

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

3 015 259

②1 N° d'enregistrement national : **13 63368**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/895 (2013.01), A 61 K 8/37, 8/19, A 61 Q 1/04**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.12.13.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 26.06.15 Bulletin 15/26.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦2 Inventeur(s) : ARDITTY STEPHANE, CHANIAN SYLVIE et GUILLARD SYLVIE.

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

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑤4 **COMPOSITION SOLIDE AVEC UN POLYMERE VINYLIQUE A MOTIF DENDRIMERE CARBOSILOXANE, UNE HUILE ESTER ALCOOL NON VOLATILE ET PROCEDE DE TRAITEMENT.**

⑤7 La présente invention concerne une composition cosmétique solide, comprenant :

a) au moins un polymère vinylique comprenant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane ;

b) au moins 15% en poids par rapport au poids de la composition, d'au moins une huile non volatile, siliconée phénylée ne comprenant pas de fragment diméthicone ;

c) au moins une huile non volatile ester alcool ;

d) au moins une matière colorante solide, et de préférence au moins un pigment.

Elle concerne également un procédé de maquillage et/ou de soin des lèvres dans lequel on applique sur les lèvres, la composition précitée.

FR 3 015 259 - A1



**COMPOSITION SOLIDE AVEC UN POLYMERE VINYLIQUE A MOTIF
DENDRIMERE CARBOSILOXANE, UNE HUILE ESTER ALCOOL NON
VOLATILE ET PROCEDE DE TRAITEMENT**

La présente invention a pour objet une composition sous la forme d'une composition
5 cosmétique solide anhydre comprenant un polymère vinylique à motif dérivé de
dendrimère carbosiloxane, au moins 15% d'une huile non volatile siliconée phénylée sans
fragment diméthicone, au moins une huile non volatile ester alcool et des matières
colorantes solides, en particulier des pigments, ainsi qu'un procédé de maquillage et/ou de
soin des lèvres la mettant en œuvre.

10 Les compositions cosmétiques solides de maquillage et/ou de soin de la peau et/ou
des lèvres, doivent remplir plusieurs conditions concernant leurs caractéristiques
mécaniques, et bien évidemment concernant leurs performances au moment de
l'application de la composition, ainsi que leur évolution au cours du temps, une fois la
composition en place.

15 Ainsi, les compositions solides de soin et/ou de maquillage contiennent
généralement un ou plusieurs corps gras structurés par un agent dit « structurant » ou
« gélifiant », classiquement une cire ou un polymère, pour améliorer la rigidité des
compositions et notamment pour obtenir des compositions solides, de préférence sous
forme de bâtonnets, qui restent stables.

20 Bien entendu, la forme galénique de ces compositions doit satisfaire à des exigences
d'une part d'ordre mécanique afin d'assurer le glissant et la tenue du bâtonnet lors de
l'application et éviter qu'il ne casse et, d'autre part, de qualités de transfert pour garantir
une application confortable ainsi qu'un dépôt suffisant et de bonne qualité sur les lèvres.

25 De plus, le film déposé doit être suffisamment fin, non collant et ne doit pas être
gras ou causer de sensations de tiraillement. Il doit enfin présenter un niveau de brillance
approprié et présenter une bonne tenue.

Il est connu de mettre en œuvre dans des compositions cosmétiques, des polymères
vinyliques ayant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane, dont la présence
améliore la tenue du film déposé.

30 On a cependant pu constater que les dépôts obtenus à partir de compositions
comprenant ces polymères filmogènes pouvaient présenter des hétérogénéités de
coloration du dépôt.

La présente invention a donc pour but de résoudre ce type de problème, tout en
conservant de bonnes propriétés à la composition lors de l'application (glissant par
35 exemple), ni dégrader ses performances en termes de confort, de tenue de la couleur.

Ces buts sont atteints par la présente invention qui a donc pour objet une
composition cosmétique solide comprenant :

- a) au moins un polymère vinylique comprenant au moins un motif dérivé de
dendrimère carbosiloxane ;

b) au moins 15% en poids par rapport au poids de la composition, d'au moins une huile non volatile, siliconée phénylée ne comprenant pas de fragment diméthicone ;

c) au moins une huile non volatile ester alcool ;

5 d) au moins une matière colorante solide, et de préférence au moins un pigment.

Elle concerne de même un procédé de maquillage et/ ou de soin des lèvres dans lequel on applique sur les lèvres, la composition précitée.

La composition selon l'invention présente l'avantage d'être glissante et très facile d'application. Elle délivre un film fin, homogène, non gras et non collant de composition,
10 qui reste confortable après l'application. Le dépôt présente également une bonne tenue.

La présente invention apparaîtra plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.

A noter que dans la suite de la description, à moins d'une indication contraire, les
15 bornes indiquées pour un domaine sont incluses dans ce domaine.

Les expressions « au moins un » et « plusieurs » sont utilisées indifféremment.

Par « anhydre », on entend notamment que l'eau n'est de préférence pas ajoutée délibérément dans les compositions mais peut être présente à l'état de trace dans les
différents composés utilisés dans les compositions.

20 Les températures indiquées plus loin sont indiquées à pression atmosphérique ($1,013 \cdot 10^5$ Pa).

La composition cosmétique selon l'invention est une composition destinée plus particulièrement au maquillage et/ou au soin de la peau, des lèvres. De préférence, la composition selon l'invention est destinée au maquillage et/ou au soin des lèvres, et
25 encore plus préférentiellement au maquillage des lèvres.

Comme indiqué précédemment, la composition selon l'invention se trouve sous une forme solide. En particulier, elle peut se trouver sous forme de stick (bâton, stylo) ou sous une forme coulée dans une coupelle ou dans un pot.

30 De préférence, il s'agit d'un baume pour les lèvres et/ou d'un rouge à lèvres, se trouvant encore plus préférentiellement sous la forme d'un stick (bâton).

La dureté de la composition est mesurée selon le protocole suivant :

Protocole de mesure de la dureté

Le stick à lèvres est conservé à 20°C pendant 24 heures avant la mesure de la dureté.

35 La dureté peut être mesurée à 20°C par la méthode dite « du fil à couper le beurre », qui consiste à couper transversalement un bâton de produit, de préférence cylindrique de révolution, à l'aide d'un fil rigide de tungstène de diamètre 250 µm en déplaçant le fil relativement au stick à une vitesse de 100 mm/min.

La dureté des échantillons de compositions de l'invention, exprimée en Nm^{-1} , est mesurée au moyen d'un dynamomètre DFGS2 commercialisé par la société INDELCO-CHATILLON.

La mesure est reproduite trois fois puis moyennée. La moyenne des trois valeurs lues au moyen du dynamomètre mentionné ci-dessus, notée Y, est donnée en grammes. Cette moyenne est convertie en Newton puis divisée par L qui représente la dimension la plus élevée traversée par le fil. Dans le cas d'un bâton cylindrique, L est égal au diamètre (en mètres).

La dureté est convertie en Nm^{-1} par l'équation ci-dessous :

$$(Y \times 10^{-3} \times 9.8)/L$$

Pour une mesure à une température différente, on conserve le stick 24 heures à cette nouvelle température avant la mesure.

Selon cette méthode de mesure, la composition selon l'invention présente avantagement une dureté à 20°C et à pression atmosphérique, supérieure ou égale à 40 Nm^{-1} . Selon un mode particulier, la dureté à 20°C et à pression atmosphérique est supérieure ou égale à 60 Nm^{-1} .

De façon préférée, la composition selon l'invention présente une dureté à 20°C , inférieure à 500 Nm^{-1} notamment inférieure à 400 Nm^{-1} de préférence inférieure à 300 Nm^{-1} .

De façon préférée, la composition elle présente une dureté comprise entre 60 et 150 Nm^{-1} .

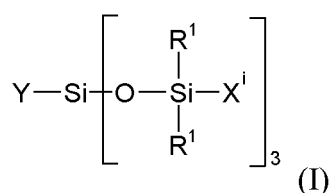
POLYMERE VINYLIQUE / MOTIF(S) DENDRIMERE CARBOSILOXANE

Comme indiqué précédemment, la composition selon l'invention comprend au moins un polymère vinylique comprenant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane.

Le ou les polymères vinyliques possèdent un squelette et au moins une chaîne latérale, laquelle comprend un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane présentant une structure de dendrimère carbosiloxane.

Le terme "structure de dendrimère carbosiloxane" dans le contexte de la présente invention représente une structure moléculaire possédant des groupes ramifiés ayant des masses moléculaires élevées, ladite structure ayant une régularité élevée dans la direction radiale en partant de la liaison au squelette. De telles structures de dendrimère carbosiloxane sont décrites sous la forme d'un copolymère siloxane-silylalkylène fortement ramifié dans la demande de brevet japonais JP 9-171 154.

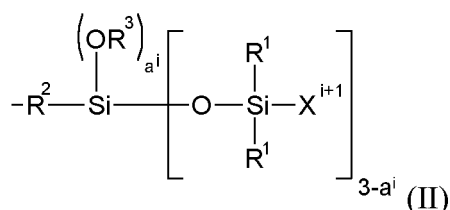
Un polymère vinylique selon l'invention peut contenir des motifs dérivés de dendrimères carbosiloxane qui peuvent être représentés par la formule générale suivante (I) :



dans laquelle :

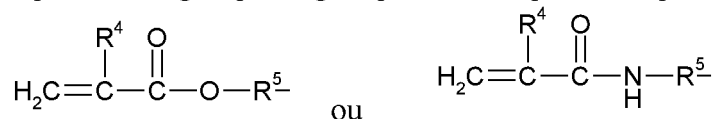
- R^1 représente un groupe aryle de 5 à 10 atomes de carbone ou un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone ;

5 - X^i représente un groupe silylalkyle qui, lorsque $i = 1$, est représenté par la formule (II) :



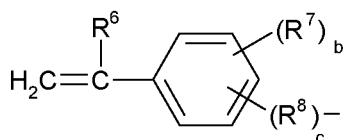
dans laquelle :

- 10 . R^1 est tel que défini ci-dessus dans la formule (I),
- . R^2 représente un radical alkylène de 2 à 10 atomes de carbone,
- . R^3 représente un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone,
- . X^{i+1} est choisi parmi : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe aryle de 5 à 10 atomes de carbone et un groupe silylalkyle défini ci-dessus de formule (II) avec $i = i + 1$,
- 15 . i est un nombre entier de 1 à 10 qui représente la génération dudit groupe silylalkyle, et
- . a^i est un nombre entier de 0 à 3 ;
- Y représente un groupe organique polymérisable par voie radicalaire choisi parmi :
- 20 . des groupes organiques contenant un groupe méthacrylique ou un groupe acrylique, lesdits groupes organiques étant représentés par les formules :



dans lesquelles :

- 25 * R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone ; et
- * R^5 représente un groupe alkylène de 1 à 10 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propylène, ou un groupe butylène, les groupes méthylène et propylènes étant préférés ; et
- . des groupes organiques contenant un groupe styryle de formule :



dans laquelle :

* R^6 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, ou un groupe butyle, le groupe méthyle étant préféré ;

* R^7 représente un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone ;

* R^8 représente un groupe alkylène de 1 à 10 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propylène, un groupe butylène, le groupe éthylène étant préféré ;

* b est un nombre entier de 0 à 4 ; et

* c vaut 0 ou 1, de sorte que si c vaut 0, $(\text{R}^8)_c$ représente une liaison.

Selon un mode de réalisation, R^1 peut représenter un groupe aryle possédant de 5 à 10 atomes de carbone ou un groupe alkyle possédant de 1 à 10 atomes de carbone. Le groupe alkyle peut être, de préférence, représenté par un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe isopropyle, un groupe isobutyle, un groupe cyclopentyle ou un groupe cyclohexyle. Le groupe aryle peut être, de préférence, représenté par un groupe phényle et un groupe naphtyle. Les groupes méthyle et phényle sont plus particulièrement préférés, et le groupe méthyle est préféré entre tous.

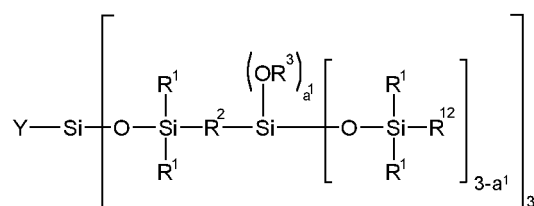
Selon un mode de réalisation, R^2 représente un groupe alkylène possédant de 2 à 10 atomes de carbone, notamment un groupe alkylène linéaire, tel qu'un groupe éthylène, propylène, butylène ou hexylène ; ou un groupe alkylène ramifié, tel qu'un groupe méthylméthylène, méthyléthylène, 1-méthylpentylène ou 1,4-diméthylbutylène.

Les groupes éthylène, méthyléthylène, hexylène, 1-méthylpentylène et 1,4-diméthylbutylène sont préférés entre tous.

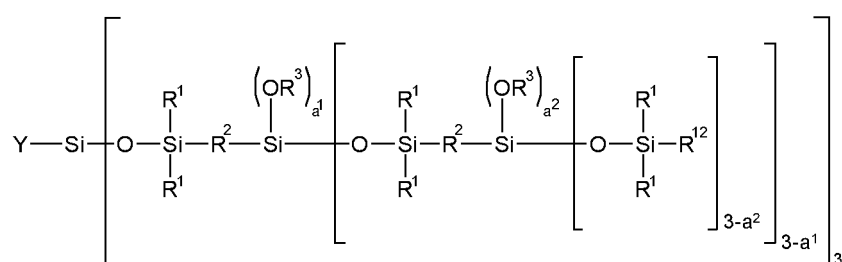
Selon un mode de réalisation, R^3 est choisi parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle et isopropyle.

Dans la formule (II), i indique le nombre de générations et correspond ainsi au nombre de répétitions du groupe silylalkyle.

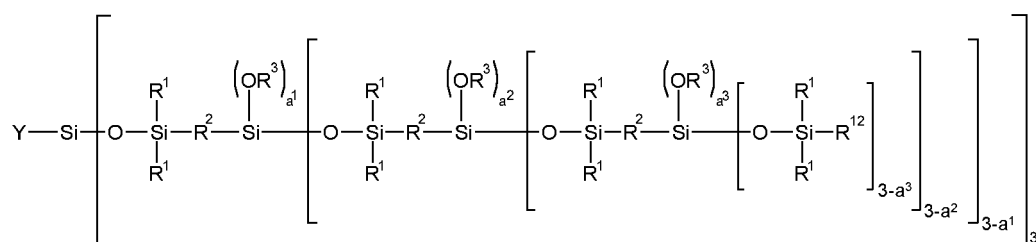
Par exemple, lorsque le nombre de générations est égal à un, le dendrimère carbosiloxane peut être représenté par la formule générale montrée ci-dessous, dans laquelle Y , R^1 , R^2 et R^3 sont tels que définis ci-dessus, R^{12} représente un atome d'hydrogène ou est identique à R^1 ; a^1 est identique à a^i . De préférence, le nombre moyen total de groupes OR^3 dans une molécule est dans la plage de 0 à 7.



