d'exemple, la fonctionnalisation des nanotubes de carbone peut être réalisée par un mécanisme
20 réactionnel du type substitution nucléophile, substitution électrophile, substitution radicalaire, addition, élimination, réarrangement, oxydation, réduction, réaction acido-basique, réaction électrochimique, ou encore réaction photochimique.

Parmi les fonctions pouvant être greffées à la surface des plans de graphène constituant le nanotube de carbone, on peut citer les groupements carboxyliques.

25 Des fonctions hydrophobes peuvent également être greffées à la surface des plans de graphène constituant le nanotube de carbone. On peut par exemple citer la fluoration des nanotubes de carbone décrite dans l'article « Fluorinated Single Wall nanotubes », K.N. Kudin et Coll. (Phys. Rev. B63, 45413).

On peut également greffer des molécules inorganiques telles que les
30 alcoxysilanes (Nano. Lett., vol 2, n°4, 2002 pages 329 à 332).

La fonctionnalisation des plans de graphène peut s'effectuer en plusieurs étapes, comme par exemple la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par des amides à chaîne grasse, décrite dans l'article « Dissolution of Single Wall Carbon Nanotube », M. A. Hamon et coll. (Adv. Mater. 1999, 11, n°10). Cette fonctionnalisation en plusieurs
35 étapes peut également conduire au greffage du glucose (Nano. Lett., vol 2, n°4, 2002 pages 369 à 373).

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone peut être réalisée par de simples molécules, mais également par des oligomères, des polymères ou des dendrimères. On peut citer à titre d'exemple l'article « A New Purification Method for Single Wall Carbon
40 Nanotubes », M. Holzinger et Coll (Appl. Phys. A 70 (2000) 599), qui décrit le greffage

de structures dendritiques à la surface des plans de graphène constituant le nanotube de carbone.

Outre l'amélioration de la dispersion des nanotubes de carbone dans les milieux cosmétiques, la fonctionnalisation de la surface peut également être réalisée afin d'augmenter l'affinité des nanostructures carbonées pour la matière kératinique. L'amélioration de l'affinité entre les nanotubes et la matière kératinique induite par la fonctionnalisation des plans de graphène peut être le fruit de l'accroissement des interactions de type Van der Waals et/ou le fruit de l'apparition de liaisons hydrogène et/ou ionique. Ainsi, le ou les groupements fonctionnels sont susceptibles de créer avec les fibres kératiniques une ou plusieurs liaisons chimiques choisies parmi les interactions de type Van der Waals, les liaisons hydrogène, les liaisons ioniques et les liaisons covalentes. Dans ce cadre on peut citer le greffage de molécules cationiques à la surface de nanotubes de carbone, décrit dans l'article « Exohedral Sidewall Reactions of Single Walled Carbon Nanotubes in Molecular Nanostructures », M. Holzinger et al¹ (Proceeding of the XIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials :Molecular Nanostructures, Kirchberg, Austria, March 2001). Dans le cadre de greffage de molécules cationiques on peut aussi mentionner le greffage de dérivés de polyéthylèneimine (Nano. Lett., vol 2, n°3, 2002 pages 231 à 234).

Les nanotubes peuvent aussi être polymériques. Le polymère utilisé pour obtenir le nano-objet est un polymère synthétique. Par « polymère synthétique » au sens de la présente demande, on entend un polymère obtenu par synthèse chimique ou électrochimique (polymérisation radicalaire, polycondensation, polymérisation par ouverture de cycle, polymérisation par métathèse).

La réticulation peut se faire par voie chimique ou sous l'action du rayonnement photochimique comme par exemple sous l'action des UV ou de la température. Ce polymère peut-être un homopolymère ou un copolymère.

Conviennent tout particulièrement à l'invention, les homopolymères ou copolymères dérivant de la polymérisation radicalaire de monomères comprenant des motifs éthyléniques, vinyliques, allyliques, (méth)acrylates et/ou de (méth)acrylamides et dérivés. Ainsi conviennent les copolymères vinyliques/ (méth)acrylates, vinyliques/(méth)acrylamides, vinyliques/(méth)acrylates / (méth)acrylamides, oléfiniques/vinyliques et les (méth)acrylates/ (méth)acrylamides.

Ces nanotubes de polymères sont notamment décrits dans les publications suivantes :

- Nanotube formation from renewable resources via coiled nanofibers, G. John, M. Masuda, Y. Okada, K. Yase, T. Shimizu, Advanced Materials, 2001, 13, 715-718
- Bottom-up synthesis and structural properties of self-assembled high-axial-ratio nanostructures, T; Shimizu, Macromol. Rapid Commun., 2002, 23, 311-331

Dans les nanoparticules, les métaux présents peuvent être répartis de façon homogène. Les nanoparticules peuvent aussi être constituées d'un cœur constitué d'un ou plusieurs métaux et d'une ou plusieurs couches recouvrant ce cœur, constituées d'un ou plusieurs métaux différents de ceux constituant le cœur. Ces nanoparticules sont connues dans la littérature sous la forme de nanoparticules core/shell.