- Lorsque le nombre de générations est égal à 2, le dendrimère carbosiloxane peut être représenté par la formule générale ci-dessous, dans laquelle Y, R¹, R², R³ et R¹² sont les mêmes que définis ci-dessus ; a¹ et a² représentent le aⁱ de la génération indiquée. De préférence, le nombre moyen total de groupes OR³ dans une molécule est dans la plage de 0 à 25.



- Dans le cas où le nombre de générations est égal à 3, le dendrimère carbosiloxane est représenté par la formule générale ci-dessous, dans laquelle Y, R¹, R², R³ et R¹² sont les mêmes que définis ci-dessus ; a¹, a² et a³ représentent le aⁱ de la génération indiquée. De préférence, le nombre moyen total de groupes OR³ dans une molécule est dans la plage de 0 à 79.



- Un polymère vinylique ayant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane possède une chaîne moléculaire latérale contenant une structure de dendrimère carbosiloxane, et peut être issu de la polymérisation :
- (A) de 0 à 99,9 parties en poids d'un monomère vinylique ; et
- (B) de 100 à 0,1 parties en poids d'un dendrimère carbosiloxane contenant un groupe organique polymérisable par voie radicalaire, représenté par la formule générale (I) telle que définie ci-dessus.

Le monomère de type vinyle qui est le composant (A) dans le polymère vinylique ayant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane est un monomère de type vinyle qui contient un groupe vinyle polymérisable à l'aide de radicaux.

Il n'y a aucune limitation particulière en ce qui concerne un tel monomère.

Ce qui suit sont des exemples de ce monomère de type vinyle : le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-propyle, le méthacrylate d'isopropyle, ou un méthacrylate d'alkyle analogue inférieur ; le méthacrylate de glycidyle ; le méthacrylate de butyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tert-butyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate de n-hexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate d'octyle, le méthacrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, ou un méthacrylate analogue supérieur ; l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, ou un ester de vinyle d'acide gras analogue inférieur ; le caproate de vinyle, le 2-éthylhexoate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, ou un ester d'acide gras analogue supérieur ; le styrène, le vinyltoluène, le méthacrylate de benzyle, le méthacrylate de phénoxyéthyle, la vinylpyrrolidone, ou des monomères vinyliques aromatiques analogues ; le méthacrylamide, le N-méthylolméthacrylamide, le N-méthoxyméthylméthacrylamide, l'isobutoxyméthoxyméthacrylamide, le N,N-diméthylméthacrylamide, ou des monomères analogues de type vinyle qui contiennent des groupes amide ; le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de l'alcool hydroxypropylique, ou des monomères analogues de type vinyle qui contiennent des groupes hydroxyle ; l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'acide maléique, ou des monomères analogues de type vinyle qui contiennent un groupe acide carboxylique ; le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle, le méthacrylate de butoxyéthyle, le méthacrylate de l'éthoxydiéthylèneglycol, le polyéthylèneglycolméthacrylate, le polypropylèneglycol-monométhacrylate, l'éther d'hydroxybutyle et de vinyle, l'éther de cétyle et de vinyle, l'éther de 2-éthylhexyle et de vinyle, ou un monomère analogue de type vinyle avec des liaisons éther ; le méthacryloxypropyltriméthoxysilane, le polydiméthylsiloxane ayant un groupe méthacrylique sur l'une de ses extrémités moléculaires, le polydiméthylsiloxane ayant un groupe styryle sur une de ses extrémités moléculaires, ou un composé analogue de silicone possédant des groupes insaturés ; le butadiène ; le chlorure de vinyle ; le chlorure de vinylidène ; le méthacrylonitrile ; le dibutylfumarate ; l'acide maléique anhydre ; l'acide succinique anhydre ; l'éther de méthacryle et de glycidyle ; un sel organique d'une amine, un sel d'ammonium, et un sel de métal alcalin de l'acide méthacrylique, de l'acide itaconique, de l'acide crotonique, de l'acide maléique, ou de l'acide fumarique ; un monomère insaturé polymérisable à l'aide de radicaux possédant un groupe acide sulfonique tel qu'un groupe styrène acide sulfonique ; un sel d'ammonium quaternaire dérivé de l'acide méthacrylique tel que le chlorure de 2-hydroxy-3-méthacryloxypropyl-triméthylammonium ; et un ester de l'acide méthacrylique d'un alcool possédant un groupe amine tertiaire tel qu'un ester de l'acide méthacrylique et de la diéthylamine.

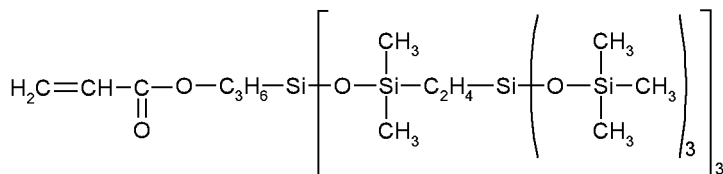
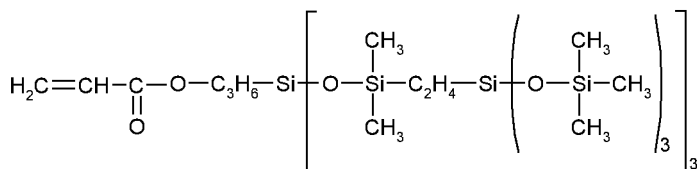
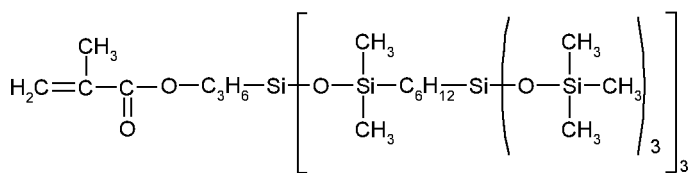
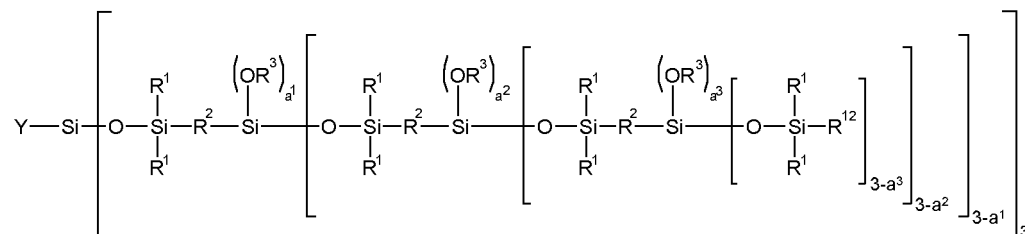
Les monomères de type vinyle multifonctionnels peuvent également être utilisés.

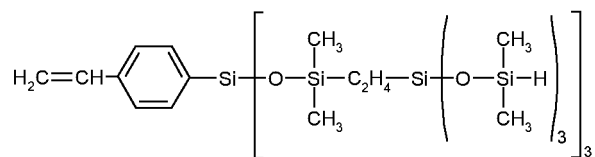
Ce qui suit représente des exemples de tels composés : le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de pentaérythritol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diméthacrylate de tétraéthylèneglycol, le polyéthylèneglycol-
 5 diméthacrylate, le diméthacrylate de 1,4-butanediol, le diméthacrylate de 1,6-hexanediol, le diméthacrylate de néopentylglycol, le triméthylolpropanetrioxyéthyl-méthacrylate, le diméthacrylate de tris-(2-hydroxyéthyl)isocyanurate, le triméthacrylate de tris-(2-hydroxyéthyl)isocyanurate, le polydiméthylsiloxane coiffé de groupes styryle possédant des groupes divinylbenzène sur les deux extrémités, ou des composés analogues de
 10 silicone possédant des groupes insaturés.

Un dendrimère carbosiloxane, lequel est le composant (B), peut être représenté par la formule (I) telle que définie ci-dessus.

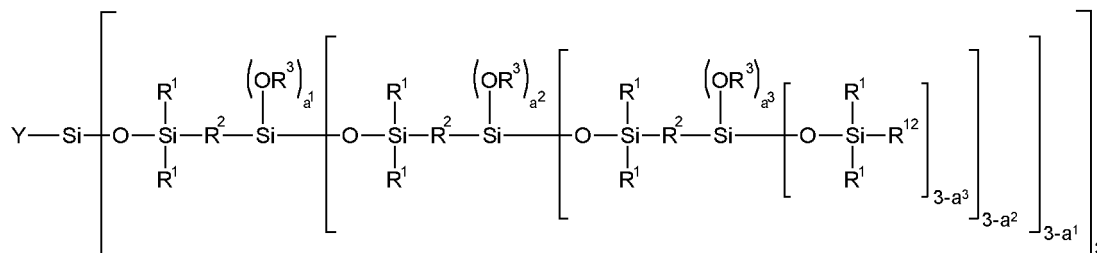
Ce qui suit représente les exemples préférés de groupe Y de la formule (I) : un groupe acryloxyméthyle, un groupe 3-acryloxypropyle, un groupe méthacryloxyméthyle,
 15 un groupe 3-méthacryloxypropyle, un groupe 4-vinylphényle, un groupe 3-vinylphényle, un groupe 4-(2-propényl)phényle, un groupe 3-(2-propényl)phényle, un groupe 2-(4-vinylphényl)éthyle, un groupe 2-(3-vinylphényl)éthyle, un groupe vinyle, un groupe allyle, un groupe méthallyle, et un groupe 5-hexényle.

Un dendrimère carbosiloxane selon la présente invention peut être représenté par les
 20 formules de structures moyennes suivantes :





Ainsi, selon un mode de réalisation, le dendrimère carbosiloxane de la composition selon la présente invention est représenté par la formule suivante :



5

dans laquelle :

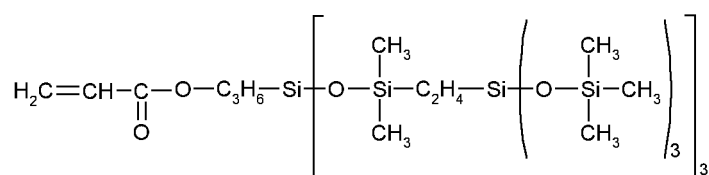
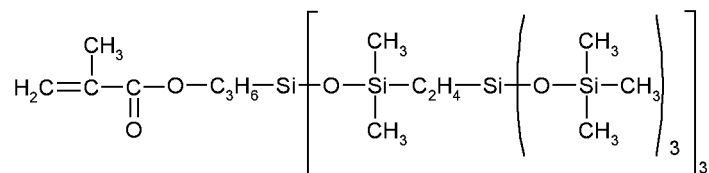
. Y, R¹, R² et R³ sont tels que définis dans les formules (I) et (II) ci-dessus ;

. a¹, a² et a³ répondent à la définition de aⁱ selon la formule (II) ; et

. R¹² est H, un groupe aryle de 5 à 10 atomes de carbone ou un groupe alkyle de 1 à

10 10 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation, le dendrimère carbosiloxane de la composition selon la présente invention est représenté par l'une des formules suivantes :

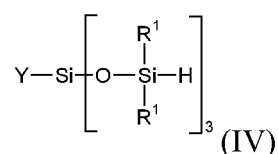


15

Le polymère vinylique comprenant le dendrimère carbosiloxane selon l'invention peut être fabriqué selon le procédé pour fabriquer un siloxane silalkylène ramifié décrit dans la demande de brevet japonais Hei 9-171 154.

Par exemple, il peut être produit en soumettant à une réaction d'hydrosilylation un composé organosilicium qui contient un atome d'hydrogène relié à un atome de silicium, représenté par la formule générale suivante (IV) :

20

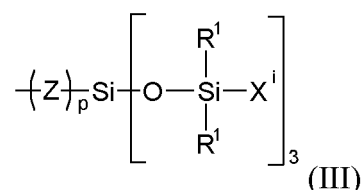


R¹ étant tel que défini ci-dessus dans la formule (I),
 et un composé organosilicium qui contient un groupe alcényle.

Dans la formule ci-dessus, le composé organosilicium peut être représenté par le 3-
 méthacryloxypropyltris-(diméthylsiloxo)silane, le 3-acryloxypropyltris-
 5 (diméthylsiloxo)silane, et le 4-vinylphényltris-(diméthylsiloxo)silane. Le composé
 organosilicium qui contient un groupe alcényle peut être représenté par le vinyltris-
 (triméthylsiloxo)silane, le vinyltris-(diméthylphénylsiloxo)silane, et le 5-hexényltris-
 (triméthylsiloxo)silane.

La réaction d'hydrosilylation est réalisée en présence d'un acide chloroplatinique,
 10 d'un complexe de vinylsiloxane et de platine, ou d'un catalyseur analogue d'un métal de
 transition.

Un polymère vinylique ayant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane
 peut être choisi parmi les polymères tels que le motif d'un dérivé d'un dendrimère
 15 carbosiloxane est une structure dendritique carbosiloxane représentée par la formule (III) :



dans laquelle Z est un groupement organique divalent, « p » est 0 ou 1, R¹ est tel que
 défini ci-dessus dans la formule (IV) et Xⁱ est un groupement silylalkyle représenté par la
 formule (II) telle que définie ci-dessus.

20 Dans un polymère vinylique ayant au moins un motif dérivé de dendrimère
 carbosiloxane, le rapport de polymérisation entre les composants (A) et (B), en termes de
 rapport en poids entre (A) et (B), est dans une plage de 0/100 à 99,9/0,1, voire de 0,1/99,9
 à 99,9/0,1, et de préférence dans une plage de 1/99 à 99/1. Un rapport entre les
 composants (A) et (B) de 0/100 signifie que le composé devient un homopolymère de
 25 composant (B).

Un polymère vinylique ayant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane
 peut être obtenu par la copolymérisation des composants (A) et (B), ou par la
 polymérisation du seul composant (B).

La polymérisation peut être une polymérisation radicalaire ou une polymérisation
 30 ionique, toutefois la polymérisation radicalaire est préférée.

La polymérisation peut être réalisée en provoquant une réaction entre les
 composants (A) et (B) dans une solution pendant une période de 3 à 20 heures en présence
 d'un initiateur de radicaux à une température de 50°C à 150°C.

Un solvant approprié dans ce but est l'hexane, l'octane, le décane, le cyclohexane,
 35 ou un hydrocarbure aliphatique analogue ; le benzène, le toluène, le xylène, ou un

hydrocarbure aromatique analogue ; l'éther diéthylique, l'éther dibutylique, le tétrahydrofurane, le dioxane, ou des éthers ; l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la di-isobutylcétone, ou des cétones analogues ; l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'isobutyle, ou des esters analogues ; le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le butanol, ou des alcools analogues ; l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, ou un oligomère organosiloxane analogue.

Un initiateur de radicaux peut être tout composé connu dans l'art pour des réactions classiques de polymérisation radicalaire. Les exemples spécifiques de tels initiateurs de radicaux sont le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile), le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile) ou des composés analogues de type azobis ; le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxybenzoate de tert-butyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle, ou un peroxyde organique analogue. Ces initiateurs de radicaux peuvent être utilisés seuls ou dans une combinaison de deux ou plus. Les initiateurs de radicaux peuvent être utilisés dans une quantité de 0,1 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids des composants (A) et (B). Un agent de transfert de chaîne peut être ajouté. L'agent de transfert à chaîne peut être le 2-mercaptoéthanol, le butylmercaptan, le n-dodécylmercaptan, le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane, un polydiméthylsiloxane possédant un groupe mercaptopropyle ou un composé analogue de type mercapto ; le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le bromure de butyle, le 3-chloropropyltriméthoxysilane, ou un composé halogéné analogue.