Les nanoparticules peuvent aussi être recouvertes d'une ou plusieurs couches additionnelles organiques et/ou inorganiques, présentant de préférence une affinité pour les cheveux. A titre d'exemple de couche organique, on peut citer les couches obtenues à partir de polyéthylène glycol, polyuréthane, de polyacrylique, de polyvinylpyrrolidone, de polyvinylcaprolactone.

A titre de couche inorganique, on peut citer à titre d'exemple, les couches obtenues à partir d'alumine, de silice ou d'argile ou un mélange de ces matériaux. Ces couches peuvent être obtenues par procédé sol-gel à partir d'organosilane. Ces couches qui sont obtenues par encapsulation des nanoparticules peuvent être réalisées par divers procédés tels que la précipitation contrôlée, la séparation de phase, la polymérisation en émulsion, la polycondensation interfaciale, la polycondensation in situ.

Pour plus de détails, de tels procédés d'encapsulation sont décrits dans « Microencapsulation Methods and industrial Applications » (ISBN 0-8247-9703-5).

La capsule peut être formée par tous composés inorganiques, plus spécifiquement par un oxyde métallique ou un polymère organométallique et encore plus spécifiquement par un oxyde métallique ou un polymère organométallique obtenus par procédé sol gel tels que les oxydes métalliques ou les polymères organométalliques synthétisés par polycondensation d'un seul ou d'un mélange d'alcoxy simple ou mixte de silicium, d'aluminium, de bore, de lithium, de magnésium, de sodium, de titane et/ou de zirconium. Pour plus de détails sur la nature des précurseurs et les mécanismes réactionnels, on peut se référer à l'ouvrage « Sol Gel Science » publié par C.J Brinker et G.W. Scherer aux éditions Academic Press (ISBN 0-12-134970-5).

Ces couches additionnelles peuvent être greffées de façon covalente ou être adsorbées à la surface de la nanoparticules.

Selon un mode de réalisation différent, les nanoparticules peuvent être incorporées dans des microbilles de polymère, le polymère pouvant être hydrophile, hydrophobe, amphiphile, ionique ou non-ionique.

Les nano ou micro-particules peuvent également être choisies parmi les nano- ou microfibrilles

On entend par nano ou microfibrilles, des particules telles qu'elles peuvent être décrites dans les publications suivantes :

- Polymerization in nanometer-sized fibers : Molecular Packing Order and Polymerizability: M. Masuda, T. Hanada, Y. Okada, K. Yase, T. Shimizu, Macromolecules, 2000, 33, 9233-9238

- Organic supramolecular self-assembled materials stabilized by multiple hydrogen bonds, T. Shimizu, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 1999, 24, 3, 431-436

5 Ces fibrilles peuvent être naturelles, telles que la cellulose, les protéines, la soie, ou synthétique, comme le polyamide.

Les micro- ou nanoparticules peuvent également être choisies parmi les particules expansibles, et notamment les composés susceptibles de gonfler sous l'action de la chaleur.

10 Il peut s'agir notamment d'un composé qui réagit, sous l'action de la chaleur, pour libérer un gaz qui se trouve emprisonné dans la matrice du dépôt.

Le composé susceptible de gonfler à la chaleur peut également se présenter sous la forme de particules thermoexpansibles. Par l'expression « particules thermoexpansibles », on désigne plus particulièrement des particules susceptibles de se déformer et de s'expanser à la chaleur. Les particules au sens de la présente invention peuvent encore être des particules thermodéformables non expansées. Elles se distinguent à ce titre des particules expansées qui ne sont précisément plus sujettes à une déformation sous l'action de la chaleur, à l'image par exemple des particules de polyvinylidène/acrylonitrile commercialisées sous la dénomination générale d'« Expancel® » par la société AKZO NOBEL sous les références particulières
20 « Expancel® WE » ou « DE ».

Ces particules sont capables de s'expanser sous l'action d'une température généralement supérieure ou égale à 45°C, notamment supérieure ou égale à 50°C, en particulier supérieure ou égale à 60°C, plus particulièrement supérieure ou égale à 70°C. En particulier, il peut s'agir d'une température supérieure ou égale à 80°C, en
25 particulier supérieure ou égale à 85°C, plus particulièrement supérieure ou égale à 90°C et allant jusqu'à 190-200°C. Avantagusement, ces particules ne sont pas sensibles à la présence d'eau.