Dans la fabrication du polymère de type vinyle, après la polymérisation, le monomère vinylique résiduel qui n'a pas réagi peut être éliminé dans des conditions de chauffage sous vide.

Pour faciliter la préparation de matière première pour les produits cosmétiques, la masse moléculaire moyenne en nombre du polymère vinylique qui contient un dendrimère carbosiloxane, peut être choisie dans la plage entre 3 000 et 2 000 000, de préférence entre 5 000 et 800 000. Il peut être un liquide, une gomme, une pâte, un solide, une poudre, ou toute autre forme. Les formes préférées sont les solutions constituées par la dilution dans des solvants, d'une dispersion, ou d'une poudre.

Le polymère vinylique peut être une dispersion d'un polymère de type vinyle ayant une structure de dendrimère carbosiloxane dans sa chaîne moléculaire latérale, dans un liquide tel qu'une huile de silicone, une huile organique, un alcool, ou l'eau.

L'huile de silicone peut être un diméthylpolysiloxane ayant les deux extrémités moléculaires coiffées de groupes triméthylsiloxy, un copolymère de méthylphénylsiloxane et de diméthylsiloxane ayant les deux extrémités moléculaires coiffées de groupes triméthylsiloxy, un copolymère de méthyl-3,3,3-trifluoropropylsiloxane et de diméthylsiloxane ayant les deux extrémités moléculaires coiffées de groupes triméthylsiloxy, ou des huiles de silicone linéaires non-réactives analogues, aussi bien que

l'hexaméthylcyclotrisiloxane, l'octaméthylcyclo-tétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, ou un composé cyclique analogue. En plus des huiles de silicone non-réactives, des polysiloxanes modifiés possédant des groupes fonctionnels tels que des groupes silanol, des groupes amino, et des groupes polyéther sur les extrémités ou à l'intérieur des chaînes moléculaires latérales peuvent être utilisés.

Les huiles organiques peuvent être l'isododécane, l'huile de paraffine, l'isoparaffine, le laurate d'hexyle, le myristate d'isopropyle, le myristate de myristyle, le myristate de cétyle, le myristate de 2-octyldodécyle ; le palmitate d'isopropyle, le palmitate de 2-éthylhexyle, le stéarate de butyle, l'oléate de décyle, l'oléate de 2-octyldodécyle, le lactate de myristyle, le lactate de cétyle, l'acétate de lanoline, l'alcool stéarique, l'alcool cétostéarique, l'alcool oléique, l'huile d'avocat, l'huile d'amande, l'huile d'olive, l'huile de cacao, l'huile de jojoba, l'huile de gomme, l'huile de tournesol, l'huile de soja, l'huile de camélia, le squalane, l'huile de ricin, l'huile de graine de coton, l'huile de noix de coco, l'huile de jaune d'œuf, le monooléate de polypropylèneglycol, le 2-éthylhexanoate de néopentylglycol, ou une huile d'ester de glycol analogue ; l'isostéarate de triglycérile, le triglycéride d'un acide gras d'huile de noix de coco, ou une huile d'ester d'alcool polyhydrique analogue ; l'éther de polyoxyéthylène et de lauryle, l'éther de polyoxypropylène et de cétyle, ou un éther de polyoxyalkylène analogue.

L'alcool peut être de n'importe quel type approprié pour une utilisation conjointement avec une matière première de produits cosmétiques. Par exemple, il peut être le méthanol, l'éthanol, le butanol, l'isopropanol ou des alcools analogues inférieurs.

Une solution ou une dispersion de l'alcool devrait avoir une viscosité dans la plage de 10 à 10^9 mPa à 25°C. Pour améliorer les propriétés de sensation d'utilisation dans un produit cosmétique, la viscosité devrait être dans la plage de 100 à 5×10^8 mPa.s.

Les solutions et les dispersions peuvent facilement être préparées en mélangeant un polymère vinylique ayant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane, à une huile de silicone, une huile organique, un alcool, ou de l'eau. Les liquides peuvent être présents dans l'étape de polymérisation. Dans ce cas, le monomère vinylique résiduel qui n'a pas réagi devrait être complètement éliminé par traitement thermique de la solution ou de la dispersion sous pression atmosphérique ou réduite.

Dans le cas d'une dispersion, la dispersité du polymère de type vinyle peut être améliorée en ajoutant un agent tensioactif.

Un tel agent peut être l'acide hexylbenzènesulfonique, l'acide octylbenzènesulfonique, l'acide décylbenzènesulfonique, l'acide dodécylbenzènesulfonique, l'acide cétylbenzène-sulfonique, l'acide myristylbenzène-sulfonique, ou des agents tensio-actifs anioniques des sels de sodium de ces acides ; l'hydroxyde d'octyltriméthylammonium, l'hydroxyde de dodécyltriméthyl-ammonium, l'hydroxyde d'hexadécyltriméthylammonium, l'hydroxyde d'octyldiméthylbenzyl-ammonium, l'hydroxyde de décyl-

diméthylbenzylammonium, l'hydroxyde de dioctadécyl-diméthyl-ammonium, l'hydroxyde de suif de boeuf-triméthylammonium, l'hydroxyde d'huile de noix de coco-triméthylammonium, ou un agent tensio-actif cationique analogue ; un éther d'alkyle de polyoxyalkylène, un polyoxyalkylènealkylphénol, un ester d'alkyle de polyoxyalkylène, l'ester de sorbitol de polyoxyalkylène, le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol, un additif de l'oxyde d'éthylène de diéthylèneglycol triméthylnonanol, et des agents tensio-actifs non ioniques de type polyester, aussi bien que des mélanges.

Dans la dispersion, un diamètre moyen des particules de polymère de type vinyle peut être dans une plage comprise entre 0,001 et 100 microns, de préférence entre 0,01 et 50 microns. En effet, au-delà de la plage recommandée, un produit cosmétique mélangé à l'émulsion n'aura pas une sensation suffisamment bonne, en particulier sur les lèvres, ou au toucher, ni des propriétés d'étalement suffisantes ni une sensation plaisante.

Un polymère vinylique contenu dans la dispersion ou la solution peut avoir une concentration dans une plage comprise entre 0,1% et 95% en poids, de préférence entre 5% et 85% en poids. Cependant, pour faciliter la manipulation et la préparation de mélange, la plage devrait être de préférence entre 10% et 75% en poids.

Un polymère vinylique convenant à l'invention peut également être un des polymères décrits dans les exemples de la demande EP 0 963 751.

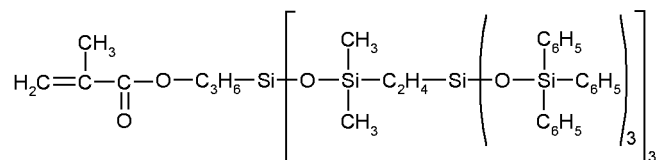
Selon un mode préféré de réalisation, un polymère vinylique greffé avec un dendrimère carbosiloxane peut être issu de la polymérisation :

(A1) de 0 à 99,9 parties en poids d'un ou plusieurs monomère(s) acrylate ou méthacrylate ; et

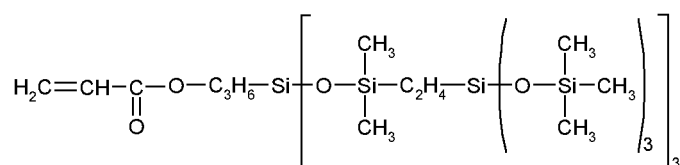
(B1) de 100 à 0,1 parties en poids d'un monomère acrylate ou méthacrylate d'un dendrimère carbosiloxane tri[tri(triméthylsiloxy)silyléthyl diméthylsiloxy]silylpropyle.

Les monomères (A1) et (B1) correspondent respectivement à des monomères (A) et (B) particuliers.

Selon un mode de réalisation, un polymère vinylique ayant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane peut comprendre un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane tri[tri(triméthylsiloxy)silyléthyl diméthylsiloxy]silylpropyle répondant à l'une des formules :



ou



Selon un mode préféré, un polymère vinylique ayant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane utilisé dans l'invention comprend au moins un monomère acrylate de butyle.

5 Selon un mode de réalisation, un polymère vinylique peut comprendre en outre au moins un groupement organique fluoré.

On préfère particulièrement des structures dans lesquelles les motifs polymérisés vinyliques constituent le squelette et des structures dendritiques carbosiloxane ainsi que des groupements organiques fluorés sont fixés sur des chaînes latérales.

10 Les groupements organiques fluorés peuvent être obtenus en substituant par des atomes de fluor tout ou partie des atomes d'hydrogène de groupements méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, néopentyle, hexyle, cyclohexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, undécyle, dodécyle, tridécyle, tétradécyle, hexadécyle, octadécyle, et d'autres groupements alkyles de 1 à 20 atomes de carbone, ainsi que des groupements alkyloxyalkylène de 6 à 22 atomes de carbone.

Les groupements représentés par la formule $-(\text{CH}_2)_x-(\text{CF}_2)_y-\text{R}^{13}$ sont suggérés à titre d'exemple de groupements fluoroalkyles, obtenus en substituant des atomes de fluor pour des atomes d'hydrogène de groupements alkyles. Dans la formule, l'indice « x » est 0, 1, 2 ou 3 et « y » est un entier de 1 à 20. R^{13} est un atome ou un groupement choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome de fluor, $-\text{CH}(\text{CF}_3)_2-$ ou $\text{CF}(\text{CF}_3)_2$. De tels groupements alkyles substitués par le fluor sont exemplifiés par des groupements polyfluoroalkyle ou perfluoroalkyle linéaires ou ramifiés représentés par les formules présentées ci-dessous :

25 $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{nC}_3\text{F}_7$, $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{nC}_4\text{F}_9$, $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{nC}_5\text{F}_{11}$, $-\text{nC}_6\text{F}_{13}$, $-\text{nC}_8\text{F}_{17}$, CH_2CF_3 , $-(\text{CH}(\text{CF}_3)_2)$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$, $\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{14}\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{16}\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ et $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{H}$.

Les groupements représentés par $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_m-\text{CFR}^{14}-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n-\text{OC}_3\text{F}_7$ sont suggérés comme des groupements fluoroalkyloxyfluoroalkylène obtenus en substituant des atomes de fluor pour des atomes d'hydrogène des groupements alkyloxyalkylène. Dans la formule, l'indice « m » est 0 ou 1, « n » est 0, 1, 2, 3, 4, ou 5, et R^{14} est un atome de fluor ou CF_3 . De tels groupements fluoroalkyloxyfluoroalkylène sont exemplifiés par les groupements perfluoroalkyloxyfluoroalkylène représentés par les formules présentées ci-dessous :

35 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n-\text{OC}_3\text{F}_7$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_n-\text{OC}_3\text{F}_7$.

Le poids moléculaire moyen en nombre du polymère vinylique utilisé dans la présente invention peut être compris entre 3 000 et 2 000 000, et, plus préférablement entre 5 000 et 800 000.

Ce type de polymère vinylique fluoré peut être obtenu par addition :

- d'un monomère vinylique (M2) sans groupement organique fluoré,
- sur un monomère vinylique (M1) contenant des groupements organiques fluorés, et
- un dendrimère carbosiloxane (B) tel que défini ci-dessus de formule générale (I)

5 telle que définie ci-dessus,

en les soumettant à une copolymérisation.

Ainsi, selon un mode de réalisation, une composition de l'invention peut comprendre un polymère vinylique ayant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane et étant issu de la copolymérisation d'un monomère vinylique (M1) tel que
10 défini ci-dessus, éventuellement d'un monomère vinylique (M2) tel que défini ci-dessus, et d'un dendrimère carbosiloxane (B) tel que défini ci-dessus,

ledit polymère vinylique ayant un rapport de copolymérisation entre le monomère (M1) et le monomère (M2) de 0,1 à 100:99,9 à 0 % en poids, et un rapport de copolymérisation entre la somme des monomères (M1) et (M2) et le monomère (B) de 0,1
15 à 99,9:99,9 à 0,1 % en poids.

Les monomères vinyliques (M1) contenant des groupements organiques fluorés dans la molécule sont de préférence des monomères représentés par la formule générale :



Dans cette formule, R¹⁵ est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R^f est
20 un groupement organique fluoré exemplifié par les groupements fluoroalkyle et fluoroalkyloxyfluoroalkylène décrits ci-dessus. Les composés représentés par les formules présentées ci-dessous sont suggérés à titre d'exemples spécifiques du composant (M1).

Dans les formules présentes ci-dessous, «z» est un entier de 1 à 4.

25 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{nC}_3\text{F}_7$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{nC}_4\text{F}_9$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{nC}_5\text{F}_{11}$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{nC}_6\text{F}_{13}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{nC}_8\text{F}_{17}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$,
30 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{F}$,
35 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{12}\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{14}\text{F}$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_{16}\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-(\text{CF}_2)_3\text{H}$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)]_z-\text{OC}_3\text{F}_7$,

- $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{-[OCF}_2\text{-CF(CF}_3\text{)]}_z\text{-OC}_3\text{F}_7$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-C}_2\text{F}_5$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-nC}_3\text{F}_7$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CF(CF}_3\text{)}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-nC}_4\text{F}_9$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CF}_2\text{CF(CF}_3\text{)}_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-nC}_5\text{F}_{11}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-nC}_6\text{F}_{13}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-nC}_8\text{F}_{17}$,
5 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH(CF}_3\text{)}_2$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH(CF}_3\text{)}_2$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_3\text{F}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_6\text{F}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_8\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_3\text{F}$,
10 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_4\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_6\text{F}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_8\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{HCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_{10}\text{F}$,
 $\text{CH}_2\text{-CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_{12}\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_{14}\text{F}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_{16}\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_2\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_2\text{H}$,
15 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_4\text{H}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_3\text{H}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF(CF}_3\text{)-}$, $\text{[OCF}_2\text{-CF(CF}_3\text{)]}_z\text{-OC}_3\text{F}_7$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{(CF}_3\text{)-[OCF}_2\text{-CF(CF}_3\text{)]}_2\text{-OC}_3\text{F}_7$.

Parmi ceux-ci, les polymères vinyliques représentés par les formules présentées ci-dessous sont préférés :

- 20 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_6\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_8\text{F}$,
 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_6\text{F}$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CH}_2\text{(CF}_2\text{)}_8\text{F}$,
 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO-CH}_2\text{CF}_3$.

Les polymères vinyliques représentés par les formules présentées ci-dessous sont particulièrement préférés :

- 25 $\text{CH}_2=\text{CHCOO-CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCHCOO-CH}_2\text{CF}_3$.

Les monomères vinyliques (M2) qui ne contiennent pas de groupements organiques fluorés dans la molécule peuvent être des monomères quelconques ayant des groupements vinyliques polymérisables par voie radicalaire qui sont exemplifiés par exemple par
30 d'éthyle, l'acrylate de n-propyle, le méthacrylate de n-propyle, l'acrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isopropyle, et d'autres acrylates ou méthacrylates d'alkyles inférieurs ;
l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle ; l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de
tert-butyle, le méthacrylate de tert-butyle, l'acrylate de n-hexyle, le méthacrylate de n-
35 hexyle, l'acrylate de n-hexyle, le méthacrylate de n-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'octyle, le méthacrylate d'octyle, l'acrylate de lauryle, le méthacrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, et d'autres acrylates et méthacrylates supérieurs ; l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, et

d'autres esters vinyliques d'acide gras inférieurs ; le butyrate de vinyle, le caproate de vinyle, le 2-éthylhexanoate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, et d'autres esters d'acide gras supérieurs ; le styrène, le vinyltoluène, l'acrylate de benzyle, le méthacrylate de benzyle, l'acrylate de phénoxyéthyle, le méthacrylate de phénoxyéthyle, la vinylpyrrolidone, et d'autres monomères vinyliques aromatiques ; l'acrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, l'acrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, et d'autres monomères vinyliques à amino, l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylolacrylamide, le N-méthylolméthacrylamide, le N-méthoxyméthylacrylamide, le N-méthoxyméthylméthacrylamide, l'isobutoxyméthoxyacrylamide, l'isobutoxyméthoxyméthacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide, le N,N-diméthylméthacrylamide, et d'autres monomères vinyliques à amides ; l'acrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, l'alcool hydroxypropylique d'acide acrylique, l'alcool hydroxypropylique d'acide méthacrylique et d'autres monomères vinyliques à hydroxy ; l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide fumarique, l'acide maléique, et d'autres monomères vinyliques à acide carboxylique ; l'acrylate de tétrahydrofurfuryle, le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle, l'acrylate de butoxyéthyle, le méthacrylate de butoxyéthyle, l'acrylate d'éthoxydiéthylèneglycol, le méthacrylate d'éthoxydiéthylèneglycol, l'acrylate de polyéthylèneglycol, le méthacrylate de polyéthylèneglycol, le monoacrylate de polypropylèneglycol, le monométhacrylate de polypropylèneglycol, l'hydroxybutylvinyléther, le cétylvinyléther, le 2-éthylhexylvinyléther et d'autres monomères vinyliques à liaisons éther ; l'acryloxypropyltriméthoxysilane, le méthacryloxypropyl-triméthoxysilane, les polydiméthylsiloxanes contenant des groupements acryle ou méthacryle à l'une des extrémités, les polydiméthylsiloxanes contenant des groupements alcénylaryle à l'une des extrémités et d'autres composés siliconés à groupements insaturés ; le butadiène ; le chlorure de vinyle ; le chlorure de vinylidène, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile ; le fumarate de dibutyle ; l'anhydride maléique ; l'anhydride dodécylsuccinique ; l'acrylglycidyléther, le méthacrylglycidyléther, l'acrylate de 3,4-époxy cyclohexylméthyle, le méthacrylate de 3,4-époxy cyclohexylméthyle, les sels de métaux alcalins, les sels d'ammonium et les sels d'amines organiques d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, d'acide itaconique, d'acide crotonique, d'acide fumarique, d'acide maléique et d'autres acides carboxyliques insaturés polymérisables par voie radicalaire, les monomères insaturés polymérisables par voie radicalaire contenant des groupements acide sulfonique tels que l'acide styrènesulfonique ainsi que leurs sels de métaux alcalins, leurs sels d'ammonium et leurs sels d'amine organique ; les sels d'ammonium quaternaire issus d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique tels que le chlorure de 2-hydroxy-3-méthacryloxypropyltriméthylammonium, les esters d'acide méthacrylique d'un alcool à

amine tertiaire tels que l'ester de diéthylamine d'acide méthacrylique et leurs sels d'ammonium quaternaire.

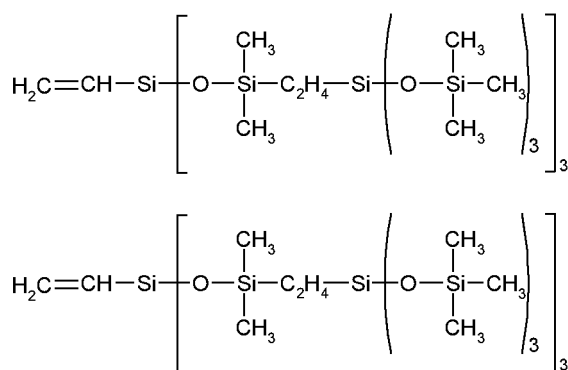
En outre, il est également possible d'utiliser à titre de monomères vinyliques (M2) les monomères vinyliques polyfonctionnels qui sont exemplifiés par exemple par le triacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de pentaérythritol, le triméthacrylate de pentaérythritol, le diacrylate d'éthylèneglycol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diacrylate de tétraéthylèneglycol, le diméthacrylate de tétraéthylèneglycol, le diacrylate de polyéthylèneglycol, le diméthacrylate de polyéthylèneglycol, le diacrylate de 1,4-butanediol, le diméthacrylate de 1,4-butanediol, le diacrylate de 1,6-hexanediol, le diméthacrylate de 1,6-hexanediol, le diacrylate de néopentylglycol, le diméthacrylate de néopentylglycol, l'acrylate de triméthylolpropanetrioxyéthyle, le méthacrylate de triméthylolpropanetrioxyéthyle, le diacrylate de tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate, le diméthacrylate de tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate, le triacrylate de tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate, le triméthacrylate de tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate, le polydiméthylsiloxane dont les deux extrémités de la chaîne moléculaire sont bloquées par des groupements alcénylaryle, et d'autres composés siliconés à groupements insaturés.

En ce qui concerne le rapport mentionné ci-dessus dans lequel (M1) et (M2) sont copolymérisés, le rapport en poids entre (M1) et (M2) est de préférence dans la gamme 1:99 à 100:0.

Y peut être choisi, par exemple, parmi des groupements organiques à groupements acryliques ou méthacryliques, des groupements organiques à groupement alcénylaryle, ou des groupements alcényle de 2 à 10 atomes de carbone.

Les groupements organiques à groupements acryliques ou méthacryliques et les groupements alcénylaryles sont tels que définis ci-dessus.

Parmi les composés (B), on peut par exemple mentionner les composés suivants :



Les dendrimères carbosiloxane (B) peuvent être préparés en utilisant le procédé de préparation pour les copolymères de siloxane/silakylène ramifiés décrits dans le document EP 1 055 674.

Par exemple, ils peuvent être préparés en soumettant des composés siliconés organiques à alcényle et des composés siliconés comprenant des atomes d'hydrogène liés au silicium, représentés par la formule (IV) telle que définie ci-dessus, à une réaction d'hydrosilylation.

5 Le rapport de copolymérisation (en poids) entre le monomère (B) et les monomères (M1) et (M2) est de préférence dans la gamme de 1:99 à 99:1, et encore plus préférablement dans la gamme de 5:95 à 95:5.

Des groupements amino peuvent être introduits dans les chaînes latérales du polymère vinylique en utilisant, inclus dans le composant (M2), des monomères
10 vinyliques contenant des groupements amino, tels que l'acrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, l'acrylate de diéthylaminoéthyle et le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, puis en réalisant une modification avec du monochlorure acétate de potassium, du monochlorure acétate d'ammonium, du sel d'aminométhylpropanol d'acide monochloroacétique, du sel de triéthanolamine d'acide
15 monobromoacétique, du monochloropropionate de sodium, et d'autres sels de métaux alcalins d'acides gras halogénés ; sinon on peut introduire des groupements acides carboxyliques dans les chaînes latérales du polymère vinylique en utilisant, inclus dans le composant (M2), des monomères vinyliques contenant des acides carboxyliques, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide
20 fumarique et l'acide maléique, et similaires, puis en neutralisant le produit avec de la triéthylamine, de la diéthylamine, de la triéthanolamine, et d'autres amines.

Un polymère vinylique fluoré peut être un des polymères décrits dans les exemples de la demande WO 03/045337.

Selon un mode préféré de réalisation, un polymère vinylique greffé au sens de la
25 présente invention peut être véhiculé dans une huile ou un mélange d'huile(s), de préférence volatile(s) en particulier, choisi(s) parmi les huiles de silicones et les huiles hydrocarbonées et leurs mélanges.

Selon un mode particulier de réalisation, une huile de silicone convenant à l'invention peut être la cyclopentasiloxane.

30 Selon un autre mode particulier de réalisation, une huile hydrocarbonée convenant à l'invention peut être l'isododécane.

Les polymères vinyliques greffés avec au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane pouvant convenir particulièrement à la présente invention sont les polymères vendus sous les dénominations TIB 4-100, TIB 4-101, TIB 4-120, TIB 4-130,
35 TIB 4-200, FA 4002 ID (TIB 4-202), TIB 4-220, FA 4001 CM (TIB 4-230) par la société Dow Corning.

Selon un mode de réalisation, la composition selon la présente invention comprend le polymère vinylique ayant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane en une

teneur en matière active comprise de 0,5% à 20%, en particulier de 1% à 15% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

HUILE NON VOLATILE HYDROCARBONÉE ESTER ALCOOL

5 La composition selon l'invention comprend, outre le polymère vinylique décrit précédemment, au moins une huile non volatile hydrocarbonée ester alcool.

Par « *huile hydrocarbonée ester alcool* », on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, et éventuellement d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor.

10 En outre, cette huile non volatile comprend au moins une fonction ester et au moins une fonction alcool libre (groupement hydroxyle)

Par « non volatile », on entend une huile dont la pression de vapeur à 25°C et pression atmosphérique, est non nulle et inférieure à 0,02 mm de Hg (2,66 Pa) et mieux inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).

15 L'huile non volatile ester alcool est de préférence choisie parmi les huiles suivantes, seules ou en mélanges :

* les monoesters, diesters, et triesters hydroxylés d'un acide mono- ou polycarboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈, en particulier les triesters d'un triacide carboxylique hydroxylé en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈, tels que les esters d'acide 20 citrique, en particulier le trioctyle citrate, triéthylcitrate, le tributyl citrate, et leurs mélanges ;

* les monoesters, diesters, triesters hydroxylés, de préférence ayant un nombre total de carbone allant de 18 à 70, plus particulièrement des esters de monoacide, diacide ou triacide carboxylique, saturé, insaturé ou aromatique, et de monoalcool ou de polyol, de 25 préférence saturé, comme par exemple le monoisostéarate de propylène glycol, le malate de diisostéaryle, le diisostéarate de polyglycérile-2 (notamment tel que le composé vendu sous la référence commerciale DERMOL DGDIS par la société Akzo), le diisostéarate de polyglycéril-3, le lactate d'isostéaryle, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le stéarate de glycérine; le triisostéaryle citrate, ou le tridécyl trimellitate, 30 le triisostéarate de polyglycérol-2.

Conformément à un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'huile ester alcool n'est pas un triglycéride, en d'autres termes, elle n'est pas un triester de glycérol et d'un acide carboxylique hydroxylé.

35 De manière avantageuse, la composition comprend une teneur en huile(s) non volatile(s) ester(s) hydroxylée(s) représentée de 2 à 20 % en poids, de préférence de 2 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

HUILES NON VOLATILES SILICONEES

dans laquelle les groupes R représentent, indépendamment les uns des autres, un méthyle ou un phényle, à condition qu'au moins un groupe R représente un phényle et que la formule (I) ne comprenne pas de fragment diméthicone.

De préférence, dans cette formule, le composé de formule (II) comprend au moins trois groupes phényle, par exemple au moins quatre ou au moins cinq.

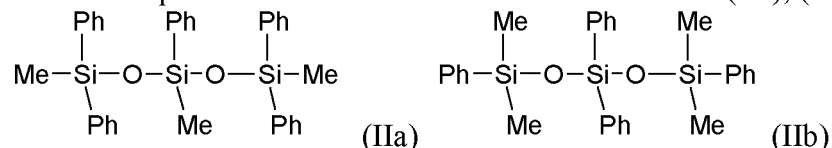
Des mélanges de composés différents phénylorganopolysiloxanes précédemment décrits peuvent être utilisés.

Des exemples qui peuvent être mentionnés comprennent des mélanges de triphényl-, tétraphényl- ou pentaphényl-organopolysiloxanes.

Parmi les composés de formule (II) on peut citer plus particulièrement les huiles siliconées phénylées ne possédant pas de fragment diméthicone correspondant à la formule (II) dans laquelle au moins 4 ou au moins 5 radicaux R représentent un radical phényle les radicaux restant représentant des méthyle.

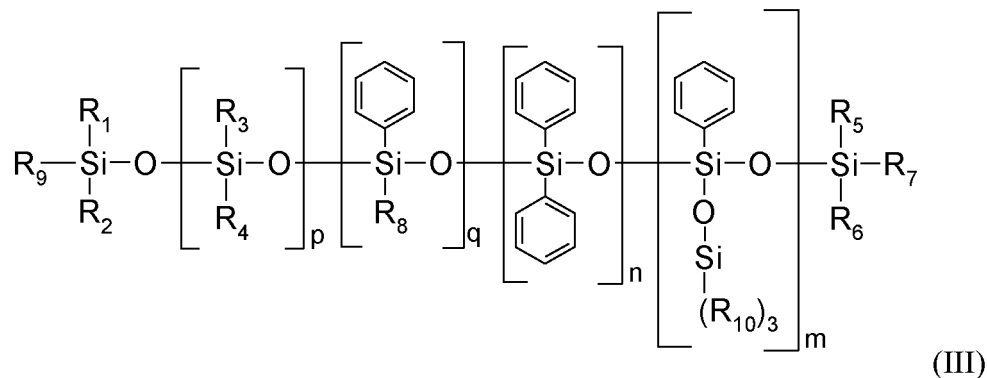
De telles huiles siliconées phénylées non volatiles sont de préférence le triméthylpentaphényl-trisiloxane, ou le tétraméthyl-tétraphényl-trisiloxane. Elles sont en particulier commercialisées par Dow Corning sous la référence PH-1555 HRI ou Dow Corning 555 Cosmetic Fluid (nom chimique : 1,3,5-triméthyl-1,1,3,5,5-pentaphényl-trisiloxane ; nom INCI : triméthyl-pentaphényl-trisiloxane), ou le tétraméthyl-tétraphényl-trisiloxane commercialisé sous la référence Dow Corning 554 Cosmetic Fluid par Dow Corning peut également être utilisé.

Elles correspondent notamment aux formules suivantes (IIa), (IIb) :



dans lesquelles Me représente méthyle, Ph représente phényle.

c) les huiles siliconées phénylées correspondant à la formule (III) ci-dessous:



dans laquelle :

- R_1 à R_{10} , indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés en C_1 - C_{30} saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés,

- m , n , p et q sont, indépendamment les uns des autres, des entiers compris entre 0 et 900, à condition que la somme $m+n+q$ soit différente de 0 et que p soit égal à 0 si R_3 et R_4 représentent des groupements méthyle.

De préférence, la somme $m+n+q$ est comprise entre 1 et 100. Avantagement, la somme $m+n+p+q$ est comprise entre 1 et 900 et de préférence entre 1 et 800.