En particulier les particules peuvent être thermoplastiques. Par l'expression thermoplastique, on désigne des particules qui sont susceptibles de se déformer sous l'action de la chaleur et de conserver leur nouvelle forme, y compris après
30 refroidissement, notamment à température ambiante.

Les particules sont généralement des particules creuses comportant une enveloppe continue et au moins une cavité.

L'enveloppe des particules est de préférence flexible pour se prêter à une
35 déformation mécanique. Elle comprend généralement au moins un polymère, homo- ou copolymère, formé à partir de monomères à insaturations éthyléniques. Des exemples de telles particules sont notamment décrits dans les documents EP-A-56219, EP-A-348 372, EP-A-486 080, EP-A-320 473, EP-A-112 807 et US-A-3 615 972.

Les monomères utilisés peuvent être en particulier des esters d'acide
40 méthacrylique ou acrylique, tels que l'acrylate et le méthacrylate de méthyle, le chlorure

de vinylidène, l'acrylonitrile, le styrène et ses dérivés, le butadiène et ses dérivés, et leurs mélanges.

A titre représentatif et non limitatif des polymères susceptibles de composer l'enveloppe des particules, on peut notamment citer des polymères comportant au moins des motifs dérivés d'acrylate ou de méthacrylate de méthyle, des polymères comportant au moins des motifs dérivés d'acrylonitrile, des polymères comportant au moins des motifs dérivés d'acrylonitrile et de méthacrylate de méthyle, des polymères comportant au moins des motifs dérivés de styrène et d'acrylonitrile, des polymères comportant au moins des motifs dérivés de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile et des polymères comportant au moins des motifs dérivés de chlorure de chlorure de vinylidène et de chlorure de vinyle. En particulier, ledit polymère peut être choisi parmi les polymères de chlorure de vinylidène/acrylonitrile/méthacrylate de méthyle, les polymères d'acrylonitrile/méthacrylate de méthyle et les homopolymères d'acrylonitrile.

Les particules contiennent généralement au sein d'une ou plusieurs cavité(s) au moins un composé capable de manifester, en réponse à un chauffage à une température située dans une gamme allant de 45°C à 200°C et à pression sensiblement constante, une augmentation significative de son volume à température ambiante.

On entend par l'expression « augmentation significative de son volume », une augmentation d'au moins un facteur 30, en particulier d'au moins un facteur 40 et plus particulièrement d'au moins un facteur 50 du volume occupé.

De façon générale, le composé contenu à l'intérieur de la cavité peut être à température ambiante un composé gazeux ou bien un composé liquide présentant une température de vaporisation située dans la gamme de 45°C à 200°C, en particulier dans la gamme de 80°C à 200°C, et plus particulièrement supérieure ou égale à 100°C.

Selon une première variante, ce composé est à l'état gazeux dans la particule et se dilate sous l'effet de la chaleur. Parmi les composés à l'état gazeux, on peut citer l'air, l'azote, les hydrocarbures comprenant 1, 2, 3 ou 4 atomes de carbone comme en particulier le butane, l'isobutane et leurs mélanges.

Selon une deuxième variante, le composé contenu dans la cavité est un composé liquide tel que défini précédemment. Parmi ces composés, on peut citer les hydrocarbures, notamment ayant de 5 à 15, en particulier de 5 à 12 et plus particulièrement de 5 à 10 atomes de carbone. Il peut s'agir en particulier de d'un composé, choisi parmi le n-pentane, l'iso-pentane et le néo-pentane.

La température d'expansion de la particule dépend à la fois de la nature du composé présent dans sa cavité, et de celle du polymère formant son enveloppe, et peut en particulier aller de 45 à 200°C, et être notamment supérieure ou égale à 80°C et en particulier supérieure ou égale à 100°C.

Selon un mode de réalisation particulier, les particules non expansées de l'invention sont sphériques et présentent une granulométrie, exprimée en diamètre

« effectif » moyen en poids $D[0,5]$, allant de $0,5\ \mu\text{m}$ à $200\ \mu\text{m}$, notamment de $1\ \mu\text{m}$ à $100\ \mu\text{m}$, en particulier de $4\ \mu\text{m}$ à $50\ \mu\text{m}$ et plus particulièrement de $5\ \mu\text{m}$ à $40\ \mu\text{m}$.

Les particules non expansées utilisées dans la présente invention présentent généralement une masse volumique allant de $500\ \text{kg/m}^3$ à $5000\ \text{kg/m}^3$, en particulier de $900\ \text{kg/m}^3$ à $3000\ \text{kg/m}^3$, et plus particulièrement de $900\ \text{kg/m}^3$ à $2000\ \text{kg/m}^3$.

Comme particules utilisables dans les compositions de l'invention, on peut citer par exemple les microsphères non expansées de copolymère de chlorure de vinylidène/d'acrylonitrile/méthacrylate de méthyle comme par exemple celles commercialisées sous la dénomination d'« Expancel® » par la société AKZO NOBEL sous les références 820DU 40 ($10\text{-}16\ \mu\text{m}$) ou 820 SL 40 ($2\text{-}30\ \mu\text{m}$), et d'acrylonitrile/méthacrylate de méthyle comme par exemple celles commercialisées sous la dénomination d'« Expancel® » sous les références 642 WU 40 ($10\text{-}16\ \mu\text{m}$) ou 051 DU 40 ($9\text{-}15\ \mu\text{m}$). Comme particules pouvant être également utilisées dans les compositions selon l'invention, on peut encore citer les microsphères non expansées d'homopolymère d'acrylonitrile comme par exemple celles commercialisées sous la dénomination d'« Expancel 007W® » ($5\text{-}25\ \mu\text{m}$), de « Micropearl F-series® » par la Société MATSUMOTO ou d'« Ucelite® » par la Société UCB.

Les particules commercialisées sous la dénomination d'« Expancel® » sous les références citées ci-dessus comprennent généralement dans leur cavité un composé à l'état gazeux.

Selon un mode de réalisation particulier, les particules utilisées dans les compositions selon l'invention ont une forme de fibre. Par « fibre », il faut comprendre un objet de longueur L et de diamètre D tel que L soit 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 , en particulier de 5 à 500 , et plus particulièrement de 5 à 150 . Les fibres présentent en particulier une longueur allant de $0,05\ \text{mm}$ à $6\ \text{mm}$.

Le ou les pigments et/ou la ou les micro ou nanoparticules présents dans la composition selon l'invention représentent généralement $0,01$ à $50\ \%$, de préférence de $0,1$ à $20\ \%$, et mieux encore de $0,1$ à $10\ \%$ du poids total de la composition.

Outre le composés photo-activable et le pigment et/ou la micro- ou nanoparticule, la composition cosmétique selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs polymères différents des polymères polyamines photo-activables tels que définis précédemment. Ces polymères peuvent être non ioniques, cationiques, anioniques ou amphotères.

Par polymère, on entend tous les polymères utilisables en cosmétique, naturels ou synthétiques et en particulier les polymères obtenus par polymérisation radicalaire ou par polycondensation ou par ouverture de cycles. Ces polymères peuvent être linéaires, ramifiés, en étoile.

En tant que polymères naturels, on utilisera de préférence les polysaccharides (par exemple les dextrans, celluloses, amidons, chitosane, pullulane, insuline,

carraghénane, guar, alginates, xanthanes, acide hyaluronique), les protéines telles que l'albumine, l'ovalbumine, la kératine, le collagène.

Les polymères naturels peuvent être modifiés chimiquement, on pourra ainsi introduire dans la chaîne principale de ce polymère naturel au moins un groupe choisi
5 parmi les hydroxyalkyle, carboxy, carboxyalkyle, amino, thio, des fonctions aldéhyde, époxy.

Les polymères synthétiques peuvent être des homopolymères ou des copolymères.

De préférence on utilisera les polyuréthanes, polyurées, polyéthers, polyesters,
10 polyamides.

Il pourra également s'agir des polymères dendritiques ou dendrimères tels que décrits par D.A. Tomalia et al, Angewandte Chemie, Int. Engl. Ed., Vol. 29, n°2 p 138-175. Ces dendrimères sont des structures moléculaires construites autour d'un motif central généralement polyvalent. Autour de ce motif central, des motifs ramifiés
15 d'allongement de chaîne sont enchaînés en couches concentriques et selon une structure parfaitement déterminées donnant ainsi naissance à des macromolécules symétriques, monodispersées ayant une structure chimique et stéréochimique bien définie.

Il pourra également s'agir de polymères dendritiques de type polymères hyperramifiés. Des exemples de polymères sont décrits dans les demandes de brevet WO 93 17 060 et WO 96 12754.

Il pourra également s'agir de dendrons tels que définis dans l'article D.A. Tomalia.

Ces polymères pourront être des polymères substantifs conditionneurs, des
25 polymères épaississants, des polymères fixants, des polymères filmogènes hydrophobes.

Généralement, le ou les polymères additionnels présents dans la composition selon l'invention représentent entre 0,01% et 90%, de préférence de 0,1 à 20 % et mieux 0,1 à 10 % en poids du poids total de la composition.

La composition cosmétique selon l'invention peut également comprendre un ou
30 plusieurs actifs cosmétiques non polymériques.