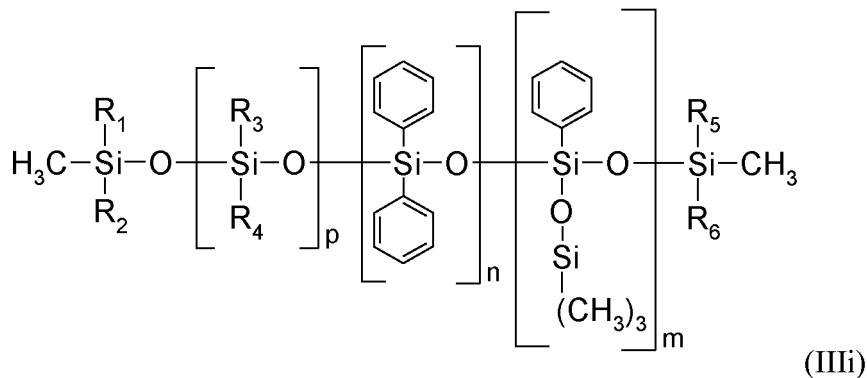
De préférence, q est égal à 0.

Plus particulièrement, R_1 à R_{10} , indépendamment les uns des autres, représentent un radical hydrocarboné en C_1 - C_{30} , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, de préférence saturé, et en particulier un radical hydrocarboné, de préférence saturé, en C_1 - C_{20} , en particulier en C_1 - C_{18} , ou un radical aryle en C_6 - C_{14} et en particulier en C_{10} - C_{13} , monocyclique ou polycyclique, ou un radical aralkyle de préférence dont la partie alkyle est en C_1 - C_3 .

De préférence, R_1 à R_{10} peuvent chacun représenter un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle, ou en variante un radical phényle, tolyle, benzyle ou phénéthyle. R_1 à R_{10} peuvent en particulier être identiques, et en outre peuvent être un radical méthyle.

Selon un premier mode de réalisation plus particulier de la formule (III) on peut citer :

i) les huiles siliconées phénylées correspondant à la formule (IIIi) ci-dessous :



dans laquelle :

- R_1 à R_6 , indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés en C_1 - C_{30} saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, un radical aryle, de préférence en C_6 - C_{14} , ou un radical aralkyle dont la partie alkyle est en C_1 - C_3).

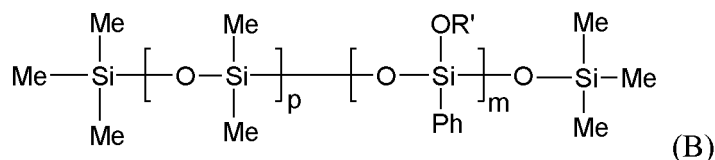
- m , n et p sont, indépendamment les uns des autres, des entiers compris entre 0 et 100, à condition que la somme $n+m$ soit comprise entre 1 et 100 et que p soit égal à 0 si R_3 et R_4 représentent des groupements méthyle.

De préférence, R_1 à R_6 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, en C_1 - C_{20} , en particulier en C_1 - C_{18} , ou un radical aryle en C_6 - C_{14} monocyclique (de préférence en C_6) ou polycyclique et en particulier en C_{10} - C_{13} , ou un radical aralkyle (de préférence la partie aryle est en C_6 ; la partie alkyle est en C_1 - C_3).

De préférence, R_1 à R_6 peuvent chacun représenter un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle, ou en variante un radical phényle, tolyle, benzyle ou phénéthyle.

R_1 à R_6 peuvent en particulier être identiques, et en outre peuvent être un radical méthyle. De préférence, $m = 1$ ou 2 ou 3 , et/ou $n = 0$ et $p = 0$ peut être appliqué, dans la formule (IIIi).

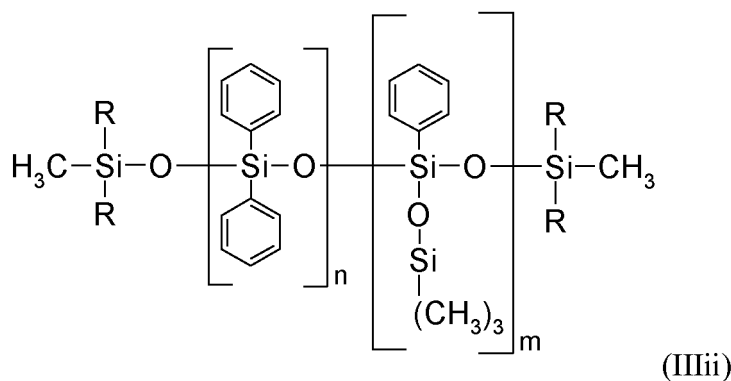
Selon une variante convenable, on peut citer les composés (B) dérivant de la formule (IIIi) ci-dessous :



dans laquelle Me est méthyle et Ph est phényle, OR' représente un groupe $-OSiMe_3$, p vaut 0, et m est compris entre 1 et 1000. En particulier, m et p sont tels que le composé (B) soit une huile non volatile.

Il peut être utilisé, par exemple, le phényltriméthylsiloxyltrisiloxane, commercialisé en particulier sous la référence Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid (DC556).

ii) les huiles siliconées phénylées non volatiles ne possédant pas de fragment diméthicone correspondant à la formule (IIIii) ci-dessous :



dans laquelle :

- R, indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés en C_1 - C_{30} saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, de préférence R est un radical alkyle en C_1 - C_{30} , un radical aryle, de préférence en C_6 - C_{14} , ou un radical aralkyle dont la partie alkyle est en C_1 - C_3).

- m et n sont, indépendamment l'un de l'autre, des entiers compris entre 0 et 100, à condition que la somme n+m soit comprise entre 1 et 100.

De préférence, R, indépendamment les uns des autres, représentent un radical hydrocarboné en C₁-C₃₀, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, de préférence saturé, et en particulier un radical hydrocarboné, de préférence saturé, en C₁-C₂₀, en particulier en C₁-C₁₈ et plus particulièrement en C₄-C₁₀, un radical aryle en C₆-C₁₄ monocyclique ou polycyclique et en particulier en C₁₀-C₁₃, ou un radical aralkyle de préférence la partie aryle est en C₆ et la partie alkyle est en C₁-C₃).

De préférence, les R peuvent chacun représenter un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle, ou en variante un radical phényle, tolyle, benzyle ou phénéthyle.

Les R peuvent en particulier être identiques, et en outre peuvent être un radical méthyle.

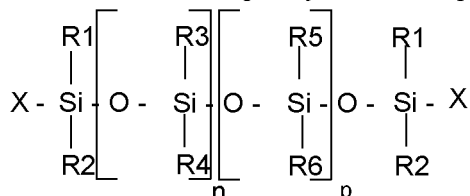
De préférence, m = 1 ou 2 ou 3, et/ou n = 0 et/ou p = 0 ou 1 peut être appliqué, dans la formule (IIIii).

Selon un mode de réalisation préféré, n est un entier compris entre 0 et 100 et m est un entier compris entre 1 et 100, à condition que la somme n+m soit comprise entre 1 et 100, dans la formule (IIIii). De préférence R est un radical méthyle.

Selon un mode de réalisation, une huile siliconée phénylée de formule (IIIii) ayant une viscosité à 25 °C comprise entre 5 et 1500 mm²/s (c'est-à-dire, de 5 à 1500 cSt), et de préférence ayant une viscosité comprise entre 5 et 1000 mm²/s (c'est-à-dire 5 à 1000 cSt) peut être utilisée.

Selon ce mode de réalisation, l'huile siliconée phénylée non volatile est de préférence choisie parmi des phényltriméthicones (lorsque n=0) telles que DC556 de Dow Corning (22,5 cSt), ou encore parmi l'huile diphenylsiloxylphényltriméthicone (lorsque m et n sont compris entre 1 et 100) telle que KF56 A de Shin Etsu, l'huile Silbione 70663V30 de Rhône-Poulenc (28 cSt). Les valeurs entre parenthèses représentent les viscosités à 25°C.

(d) les huiles siliconées phénylées correspondant à la formule suivante (IV) :



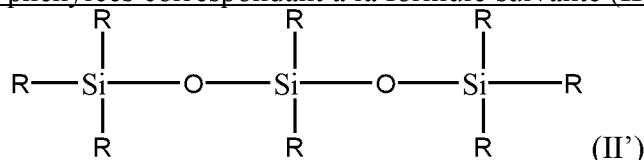
(IV)

dans laquelle :

R₁, R₂, R₅ et R₆ sont, identiques ou non, un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone, R₅ et R₆ ne représentant pas simultanément un radical méthyle,

De préférence, dans cette formule, l'huile phénylsiliconée comprend au moins trois groupes phényle, par exemple au moins quatre, au moins cinq ou au moins six.

b) les huiles siliconées phénylées correspondant à la formule suivante (II') :



5

dans laquelle les groupes R représentent, indépendamment les uns des autres, un méthyle ou un phényle, à condition qu'au moins un groupe R représente un phényle et que la formule (II') comprenne au moins un fragment diméthicone.

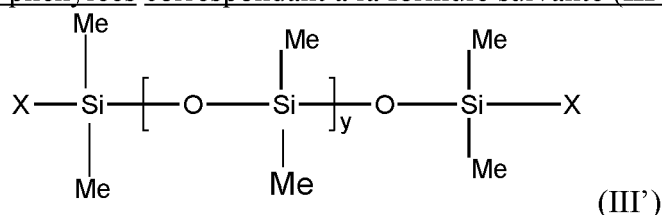
De préférence, dans cette formule, le composé de formule (II') comprend au moins trois groupes phényle, par exemple au moins quatre ou au moins cinq.

Des mélanges de composés différents phénylorganopolysiloxanes précédemment décrits peuvent être utilisés.

Des exemples qui peuvent être mentionnés comprennent des mélanges de triphényl-, tétraphényl- ou pentaphényl-organopolysiloxanes.

15

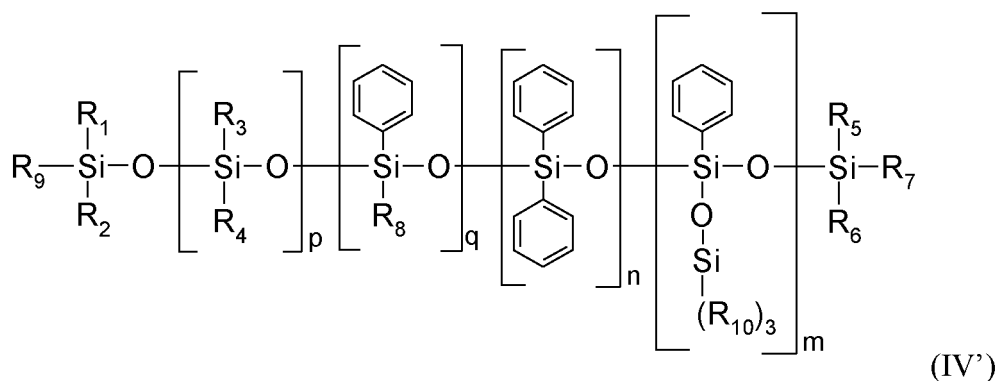
c) les huiles siliconées phénylées correspondant à la formule suivante (III') :



dans laquelle Me représente méthyle, y est entre 1 et 1 000 et X représente -CH₂-CH(CH₃)(Ph).

20

d) les huiles siliconées phénylées correspondant à la formule (IV') ci-dessous :



dans laquelle :

- R₁ à R₁₀, indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés en C₁-C₃₀ saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés,

25

- m, n, p et q sont, indépendamment les uns des autres, des entiers compris entre 0 et 900, à condition que la somme $m+n+q$ soit différente de 0 ;

- la formule (IV') comprenant au moins un fragment diméthicone.

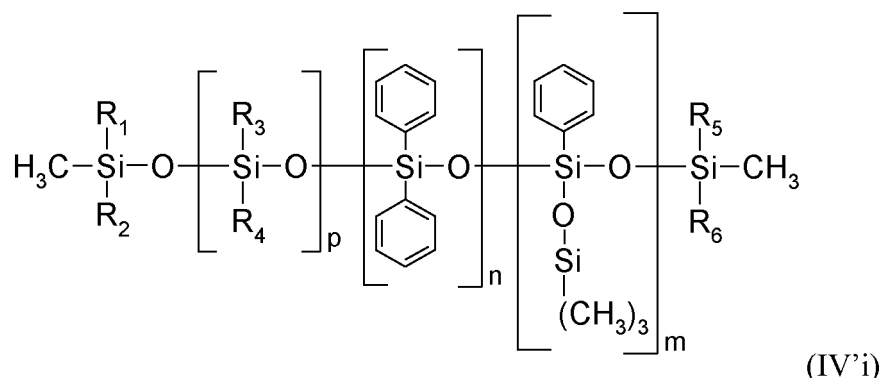
De préférence, la somme $m+n+q$ est comprise entre 1 et 100. Avantageusement, la somme $m+n+p+q$ est comprise entre 1 et 900 et de préférence entre 1 et 800.

De préférence, q est égal à 0.

Plus particulièrement, R_1 à R_{10} , indépendamment les uns des autres, représentent un radical hydrocarboné en C_1-C_{30} , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, de préférence saturé, et en particulier un radical hydrocarboné, de préférence saturé, en C_1-C_{20} , en particulier en C_1-C_{18} , ou un radical aryle en C_6-C_{14} et en particulier en $C_{10}-C_{13}$, monocyclique ou polycyclique, ou un radical aralkyle de préférence dont la partie alkyle est en C_1-C_3 .

De préférence, R_1 à R_{10} peuvent chacun représenter un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle, ou en variante un radical phényle, tolyle, benzyle ou phénéthyle. R_1 à R_{10} peuvent en particulier être identiques, et en outre peuvent être un radical méthyle.

Selon un mode de réalisation plus particulier de la formule (IV') on peut citer les huiles siliconées phénylées correspondant à la formule (IV'i) ci-dessous :



dans laquelle :

- R_1 à R_6 , indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés en C_1-C_{30} saturés ou insaturés, linéaires, cycliques ou ramifiés, un radical aryle, de préférence en C_6-C_{14} , ou un radical aralkyle dont la partie alkyle est en C_1-C_3).

- m, n et p sont, indépendamment les uns des autres, des entiers compris entre 0 et 100, à condition que la somme $n+m$ soit comprise entre 1 et 100,

- la formule (IV'i) comprenant au moins un fragment diméthicone.

De préférence, R_1 à R_6 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, en C_1-C_{20} , en particulier en C_1-C_{18} , ou un radical aryle en C_6-C_{14} monocyclique (de préférence en C_6) ou polycyclique et en particulier en $C_{10}-$

C₁₃, ou un radical aralkyle (de préférence la partie aryle est en C₆ ; la partie alkyle est en C₁-C₃) ; la formule (IV'i) comprenant au moins un fragment diméthicone.

De préférence, R₁ à R₆ peuvent chacun représenter un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, isopropyle, décyle, dodécyle ou octadécyle, ou en variante un radical phényle, tolyle, benzyle ou phénéthyle ; la formule (IV'i) comprenant au moins un fragment diméthicone.

R₁ à R₆ peuvent en particulier être identiques, et en outre peuvent être un radical méthyle. De préférence, m = 1 ou 2 ou 3, et/ou n = 0 et/ou p = 0 ou 1 peut être appliqué, dans la formule (IV'i).