Généralement, le ou les actifs cosmétiques éventuellement présents dans la composition selon l'invention sont choisis parmi les agents réducteurs, les corps gras non siliconés, les plastifiants, les silicones, les adoucissants, les agents anti-mousse,
35 les agents hydratants, les filtres UV, les parfums, les agents tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les colorants directs ou d'oxydation et les agents nacrants.

L'invention a encore pour objet un premier procédé de traitement cosmétique comprenant une étape d'application sur les matières kératiniques d'une composition
40 selon l'invention, et une étape d'exposition desdites matières kératiniques à un

rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprises entre 300 et 450 nm, de préférence entre 300 et 380 nm, mieux entre 350 et 380 nm, ou à la lumière naturelle.

Cette exposition peut se faire sur la totalité d'une chevelure par exemple ou être localisée à volonté sur une zone de surface préalablement définie.

5 Selon un premier mode de réalisation, le procédé selon l'invention peut comprendre, après l'étape d'application de la composition selon l'invention et avant l'étape d'exposition au rayonnement ou à la lumière naturelle, une étape de séchage des cheveux, de préférence au moyen d'un sèche-cheveux, d'un casque ou d'un fer.

10 Selon un second mode de réalisation, le premier procédé selon l'invention comprend, après l'étape d'application de la composition selon l'invention et avant l'étape d'exposition au rayonnement ou à la lumière naturelle, une étape de pré-séchage des matières kératiniques, de préférence au moyen d'un sèche-cheveux, puis une étape d'application d'un fer plat chauffant ou d'un fer à friser.

15 L'invention a encore pour objet un second procédé de traitement cosmétique comprenant les étapes suivantes :

- application sur les matières kératiniques d'un ou plusieurs composés photo-activables tels que définis précédemment dans un milieu cosmétiquement acceptable,
- application sur les matières kératiniques d'un ou plusieurs pigments et/ou d'une ou plusieurs micro ou nanoparticules tels que définis précédemment dans un milieu cosmétiquement acceptable,
- exposition desdites matières kératiniques à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprise entre 300 et 450 nm, de préférence entre 300 et 380 nm, mieux entre 350 et 380 nm ou à la lumière naturelle.

25 Le second procédé selon l'invention comprend généralement une étape de séchage des matières kératiniques après l'application du composé photo-activable et avant l'application du ou des pigments et/ou de la ou des micro ou nanoparticules.

30 Selon un premier mode de réalisation, le second procédé selon l'invention comprend une étape de séchage des matières kératiniques après l'application du ou des pigments et/ou de la ou des micro ou nanoparticules et avant l'exposition des matières kératiniques au rayonnement ou à la lumière naturelle.

35 Selon un second mode de réalisation, le second procédé selon l'invention comprend après l'étape d'application du ou des pigments et/ou de la ou des micro ou nanoparticules et avant l'étape d'exposition au rayonnement ou à la lumière naturelle, une étape de pré-séchage des matières kératiniques puis une étape d'application d'un fer plat ou d'un fer à friser.

40 Le premier procédé selon l'invention ou le second procédé selon l'invention peuvent comprendre une étape de traitement préliminaire des matières kératiniques choisies dans le groupe constitué par les traitements au moyen d'une composition réductrice, les colorations au moyen de colorants d'oxydation, les décolorations, les défrisages alcalins, les shampooings, les traitements coiffants.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants.

EXEMPLES

5 A. Composition comprenant des pigments

On prépare la composition cosmétique A selon l'invention comprenant des pigments dont la formulation est la suivante :

- | | | | |
|----|---|---|-----|
| 10 | - | particules de latex rouge (référence ESTAPOR® DYED MICROSPHERES K035 ROUGE à 10 % (g pour 100 ml) référence 39523001 commercialisées par la société Merck | 5g |
| | - | polyéthylèneimine-diazirine (10) à 1 % (g pour 100 ml) | 5g |
| | - | H ₂ O | 90g |

15

Exemple 1

La composition cosmétique préparée précédemment est appliquée sur les cheveux gris à 90% de blancs.

20 Les cheveux sont ensuite séchés au sèche-cheveux, puis irradiés à une longueur d'onde de 365 nm (1000 mJ/cm²).

On obtient un greffage durable des pigments sur les cheveux. On obtient alors des cheveux colorés en rouge.

25 Exemple 2

La composition cosmétique préparée précédemment est appliquée sur les cheveux. Puis les cheveux sont pré-séchés au sèche-cheveux. Puis on passe sur les cheveux un fer plat à 180°C.

30 Les cheveux sont alors irradiés à une longueur d'onde de 365 nm (1000 mJ/cm²).

On obtient un greffage durable des pigments sur les cheveux. Les cheveux sont alors colorés en rouge.

B. Composition comprenant des nanoparticules

35

On prépare la composition cosmétique B selon l'invention comprenant des nanoparticules dont la formulation est la suivante :

40

- particules de latex (référence LB-3 à 10 % en g pour 100 ml)
commercialisées par la société SIGMA (taille : 0,3 μm) 5g
- polyéthylèneimine-diazirine (10) à 1 % (g / 100 ml) 5g
- H_2O 90g

5

Exemple 3

La composition cosmétique préparée précédemment est appliquée sur les cheveux.

10 Les cheveux sont ensuite séchés au sèche-cheveux, puis irradiés à une longueur d'onde de 365 nm (1000 mJ/cm²).

On obtient un greffage durable des particules de latex sur les cheveux. Ceci se traduit par un effet d'accroissement de volume résistant à de nombreux shampoings.

Exemple 4

15

La composition cosmétique préparée précédemment est appliquée sur les cheveux. Puis les cheveux sont pré-séchés au sèche-cheveux. Puis on passe sur les cheveux un fer plat à 180°C.

Les cheveux sont alors irradiés à une longueur d'onde de 365 nm (1000 mJ/cm²).

20

On obtient un greffage durable des particules sur les cheveux. Ce qui conduit à un effet d'accroissement de volume résistant à de nombreux shampoings.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique caractérisée en ce qu'elle comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable :

- 5 a) un ou plusieurs composés photo-activables obtenus à partir de polymères polyamines, contenant au moins deux motifs aminés -NH- et/ou $-N-$, sur lesquels sont liés de manière covalente au moins deux groupes diazirines photo-activables, et
- b) un ou plusieurs pigments et/ou une ou plusieurs micro ou nanoparticules.

10 2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère polyamine est choisi parmi :

- les polyalkylèneimines, de préférence les poly(alkylène (C₂-C₅) imines),
- les polymères greffés par un alkylèneimine en (C₂-C₅), de préférence les polymères greffés par l'éthylèneimine, mieux les polyamidoamines, réticulés ou
- 15 non, greffés par l'éthylèneimine,
- les copolymères à base d'aminoalkyl (C₁-C₄) (méth)acrylate, de préférence à base d'aminoéthyl(méth)acrylate,
- les polyallylamines,
- les polycondensats d'au moins un composé choisi parmi la pipérazine, la
- 20 1-(2-aminoéthyl)pipérazine, la 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine, la 1-alkyl (C₁-C₂₅) pipérazine, la 1,4-di(alkyl (C₁-C₂₅)) pipérazine, la 1-(2-hydroxy(alkyl (C₂-C₂₅))) pipérazine, l'imidazole, l'alkylimidazole en C₁-C₂₅, ou leurs mélanges, avec au moins un composé choisi parmi un alkylène dihalide en C₆-C₂₂, une épihalohydrine et/ou un bisépoxyde en C₈-C₂₂,
- 25 - les polymères contenant dans leur structure au moins 2 unités successives d'un même acide aminé basique,
- les polyamidoamines,
- les dendrimères contenant des amines primaires en position terminale.

30 3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les composés photo-activables sont obtenus à partir d'une polyamine choisie parmi les polyéthylène imines, les polylysines et les polyallylamines.

 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les groupes diazirines sont obtenus par greffage sur le

35 polymère polyamine d'une diazirine de formule :

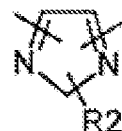
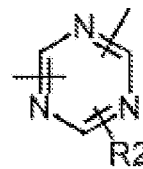
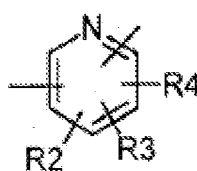
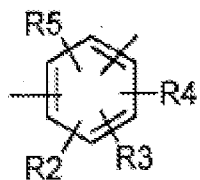


dans laquelle R_1 est choisi dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkynyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , NR'_3+ , SR'_2+ , SH_2+ , NH_3+ , NO_2 , SO_2R' , $C\equiv N$, $COOH$, F , Cl , Br , I , OR , $COOR'$, SO_3H , COR' , SH , SR' , OH , où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié,

Z est une liaison covalente simple ou un groupe espaceur qui est une chaîne carbonée, linéaire ramifiée ou cyclique, saturée ou insaturée, en C_1 - C_{100} , de préférence C_1 - C_{50} , cette chaîne pouvant être interrompue par des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène, l'azote, le silicium ou le phosphore et pouvant aussi comprendre un ou plusieurs substituants tels que des groupes hydroxyles, amines, thiols, carbamates, éthers, acides, esters, amides, cyano, uréido,