De préférence, les huiles phénylées siliconées utilisables comme deuxième huile dans le cadre de l'invention, correspondent à des composés de formule (IV'i) dans laquelle :

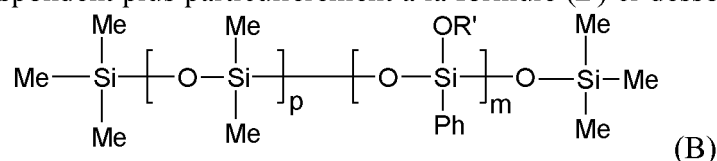
A) m=0 et n et p sont indépendamment l'un de l'autre, des entiers compris entre 1 et 100.

De préférence R₁ à R₆ sont des radicaux méthyle.

Selon ce mode de réalisation, l'huile siliconée est de préférence choisie parmi une diphenyldiméthicone telle que KF-54 de Shin Etsu (400 cSt), KF54HV de Shin Etsu (5000 cSt), KF-50-300CS de Shin Etsu (300 cSt), KF-53 de Shin Etsu (175cSt), KF-50-100CS de Shin Etsu (100 cSt).

B) p est compris entre 1 et 100, la somme n+m est comprise entre 1 et 100, et n=0.

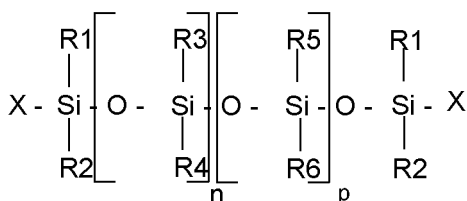
Ces huiles phénylées siliconées possédant ou non au moins un fragment diméthicone correspondent plus particulièrement à la formule (B) ci-dessous :



dans laquelle Me est méthyle et Ph est phényle, OR' représente un groupe -OSiMe₃ et p est compris entre 1 et 1000, et m est compris entre 1 et 1000. En particulier, m et p sont tels que le composé (B) soit une huile non volatile.

Selon un mode de réalisation particulier, l'huile siliconée phénylée non volatile est telle que p soit compris entre 1 et 1000, m étant plus particulièrement tel que le composé (B) soit une huile non volatile. Il peut être utilisé, par exemple, la triméthylsiloxyphényldiméthicone, commercialisée en particulier sous la référence Belsil PDM 1000 par l'entreprise Wacker.

(e) les huiles siliconées phénylées correspondant à la formule suivante (V') :



(V')

dans laquelle :

R₁, R₂, R₅ et R₆ sont, identiques ou non, un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone,

5 R₃ et R₄ sont, identiques ou non, un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical aryle (de préférence en C₆-C₁₄), à condition qu'au moins l'un de R₃ et R₄ soit un radical phényle,

X est un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydroxyle ou un radical vinyle,

10 n et p étant un entier supérieur ou égal à 1, choisi de manière à conférer à l'huile une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 200 000 g/mole, de préférence inférieure à 150 000 g/mole et plus préférablement inférieure à 100 000 g/mole ;

la formule (V') comprenant au moins un fragment diméthicone.

15 De préférence, la deuxième huile est choisie parmi les huiles de formule (IV'), plus particulièrement de formule (IV'i), et de préférence les huiles conformes aux variantes (A) et (B), ainsi que leurs mélanges.

La teneur en huile(s) siliconée(s) phénylée(s) non volatile(s) comprenant au moins un fragment diméthicone est comprise entre 5 et 20 % en poids, de préférence de 5 à 15 %
20 en poids, par rapport au poids de la composition.

Conformément à un mode de réalisation particulièrement avantageux, la composition comprend au moins une huile siliconée phénylée dépourvue de fragment diméthicone et au moins une huile siliconée phénylée avec au moins un fragment
25 diméthicone.

COMPOSES SOLIDES / CIRES

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins un composé solide choisi parmi les alcools gras solides, les cires, en particulier les cires
30 hydrocarbonées polaires ou apolaires, ou leurs mélanges.

Alcools gras solides

La composition selon l'invention peut ainsi comprendre au moins un alcool gras solide, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, dont la température
35 de fusion est supérieure ou égale à 40°C, comprenant de 16 à 60 atomes de carbone,

avantageusement de 18 à 60 atomes de carbone. De préférence, l'alcool gras solide est un monoalcool.

Par exemple, on peut citer la cire Performacol 550-L Alcohol de New Phase Technologie, l'alcool stéarique, l'alcool cétylique, l'alcool palmitique, l'alcool béhénique, l'alcool arachidylique, le 1- triacontanol, ou leurs mélanges.

De préférence, on utilise des alcools gras solides dont la température de fusion est d'au moins 60°C, saturés, linéaires, comprenant de 20 à 60 atomes de carbone.

Avantageusement, si la composition en comprend, la teneur en alcool(s) gras solide(s) dont la température de fusion est supérieure ou égale à 40°C représente de 5 à 20 % en poids, de préférence de 5 à 15 % en poids, plus particulièrement entre 7 et 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Additifs alcools ou dérivés d'alcools

Selon une variante avantageuse de la présente invention, la composition comprend en outre au moins un additif alcool ou dérivé d'alcool choisi parmi :

• Les alcools gras solides dont la température de fusion est comprise entre 25°C et inférieure à 40°C.

Plus particulièrement, lesdits alcools sont saturés ou insaturés, de préférence saturés, de préférence linéaires, et comprennent avantageusement au moins 14 atomes de carbone.

A titre d'exemple on peut citer l'alcool myristique, l'alcool érucique.

• Les alcools gras ayant au moins 14 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, mono-oxyalkylénés ou poly-oxyalkylénés en C₂-C₃, solides à 25°C.

Plus particulièrement, lesdits alcools gras sont mono- ou poly-oxyéthylénés, et comprennent avantageusement de 14 à 30 atomes de carbone, de préférence de 16 à 30. Ils sont de préférence linéaires, saturés.

De préférence, le nombre de motifs oxyalkylénés, de préférence oxyéthylénés, est compris entre 1 et 100, plus particulièrement entre 1 et 50, de préférence entre 1 et 30.

A titre d'exemples, on peut citer les dérivés éthoxylés de l'alcool stéarique, cétylique, cétostéarylique, myristique, palmitique, se trouvant sous une forme, ainsi que leurs mélanges. Par exemple, on peut citer l'alcool stéarique à 20 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool cétostéarylique à 20 moles d'oxyde d'éthylène, l'alcool cétostéarylique à 30 moles d'oxyde d'éthylène.

• Les polyéthers liposolubles résultant de la polyéthérification entre un ou plusieurs diols en C₂-C₁₀₀, de préférence en C₂-C₅₀.

Parmi les polyéthers liposolubles, on considère en particulier les copolymères d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène avec des diols comprenant une chaîne alkyle en C₆-C₃₀.

De préférence ces polyéthers présentent un rapport pondéral de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène par rapport au diol précité allant de 5:95 à 70:30.

De préférence, ces composés sont des triblocs.

Dans cette famille, on citera notamment les copolymères tels que le ou les diols comprenant une chaîne alkyle sont disposés en blocs ayant un poids moléculaire moyen de 1000 à 10000, par exemple les copolymères blocs de polyoxyéthylène / polydodécyle glycol, comme les éthers de dodécane diol (22 mol) et de polyéthylène glycol (45 OE) (nom INCI : PEG-45/Dodecyl Glycol copolymer ; commercialisés sous la marque ELFACOS ST9 par AKZO NOBEL) ou les éthers de dodécane diol (9 mol) et de polyéthylène glycol (22 OE) (nom INCI : PEG-22/Dodecyl Glycol Copolymer ; commercialisé sous la marque ELFACOS ST 37 par AKZO NOBEL .

• ou leurs mélanges.

Lorsque la composition comprend un ou plusieurs de ces additifs, et cela correspond à une variante particulièrement avantageuse de l'invention, leur teneur est comprise entre 1 et 10 % en poids, de préférence entre 3 et 7,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

De préférence, le rapport pondéral additif(s) alcool ou dérivé d'alcool / alcool(s) gras solide(s) précité(s) est inférieur à 1, de préférence comprise entre 0 et 1 (borne exclue).

Cires

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins une cire, différente des alcools gras solides dont la température de fusion est supérieure ou égale à 40°C mentionnés précédemment, et différentes des additifs alcool ou dérivés d'alcool. Plus particulièrement, lesdites cires sont choisies parmi les cires hydrocarbonées polaires, apolaires, ou leurs mélanges.

La ou les cires considérées dans le cadre de la présente invention sont d'une manière générale, des composés lipophiles, solides à température ambiante (25 C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30°C pouvant aller jusqu'à 200°C et notamment jusqu'à 120°C.

En particulier, les cires convenant à l'invention peuvent présenter un point de fusion supérieur ou égal à 45 C, et en particulier supérieur ou égal à 55 C.

Au sens de l'invention, la température de fusion correspond à la température du pic le plus endothermique observé en analyse thermique (DSC) telle que décrite dans la norme

ISO 11357-3 ; 1999. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination "DSC Q2000" par la société TA Instruments.

5 De préférence, les cires présentent une enthalpie de fusion ΔH_f supérieure ou égale à 70 J/g.

De préférence, les cires comportent au moins une partie cristallisable, visible par observations aux rayons X.

Le protocole de mesure est le suivant :

10 Un échantillon de 5 mg de cire disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de -20°C à 120°C , à la vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C} / \text{minute}$, puis est refroidi de 120°C à -20°C à une vitesse de refroidissement de $10^\circ\text{C} / \text{minute}$ et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de -20°C à 120°C à une vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C} / \text{minute}$. Pendant la deuxième montée en température, on mesure les paramètres suivants :

15 - le point de fusion (T_f) de la cire, tel que précédemment évoqué correspondant à la température du pic le plus endothermique de la courbe de fusion observé, représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la température,

20 - ΔH_f : l'enthalpie de fusion de la cire correspondant à l'intégrale de l'ensemble de la courbe de fusion obtenue. Cette enthalpie de fusion de la cire est la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le composé de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.

25 La cire peut notamment présenter une dureté allant de 0,05 MPa à 15 MPa, et de préférence allant de 6 MPa à 15 MPa. La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20°C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-TX2i par la société RHEO, équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm.

30 Si la composition comprend au moins une cire, différente des alcools gras solides dont la température de fusion est supérieure ou égale à 40°C mentionnés précédemment, et différentes des additifs alcool ou dérivés d'alcool également décrits auparavant, leur teneur est de préférence, telle que le rapport pondéral cire(s) / alcool(s) gras solide(s) est inférieur à 1 , de préférence compris entre 0 et 1 (borne exclue).

Cires apolaires

35 Par « *cire apolaire* », au sens de la présente invention, on entend une cire dont le paramètre de solubilité à 25°C tel que défini ci-après, δ_a est égal à 0 (J/cm^3)^{1/2}.

Les cires apolaires sont en particulier les cires hydrocarbonées constituées uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène et exempte d'hétéroatomes tel que N, O, Si et P.

Par « *cire hydrocarbonée* », on entend une cire formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

5 Plus particulièrement, la cire apolaire peut être choisie parmi les cires microcristallines, les cires de paraffines, l'ozokérite, les cires de polyéthylène, les cires de polyméthylène, les microcires et leurs mélanges.

Comme cires microcristallines pouvant être utilisées, on peut citer MULTIWAX W 445[®] commercialisé par la société SONNEBORN et MICROWAX HW[®] et BASE WAX 10 30540[®] commercialisés par la société PARAMELT.

Comme ozokérite on peut citer l'OZOKERITE WAX SP 1020 P.

Comme cire de polyéthylène, on peut citer PERFORMALENE 500-L POLYETHYLENE et PERFORMALENE 400 POLYETHYLENE commercialisés par New Phase Technologies.

15 Comme cire de polyméthylène, on peut citer la CIRE DE POLYMETHYLENE (54°C) commercialisée sous la référence Cirebelle 303 ; la CIRE DE POLYMETHYLENE (80°C) commercialisée sous la référence Cirebelle 108 commercialisées par Cirebelle

Comme microcires pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention en tant que cire apolaire, on peut citer notamment les microcires de polyéthylène telles que 20 celles commercialisées sous les dénominations de Micropoly 200[®], 220[®], 220L[®] et 250S[®] par la société MICRO POWDERS.

De manière avantageuse, si la composition comprend au moins une cire apolaire, 25 leur teneur représente de 0,1 à 5 % en poids, par rapport au poids de la composition.

Cires polaires

Par « *cire polaire* », au sens de la présente invention, on entend une cire dont le paramètre de solubilité à 25°C δ_a est différent de 0 (J/cm³)^{1/2}.

30 En particulier, par « *cire polaire* », on entend une cire dont la structure chimique est formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et comprenant au moins un hétéroatome fortement électronégatif tel qu'un atome d'oxygène, d'azote, de silicium ou de phosphore.

La définition et le calcul des paramètres de solubilité dans l'espace de solubilité 35 tridimensionnel de HANSEN sont décrits dans l'article de C. M. HANSEN : "*The three dimensional solubility parameters*" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

Selon cet espace de Hansen :

- δ_D caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires ;

- δ_p caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents ainsi que les forces d'interactions de KEESOM entre dipôles induits et dipôles permanents;

- δ_h caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.) ;

5 - δ_a est déterminé par l'équation : $\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$

Les paramètres δ_p , δ_h , δ_D et δ_a sont exprimés en $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

A titre de cire polaire hydrocarbonée, on préfère en particulier une cire choisie parmi les cires ester.

10 Par « *cire ester* », on entend selon l'invention une cire comprenant au moins une fonction ester.

On peut notamment utiliser en tant que cire ester :

- les cires esters telles que celles choisies parmi :

15 i) les cires de formule $R_1\text{COOR}_2$ dans laquelle R_1 et R_2 représentent des chaînes aliphatiques linéaires, ramifiées ou cycliques dont le nombre d'atomes varie de 10 à 50, pouvant contenir un hétéroatome tel que O, N ou P et dont la température de point de fusion varie de 25 à 120°C.

20 En particulier on peut utiliser comme cire ester un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C_{20} - C_{40} (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), seul ou en mélange ou un stéarate d'alkyle en C_{20} - C_{40} . De telles cires sont notamment vendues sous les dénominations « Kester Wax K 82 P[®] », « Hydroxypolyester K 82 P[®] », « Kester Wax K 80 P[®] », ou « KESTER WAX K82H » par la société KOSTER KEUNEN.

25 ii) les cires montanate (octacosanoate) de glycol et de butylène glycol tel que la cire LICOWAX KPS FLAKES (nom INCI : glycol montanate) commercialisée par la société Clariant.

30 iii) le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane), vendu sous la dénomination de Hest 2T-4S[®] par la société HETERENE.

35 iv) les cires diesters d'un diacide carboxylique de formule générale R^3 -(-OCO- R^4 -COO- R^5), dans laquelle R^3 et R^5 sont identiques ou différents, de préférence identiques et représentent un groupe alkyle en C_4 - C_{30} (groupe alkyle comprenant de 4 à 30 atomes de carbone) et R^4 représente un groupe aliphatique en C_4 - C_{30} (groupe alkyle comprenant de 4 à 30 atomes de carbone) linéaire ramifié pouvant contenir ou non 1 ou plusieurs insaturations, et de préférence linéaire et insaturé.

v) On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C_8 - C_{32} , par

exemple telles que l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, ainsi que les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique, telles que celles vendues sous les dénominations de Phytowax ricin 16L64[®] et 22L73[®] par la société SOPHIM. De telles cires sont décrites dans la demande FR-A- 2792190 et les cires obtenues par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique telle que celle vendue sous la dénomination "PHYTOWAX Olive 18 L 57" ou bien encore.

vi) la cire d'abeille, la cire d'abeille synthétique, la cire d'abeille polyglycérolée, la cire de carnauba, la cire de candellila, la cire de lanoline oxypropylénée, la cire de son de riz, la cire d'Ouricury, la cire d'Alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon ; la cire de sumac; la cire de montan, la cire d'Orange, la cire de Laurier, la cire de Jojoba hydrogénée. De préférence, la cire de candellila est employée.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition comprend au moins une cire polaire.