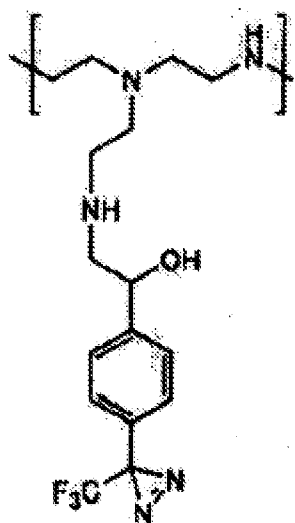
Y représente une fonction choisie dans le groupe formé par les alcools, amines, thiols, thiosulfates, acides carboxyliques et ses dérivés tels que les anhydrides, chlorures d'acide, esters, les acétals et hémi-acétals, les aminaux et hémi-aminaux, les cétones, les aldéhydes, alpha-hydroxycétones, les alpha-halocétones époxydes, les lactones, thiolactones, azalactones, isocyanate, thiocyanate, imines, imides (succinimides, glutimides), imidoesters, aziridines, imidates, oxazine et oxazoline, oxazinium et oxazolinium, les halogènes (fluor, chlore, iode, brome), les chlorotriazines, chloropyrimidines, chloroquinoxalines, chlorobenzotriazoles, les halogénures ($X=F$, Cl , I ou Br) de sulfonyle ; SO_2X , les siloxanes, silanols, silanes, les pyridyldithio, les N-hydroxysuccinimide esters, les vinyloxy activés ou non activés parmi lesquels les acrylonitriles, esters acryliques et méthacryliques, acides et esters crotoniques, acides et esters cinnamiques, styrènes, butadiènes, éthers de vinyle, vinyle cétone, esters maléiques, maléimides, vinyl sulfones, les hydrazines, les phényl glyoxals, les époxy,

Ar représente un noyau aromatique choisi dans le groupe formé par :

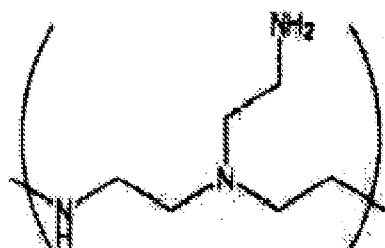


- dans lesquels R_2 , R_3 , R_4 et R_5 représentent, indépendamment l'un de l'autre, des radicaux choisis dans le groupe formé par un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié, un radical alkényle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, un alkynyle en C_2 à C_{10} linéaire ou ramifié, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , NR'_3^+ , SR'_2^+ , SH_2^+ , NH_3^+ , NO_2 , SO_2R' , $C\equiv N$, $COOH$, F , Cl , Br , I , OR , $COOR'$, SO_3H , COR' , SH , SR' , OH , où R' est un radical alkyle en C_1 à C_{10} linéaire ou ramifié.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le composé photo-activable comprend un motif de formule (3) et un motif de formule (A), et a une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 2 000 et 100 000, et de préférence, le rapport molaire du motif de formule (3) et du motif de formule (A) est compris entre 1:50 et 1:2 :

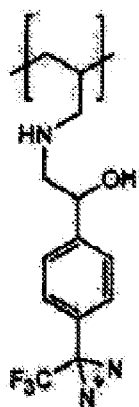


(3)

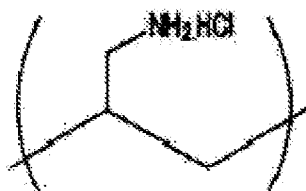


(A)

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le composé photo-activable comprend un motif de formule (4), un motif de formule (B) et un motif de formule (B'), et la masse moléculaire moyenne du composé photo-activable en poids est comprise entre 2000 et 150 000 et de préférence, le rapport molaire du motif de formule (4) et des motifs de formule (B) et (B') est compris entre 1:50 et 1:2 :



(4)



(6)

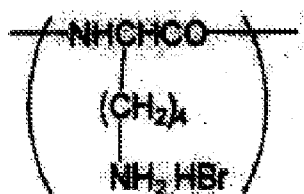


(6')

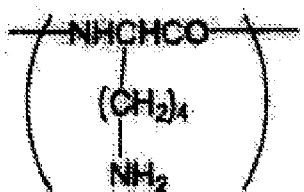
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4
 5 caractérisée en ce que le composé photo-activable comprend un motif de formule (6), un motif de formule (C) et un motif de formule (C'), et la masse moléculaire moyenne du composé photo-activable en poids est comprise entre 2 000 et 150 000, et de préférence le rapport molaire du motif de formule (6) et des motifs de formules (C) et (C') est compris entre 1:50 et 1:2 :



(6)

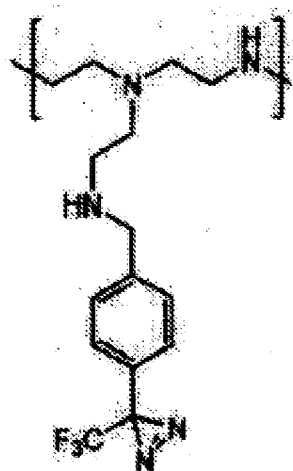


(c)

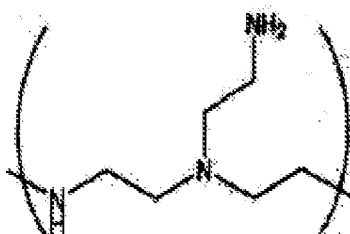


(c')

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4
 5 caractérisée en ce que le composé photo-activable comprend un motif de formule (7) et un motif de formule (A), et la masse moléculaire moyenne du composé photo-activable en poids est comprise entre 2 000 et 100 000, et de préférence le rapport molaire du motif de formule (7) et du motif de formule (A) est compris entre 1:50 et 1:2 :



(7)

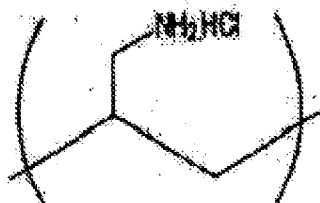


(A)

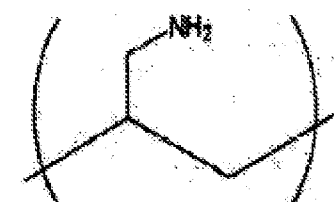
9. Composition l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le composé photo-activable comprend un motif de formule (8), un motif de formule (B) et un motif de formule (B'), et la masse moléculaire moyenne du composé photo-activable en poids est comprise entre 2000 et 150 000, et de préférence le rapport molaire du motif de formule (8) et des motifs de formule (B) et (B') est compris entre 1:50 et 1:2 :



(8)



(B)

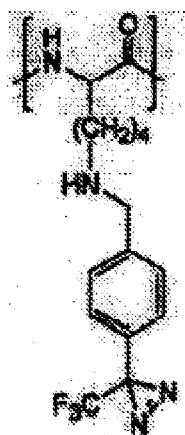


(B')

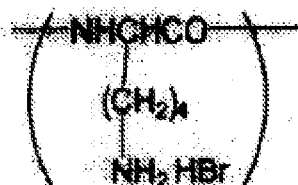
10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le composé photo-activable comprend un motif de formule (9), un motif de formule (C) et un motif de formule (C'), et la masse moléculaire moyenne du composé photo-activable en poids est comprise entre 2 000 et 150 000, et de préférence le rapport molaire du motif de formule (9) et des motifs de formules (C) et (C') est compris entre 1:50 et 1:2 :

10

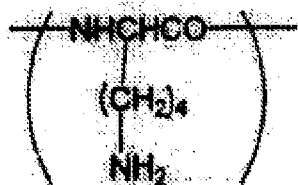
15



(9)



(c)



(c')

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les composés photo-activables représentent entre 0,01 % et 90 % en poids du poids total de la composition.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le pigment est un pigment minéral, un pigment organique, un pigment composite, un latex contenant des colorants, une laque, un pigment à effets spéciaux et/ou la micro- ou nanoparticule est minérale, organique ou mixte, éventuellement enrobées ou greffées.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ou les pigments et/ou la ou les micro- ou nanoparticules représentent 0,01 % à 50 %, de préférence 0,1 à 10 %, en poids du poids total de la composition.

14. Procédé de traitement cosmétique caractérisé en ce qu'il comprend :

- une étape d'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie aux revendications 1 à 13, et
- une étape d'exposition desdites matières kératiniques à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprise entre 300 et 450 nm, de

préférence entre 300 et 380 nm, mieux entre 350 et 380 nm ou à la lumière naturelle et

- éventuellement, après l'étape d'application de la composition et avant l'étape d'exposition au rayonnement ou à la lumière naturelle, une étape de pré-séchage des matières kératiniques, de préférence au moyen d'un sèche-cheveux, puis éventuellement une étape d'application d'un fer plat chauffant ou d'un fer à friser.

15 15. Procédé de traitement cosmétique comprenant les étapes suivantes :

- application sur les matières kératiniques d'un composé photo-activable tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10 dans un milieu cosmétiquement acceptable,
- application sur les matières kératiniques d'au moins un pigment et/ou d'au moins une micro ou nanoparticule tel que défini selon la revendication 1 ou 12 dans un milieu cosmétiquement acceptable,
- exposition desdites matières kératiniques à un rayonnement d'une ou plusieurs longueurs d'ondes comprise entre 300 et 450 nm, de préférence entre 300 et 380 nm, mieux entre 350 et 380 nm, ou à la lumière naturelle.