Avantageusement, la ou les cires polaires sont choisies parmi les cires polaires hydrocarbonées, plus particulièrement parmi les cires ester, et de préférence les cires vi) précitées et leurs mélanges.

Conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention, lorsqu'elle est présente, la teneur en cire(s) polaire(s) dans la composition est comprise entre 0,1 % et 5 % en poids, de préférence entre 0,1 % et 2 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

De préférence, la composition comprend au moins un alcool gras solide tel que décrit précédemment.

De plus, elle comprend de manière très avantageuse, au moins un additif alcool ou un dérivé d'alcool précité.

Conformément à une autre variante de l'invention, la composition comprend, outre les l'alcool gras solide, l'additif alcool ou dérivé d'alcool, au moins une cire polaire, de préférence choisie parmi les cires vi).

CORPS GRAS PÂTEUX

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un corps gras pâteux.

Par « *corps gras pâteux* » au sens de la présente invention, on entend un composé gras lipophile à changement d'état solide/liquide réversible, présentant à l'état solide une

organisation cristalline anisotrope, et comportant à la température de 23°C une fraction liquide et une fraction solide.

En d'autres termes, la température de fusion commençante du corps gras pâteux peut être inférieure à 23 °C. La fraction liquide du corps gras pâteux mesurée à 23°C peut
5 représenter 9 à 97 % en poids du corps gras pâteux. Cette fraction liquide à 23°C représente de préférence entre 15 et 85 %, de préférence encore entre 40 et 85 % en poids.

Au sens de l'invention, la température de fusion correspond à la température du pic le plus endothermique observé en analyse thermique (DSC) telle que décrite dans la norme ISO 11357-3 ; 1999. Le point de fusion d'un corps gras pâteux peut être mesuré à l'aide
10 d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination « MDSC 2920 » par la société TA Instruments.

Le protocole de mesure est le suivant :

Un échantillon de 5 mg de corps gras pâteux disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de -20°C à 100°C, à la vitesse de chauffe de
15 10°C/minute, puis est refroidi de 100°C à -20°C à une vitesse de refroidissement de 10°C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de -20°C à 100°C à une vitesse de chauffe de 5°C/minute. Pendant la deuxième montée en température, on mesure la variation de la différence de puissance absorbée par le creuset vide et par le creuset contenant l'échantillon de corps gras pâteux en fonction de la
20 température. Le point de fusion du corps gras pâteux est la valeur de la température correspondant au sommet du pic de la courbe représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la température.

La fraction liquide en poids du corps gras pâteux à 23°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 23 °C sur l'enthalpie de fusion du corps gras pâteux.

L'enthalpie de fusion du corps gras pâteux est l'enthalpie consommée par ce dernier pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le corps gras pâteux est dit à l'état solide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme solide cristalline. Le corps gras pâteux est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide.

L'enthalpie de fusion du corps gras pâteux est égale à l'aire sous la courbe du thermogramme obtenu à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), tel que le calorimètre vendu sous la dénomination MDSC 2920 par la société TA instrument, avec
30 une montée en température de 5 ou 10 °C par minute, selon la norme ISO 11357-3 ; 1999.

L'enthalpie de fusion du corps gras pâteux est la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le corps gras pâteux de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.

L'enthalpie de fusion consommée à 23°C est la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon pour passer de l'état solide à l'état qu'il présente à 23°C constitué d'une fraction liquide et d'une fraction solide.

La fraction liquide du corps gras pâteux mesurée à 32°C représente de préférence de 30 à 100 % en poids du corps gras pâteux, de préférence de 50 à 100 %, de préférence

encore de 60 à 100 % en poids du corps gras pâteux. Lorsque la fraction liquide du corps gras pâteux mesurée à 32 °C est égale à 100 %, la température de la fin de la plage de fusion du corps gras pâteux est inférieure ou égale à 32°C.

La fraction liquide du corps gras pâteux mesurée à 32°C est égale au rapport de
 5 l'enthalpie de fusion consommée à 32°C sur l'enthalpie de fusion du corps gras pâteux. L'enthalpie de fusion consommée à 32°C est calculée de la même façon que l'enthalpie de fusion consommée à 23°C.

Le corps gras pâteux peut en particulier être choisi parmi les corps gras synthétiques et les corps gras d'origine végétale. Un corps gras pâteux peut être obtenu par synthèse à
 10 partir de produits de départ d'origine végétale.

Le corps gras pâteux peut être choisi parmi :

- la lanoline et ses dérivés,
- la vaseline (également appelée petrolatum),
- les éthers de polyol choisis parmi les éthers de pentaérythritol et de
 15 polyalkylène glycol, les éthers d'alcool gras et de sucre, et leurs mélanges, l'éther pentaérythritol et de polyéthylène glycol comportant 5 motifs oxyéthylénés (5 OE) (nom CTFA : PEG-5 Pentaerythrityl Ether), l'éther de pentaérythritol et de polypropylène glycol comportant 5 motifs oxypropylénés (5 OP) (nom CTFA : PPG-5 Pentaerythrityl Ether), et leurs mélanges et plus spécialement le mélange PEG-5 Pentaerythrityl Ether, PPG-5
 20 Pentaerythrityl Ether et huile de soja, commercialisé sous la dénomination « Lanolide » par la société VEVY, mélange où les constituants se trouvent dans un rapport en poids 46/46/8 : 46 % de PEG-5 Pentaerythrityl Ether, 46 % de PPG-5 Pentaerythrityl Ether et 8 % d'huile de soja,
- les composés siliconés polymères ou non,
- 25 - les composés fluorés polymères ou non,
- les polymères vinyliques, notamment :
 - les homopolymères et les copolymères d'oléfines,
 - les homopolymères et copolymères de diènes hydrogénés,
 - les oligomères linéaires ou ramifiés, homo ou copolymères de
 30 (méth)acrylates d'alkyles ayant de préférence un groupement alkyle en C₈-C₃₀,
 - les oligomères homo et copolymères d'esters vinyliques ayant des groupements alkyles en C₈-C₃₀, et
 - les oligomères homo et copolymères de vinyléthers ayant des
 35 groupements alkyles en C₈-C₃₀,
- les esters,
- et/ou leurs mélanges.

Parmi les esters, on considère notamment :

- les esters d'un glycérol oligomère, notamment les esters de diglycérol, en particulier les condensats d'acide adipique et de glycérol, pour lesquels une partie des groupes hydroxyles des glycérols ont réagi avec un mélange d'acides gras tels que l'acide stéarique, l'acide caprique, l'acide stéarique, l'acide isostéarique et l'acide 12-hydroxystéarique, comme par exemple le bis-diglyceryl polyacyladipate-2 commercialisé sous la référence SOFTISAN[®] 649 par la société Sasol,
- les homopolymères de vinyl ester ayant des groupements alkyles en C₈-C₃₀, tel que le polyvinyl laurate (notamment vendu sous la référence Mexomère PP par la société Chimex),
- le propionate d'arachidyle commercialisé sous la marque Waxenol 801 par ALZO,
- les esters de phytostérol,
- les triglycérides d'acides gras et leurs dérivés,
- les esters de pentaérythritol,
- les esters de dimère diol et dimère diacide, le cas échéant, estérifiés sur leur(s) fonction(s) alcool(s) ou acide(s) libre(s) par des radicaux acides ou alcools, notamment les esters dimer dilinoléate; de tels esters peuvent être notamment choisis parmi les esters de nomenclature INCI suivante : le bis-béhényl/isostéaryl/phytostéaryl dimerdilinoléyle dimerdilinoléate (Plandool G), le phytostéaryl/isostéaryl/cétyl/stéaryl/béhényl dimerdilinoléate (Plandool H ou Plandool S) et leurs mélanges,
- les beurres d'origine végétale comme le beurre de mangue, tel que celui commercialisé sous la référence Lipex 203 par la société AARHUSKARLSHAMN, le beurre de karité, en particulier celui dont le nom INCI est Butyrospermum Parkii Butter, tel que celui commercialisé sous la référence Sheasoft[®] par la société AARHUSKARLSHAMN, le beurre de cupuacu (Rain forest RF3410 de la société Beraca Sabara), le beurre de murumuru (RAIN FOREST RF3710 de la société Beraca Sabara), le beurre de cacao ; ainsi que la cire d'orange comme, par exemple, celle qui est commercialisée sous la référence Orange Peel Wax par la société Koster Keunen,
- les huiles végétales totalement ou partiellement hydrogénées, comme par exemple l'huile de soja hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de colza hydrogénée, les mélanges d'huiles végétales hydrogénées tels que le mélange d'huile végétale hydrogénée de soja, coprah, palme et colza, par exemple le mélange commercialisé sous la référence Akogel[®] par la société AARHUSKARLSHAMN (nom INCI Hydrogenated Vegetable Oil), l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans fabriquée ou commercialisée par la société Desert Whale sous la référence commerciale Iso-Jojoba-50[®], l'huile d'olive partiellement hydrogénée comme, par exemple, le composé commercialisé sous la référence Beurrolive par la société Soliance,
- les esters d'huile de ricin hydrogénée, comme l'huile de ricin hydrogénée dimère dilinoléate par exemple le RISOCAS-DA-L vendu par KOKYU ALCOHOL

KOGYO, l'isostéarate d'huile de ricin hydrogénée par exemple le SALACOS HCIS (V-L) vendu par NISSHIN OIL,

- et leurs mélanges.

5 Selon un mode de réalisation préféré, le corps gras pâteux est choisi parmi les esters et en particulier les esters de diglycérol et leurs mélanges.

Parmi les composés pâteux, on choisira de préférence le bis-béhényl/isostéaryl/phytostéryl dimère dilinoléyl, le bis-diglycéryl polyacyladipate-2, l'huile de ricin hydrogénée dimère dilinoléate par exemple le RISOCAST-DA-L vendu par KOKYU ALCOHOL KOGYO, l'isostéarate d'huile de ricin hydrogénée par exemple
10 le SALACOS HCIS (V-L) vendu par NISSHIN OIL, le polyvinyl laurate, le beurre de mangue, le beurre de karité, l'huile de soja hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de colza hydrogénée, ou leur mélange.

De façon préférée, si la composition comprend au moins un corps gras pâteux, alors leur teneur représente de 0,1 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

15

HUILES NON VOLATILES ADDITIONNELLES

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une huile additionnelle non volatile différente de l'huile non volatile ester alcool et des huiles non volatiles siliconées détaillées précédemment.

20 Plus particulièrement, cette ou ces huiles additionnelles non volatiles peuvent être choisies parmi les huiles non volatiles hydrocarbonées, polaires ou apolaires ou parmi les huiles non volatiles siliconées, ainsi que leurs mélanges.

Huiles hydrocarbonées non volatiles polaires

25 Par « *huile hydrocarbonée* », on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor.

Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

30 De préférence, l'huile hydrocarbonée est exempte, outre de silicium, de fluor ; d'hétéroatomes tels que N, Si et P. L'huile hydrocarbonée est donc distincte d'une huile siliconée et d'une huile fluorée.

Dans le cas présent, l'huile hydrocarbonée non volatile comprend au moins un atome d'oxygène.

35 En particulier, cette huile non volatile hydrocarbonée comprend au moins une fonction alcool (il s'agit alors d'une « huile alcool ») ou au moins une fonction ester (il s'agit alors d'une « huile ester »).

La composition peut ainsi comprendre une ou plusieurs huiles non volatiles

hydrocarbonées, différentes de la ou des huiles non volatiles esters alcools décrites précédemment, en particulier choisies parmi :

- les alcools en C₁₀-C₂₆, de préférence les monoalcools ;

5 Plus particulièrement, les alcools en C₁₀-C₂₆ sont saturés ou non, ramifiés ou non, et comprennent de 10 à 26 atomes de carbone.

De préférence, les alcools en C₁₀-C₂₆ sont des alcools gras, de préférence ramifiés lorsqu'ils comprennent au moins 16 atomes de carbone.

10 A titre d'exemples d'alcools gras pouvant être utilisés selon l'invention, on peut citer les alcools gras linéaires ou ramifiés, d'origine synthétique, ou encore naturelle comme par exemple les alcools provenant de matières végétales (coprah, palmiste, palme...) ou animales (suif...).

Bien entendu, d'autres alcools à longue chaîne peuvent également être utilisés, comme par exemple les éther-alcools ou bien encore les alcools dits de Guerbet.

15 Enfin, on peut également utiliser certaines coupes plus ou moins longues d'alcools d'origine naturelle, comme par exemple coco (C₁₂ à C₁₆) ou suif (C₁₆ à C₁₈) ou des composés type diols ou cholestérol.

On utilise de préférence un alcool gras comprenant de 10 à 24 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone.

20 A titre d'exemples particuliers d'alcools gras utilisables à titre préféré, on peut notamment citer l'alcool laurique, isostéarylique, oléique, le 2-butyloctanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool 2-hexyldécylque, l'alcool isocétylique, l'octyldodécanol et leurs mélanges.

25 Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'alcool est choisi parmi l'octyldodécanol.

- les monoesters, les diesters, les triesters, d'un acide mono ou polycarboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈.

En particulier :

30 * les monoesters d'un acide carboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈,

* les diester d'un diacide carboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈ ; tels que le diisopropyl adipate, le diéthyl-2 hexyl adipate, le dibutyl adipate, ou le diisostéaryle adipate, le succinate de 2-diéthyl-hexyle,

35 * les triesters d'un triacide carboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈, tels que l'acétyltributyl citrate,

- les esters d'un polyol en C₂-C₈ et d'un ou plusieurs acides carboxyliques en C₂-C₈, tels que les diesters de glycol et de monoacides, tels que le diheptanoate de néopentylglycol, ou les triesters de glycol et de monoacides tel que la triacétine.

- les huiles ester, en particulier ayant au moins 18 atomes de carbone et encore plus particulièrement ayant entre 18 et 70 atomes de carbone.

A titre d'exemples, on peut citer les mono-, di- ou tri- esters.

5 Les huiles esters peuvent être hydroxylées ou non.

L'huile ester non volatile peut être choisie par exemple parmi :

* les monoesters comprenant au moins 18 atomes de carbone et encore plus particulièrement ayant entre 18 et 40 atomes de carbone au total, en particulier les monoesters, de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras
10 linéaire ou ramifié ou aromatique comportant de 4 à 40 atomes de carbone, saturé ou non, et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 4 à 40 atomes de carbone à condition que la somme des atomes de carbone des radicaux R_1 et R_2 soit supérieure ou égale à 18, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en C_{12} à C_{15} , le palmitate
15 d'éthyl 2-hexyle, le néopentanoate d'octyldodécyle, le stéarate d'octyl-2 dodécyle, l'érucate d'octyl-2 dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, les benzoate d'alkyle en C_{12} - C_{15} , comme le benzoate d'octyl-2 dodécyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle,
20 le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyldodécyle.

De préférence, il s'agit des esters de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 4 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 4 à 40 atomes de carbone, R_1 et R_2 étant tels que la somme des atomes de carbone des radicaux R_1 et R_2 soit
25 supérieure ou égale à 18.

Encore plus particulièrement, l'ester comprend entre 18 et 40 atomes de carbone au total.

A titre de monoesters préférés, on peut citer l'isononanoate d'isononyle, l'érucate d'oleyle et/ou le néopentanoate d'octyl-2-dodécyle ;

30 * les monoesters d'acide gras, en particulier au moins 18 atomes de carbone et encore plus particulièrement ayant de 18 à 22 atomes de carbone, et notamment d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique, et de diols, comme le monoisostéarate de propylène glycol.

* les diesters, notamment comprenant au moins 18 atomes de carbone et encore plus particulièrement ayant entre 18 et 60 atomes de carbone au total, en particulier entre 18 et
35 50 atomes de carbone au total. On peut notamment utiliser les diesters de diacide carboxylique et de monoalcools, tel que de préférence le diisostéaryle malate, ou les diesters de glycol et de monoacides carboxyliques, tels que le diheptanoate de néopentylglycol, le dioctanoate de propylène glycol, le diisononanoate de

diéthylèneglycol, ou le polyglycérile-2 diisostéarate (notamment tel que le composé vendu sous la référence commerciale DERMOL DGDIS par la société Akzo) ;

* les tétraesters, notamment ayant au moins 35 atomes de carbone et encore plus particulièrement ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70, tel que les tétraesters de pentaérythritol ou de polyglycerol et d'un monoacide carboxylique, par exemple tels que le tétrapélargonate de pentaérythrityle, le pentaérythrityle de tétraisostéarate, le tétraisononanoate de pentaérythrityle, le tri décyl-2 tétradécanoate de glycérile, le tétraisostéarate de polyglycérile-2 ou encore le tétra décyl-2 tétradécanoate de pentaérythrityle ;

* les polyesters obtenus par condensation de dimère et/ou trimère d'acide gras insaturé et de diol tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR 0 853 634, tels qu'en particulier de l'acide dilinoléique et du 1,4- butanediol. On peut notamment citer à ce titre le polymère commercialisé par Biosynthis sous la dénomination Viscoplast 14436H (nom INCI : dilinoleic acid/butanediol copolymer), ou encore les copolymères de polyols et de dimères diacides, et leurs esters, tels que le Hailucent ISDA ;

* les esters et polyesters de dimère diol et d'acide mono- ou dicarboxylique, tels que les esters de dimère diol et d'acide gras et les esters de dimère diols et de dimère diacide carboxylique, en particulier pouvant être obtenus à partir d'un dimère diacide carboxylique dérivé en particulier de la dimérisation d'un acide gras insaturé notamment en C₈ à C₃₄, notamment en C₁₂ à C₂₂, en particulier en C₁₆ à C₂₀, et plus particulièrement en C₁₈, tels que les esters de diacides dilinoléiques et de dimères diols dilinoléiques, par exemple tels que ceux commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL sous la dénomination commerciale LUSPLAN DD-DA5[®] et DD-DA7[®] ;

* les polyesters résultant de l'estérification d'au moins un triglycéride d'acide(s) carboxylique(s) hydroxylé(s) par un acide monocarboxylique aliphatique et par un acide dicarboxylique aliphatique, éventuellement insaturé comme l'huile de ricin d'acide succinique et d'acide isostérique commercialisée sous la référence Zénigloss par Zénitech ;

* les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides d'acides gras (liquides à température ambiante), notamment d'acides gras ayant au moins 7 atomes de carbone et encore plus particulièrement ayant de 7 à 40 atomes de carbone, tels que les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou l'huile de jojoba, en particulier, on peut citer les triglycérides saturés tels que le caprylic/capric triglycéride et leurs mélanges, par exemple tel que celui commercialisé sous la référence Myritol 318 de Cognis, le triheptanoate de glycérile, le trioctanoate de glycérine, les triglycérides d'acide en C₁₈₋₃₆ tels que ceux commercialisés sous la référence DUB TGI 24 commercialisé par Stéarineries Dubois), et les triglycérides insaturés tels que l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de ximénia, l'huile de pracaxi.

- les copolymères vinylpyrrolidone/1-héxadécène, comme par exemple celui vendu sous la dénomination ANTARON V-216 (également appelé Ganex V216) par la société ISP (MW=7300 g/mol).

5 - les acides gras en C₁₂-C₂₆, de préférence en C₁₂-C₂₂, de préférence insaturés, tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, et leurs mélanges.

- les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate commercialisé sous la dénomination Cetiol CC®, par Cognis.

- et leurs mélanges.

Huiles hydrocarbonées non volatiles apolaires

15 La composition selon l'invention peut également comprendre au moins une huile hydrocarbonée non volatile apolaire.

Ces huiles peuvent être d'origine végétale, minérale ou synthétique.

Par « huile apolaire » au sens de la présente invention, on entend une huile dont le paramètre de solubilité à 25°C, δ_a , est égal à 0 (J/cm³)^{1/2}.

20 La définition et le calcul des paramètres de solubilité dans l'espace de solubilité tridimensionnel de HANSEN sont décrits dans l'article de C. M. HANSEN : "The three dimensionnal solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).

Selon cet espace de Hansen :

25 - δ_D caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires ;

- δ_p caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents ainsi que les forces d'interactions de KEESOM entre dipôles induits et dipôles permanents;

- δ_h caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.) ; et

30 - δ_a est déterminé par l'équation : $\delta_a = (\delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$.

Les paramètres δ_p , δ_h , δ_D et δ_a sont exprimés en (J/cm³)^{1/2}.

35 Par « huile hydrocarbonée », on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

De façon préférée, l'huile hydrocarbonée apolaire non volatile peut être choisie parmi les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que :

- l'huile de paraffine ou ses dérivés,

- le squalane,
- l'isoeicosane,
- l'huile de naphthalène,
- les polybutènes tels que L'INDOPOL H-100 (de masse molaire ou MW=965 g/mol), L'INDOPOL H-300 (MW=1340 g/mol), L'INDOPOL H-1500 (MW=2160g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société AMOCO,
- les polyisobutènes, les polyisobutylènes hydrogénés tels que le Parléam[®] commercialisé par la société NIPPON OIL FATS, le PANALANE H-300 E commercialisé ou fabriqué par la société AMOCO (MW =1340 g/mol), le VISEAL 20000 commercialisé ou fabriqué par la société SYNTEAL (MW=6000 g/mol), le REWOPAL PIB 1000 commercialisé ou fabriqué par la société WITCO (MW=1000 g/mol), ou encore le PARLEAM LITE commercialisé par NOF Corporation,
- les copolymères décène/butène, les copolymères polybutène/polyisobutène notamment l'Indopol L-14,
- les polydécènes et les polydécènes hydrogénés tels que : le PURESYN 10 (MW=723 g/mol), le PURESYN 150 (MW=9200 g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société MOBIL CHEMICALS, ou encore le PURESYN 6 commercialisé par EXXONMOBIL CHEMICAL),
- et leurs mélanges.

Huiles siliconées non volatiles non phénylées

L'expression «huile siliconée non phénylée» désigne une huile siliconée n'ayant pas de substituant phényle.

Des exemples représentatifs de ces huiles siliconées non phénylées non volatiles qui peuvent être mentionnés, comprennent des polydiméthylsiloxanes ; des alkyldiméthicones ; des vinylméthylméthicones ; et également des silicones modifiées avec des groupes aliphatiques et/ou avec des groupes fonctionnels tels que des groupes hydroxyle, thiol et/ou amine.

A noter que «diméthicone» (nom INCI) correspond à un poly(diméthylsiloxane) (nom chimique).

L'huile siliconée non phénylée non volatile est de préférence choisie parmi des huiles diméthicones non volatiles.

En particulier, ces huiles peuvent être choisies parmi les huiles non volatiles suivantes :

- des polydiméthylsiloxanes (PDMS),
- des PDMS comprenant des groupes aliphatiques, en particulier alkyle, ou alcoxy, qui sont pendants et/ou à la fin de la chaîne silicone ; ces groupes comprenant chacun de 2 à 24 atomes de carbone. A titre d'exemple on peut citer la cétyldiméthicone commercialisée sous la référence commerciale ABIL WAX 9801 d'Evonik Goldschmidt,

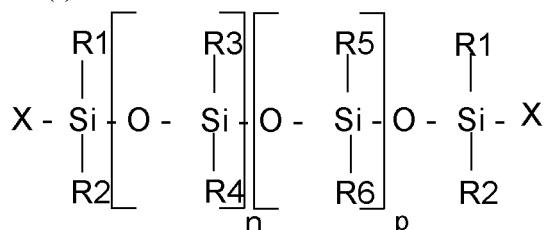
- des PDMS comprenant des groupes aliphatiques, ou des groupes fonctionnels tels que des groupes hydroxyle, thiol et/ou amine,

- des polyalkylméthylsiloxanes substitués par des groupes fonctionnels tels que des groupes hydroxyle, thiol et/ou amine,

5 - des polysiloxanes modifiés avec des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes, et des mélanges de ceux-ci.

De préférence, ces huiles siliconées non volatiles non phénylées sont choisies parmi des polydiméthylsiloxanes ; des alkyldiméthicones et également des PDMS comprenant
10 des groupes aliphatiques, en particulier alkyle en C₂-C₂₄, et/ou des groupes fonctionnels tels que des groupes hydroxyle, thiol et/ou amine.

L'huile siliconée non phénylée peut être choisie en particulier parmi des silicones de formule (I) :



15

(I)

dans laquelle :

R₁, R₂, R₅ et R₆ sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone,

20 R₃ et R₄ sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle contenant 1 à 6 atomes de carbone, un radical vinyle, un radical amine ou un radical hydroxyle,

X est un radical alkyle contenant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydroxyle ou un radical amine,

25 n et p sont des entiers choisis de manière à avoir un composé fluide, en particulier dont la viscosité à 25°C est comprise entre 9 centistokes (cSt) (9 x 10⁻⁶ m²/s) et 800 000 cSt.

En tant qu'huiles siliconées non phénylées non volatiles qui peuvent être utilisées selon l'invention, il peut être mentionné celles pour lesquelles :

30 - les substituants R₁ à R₆ et X représentent un groupe méthyle, et p et n sont tels que la viscosité soit de 500 000 cSt, par exemple le produit commercialisé sous le nom SE30 par l'entreprise General Electric, le produit commercialisé sous le nom AK 500000 par l'entreprise Wacker, le produit commercialisé sous le nom Mirasil DM 500 000 par l'entreprise Bluestar, et le produit commercialisé sous le nom Dow Corning 200 Fluid 500 000 cSt par l'entreprise Dow Corning,

- les substituants R_1 à R_6 et X représentent un groupe méthyle, et p et n sont tels que la viscosité soit de 60 000 cSt, par exemple le produit commercialisé sous le nom Dow Corning 200 Fluid 60000 CS par l'entreprise Dow Corning, et le produit commercialisé sous le nom Wacker Belsil DM 60 000 par l'entreprise Wacker,

5 - les substituants R_1 à R_6 et X représentent un groupe méthyle, et p et n sont tels que la viscosité soit de 100 cSt, soit de 350 cSt, par exemple les produits commercialisés respectivement sous les noms Belsil DM100, Dow Corning 200 Fluid 350 CS, par l'entreprise Dow Corning,

10 - les substituants R_1 à R_6 représentent un groupe méthyle, le groupe X représente un groupe hydroxyle, et n et p sont tels que la viscosité soit de 700 cSt, par exemple le produit commercialisé sous le nom Baysilone Fluid T0.7 par l'entreprise Momentive.

15 De préférence, si la composition comprend au moins une huile additionnelle, cette dernière est choisie parmi les huiles non volatiles polaires, et en particulier les huiles esters.

Si la composition comprend au moins une huile additionnelle, alors leur teneur représente de 2 à 20 % en poids, de préférence de 2 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

20 **HUILES VOLATILES**

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition peut également comprendre au moins une huile volatile.

L'huile volatile peut notamment être une huile siliconée, une huile hydrocarbonée, de préférence apolaire, ou une huile fluorée.

25 Selon un mode de réalisation, l'huile volatile est une huile siliconée et peut notamment être choisie parmi les huiles siliconées ayant un point éclair allant de 40°C à 102°C, de préférence ayant un point éclair supérieur à 55°C et inférieur ou égal à 95°C, et préférentiellement allant de 65°C à 95°C.

30 Comme huiles siliconées volatiles utilisables dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 centistokes (cSt) ($8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$), et ayant, notamment, de 2 à 10 atomes de silicium, et en particulier, de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant, éventuellement, des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

35 Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer, notamment, les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, et leurs mélanges.

Selon un second mode de réalisation, l'huile volatile est une huile fluorée, telles que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane, et leurs mélanges.

Selon un troisième mode de réalisation, l'huile volatile est une huile hydrocarbonée, de préférence apolaire.

5 L'huile hydrocarbonée volatile apolaire peut présenter un point éclair allant de 40 °C à 102°C, de préférence allant de 40 °C à 55 °C, et préférentiellement allant de 40 °C à 50 °C.

10 L'huile volatile hydrocarbonée peut notamment être choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges, et notamment :

-les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en C₈-C₁₆, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls,

15 -les alcanes linéaires, par exemple tels que le n-dodécane (C₁₂) et le n-tétradécane (C₁₄) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane (Cétiol UT), les mélanges de n-undécane (C₁₁) et de n-tridécane (C₁₃) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis et leurs mélanges.

20 De préférence, la composition comprend au moins une huile volatile choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées.

Avantageusement, la teneur en huile(s) volatile(s) présente(s) dans la composition selon l'invention représente de 0,1 à 40 % en poids, plus particulièrement de 0,5 à 40% en poids, et de préférence de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de ladite
25 composition.

En outre, si la composition comprend au moins une huile volatile siliconée, sa teneur est inférieure à 5 % en poids, par rapport au poids de la composition.

De préférence la composition selon l'invention ne comprend pas d'huile volatile
30 siliconée.

MATIERES COLORANTES

Comme indiqué précédemment, la composition selon l'invention comprend au moins une matière colorante solide, en particulier au moins un pigment.

35 Par solide, on entend une matière colorante qui se trouve sous forme de particules solides dispersées dans la composition selon l'invention.

Les matières colorantes peuvent être choisies parmi les matières colorantes hydrosolubles ou non, liposolubles ou non, organiques ou inorganiques, les matériaux à effet optique, et leurs mélanges.

On entend par matière colorante au sens de la présente invention, un composé susceptible de produire un effet optique coloré lorsqu'il est formulé en quantité suffisante dans un milieu cosmétique approprié.

5 Les matières colorantes hydrosolubles mises en œuvre selon l'invention sont plus particulièrement des colorants hydrosolubles.

Par « colorant hydrosoluble », on entend au sens de l'invention, tout composé généralement organique, naturel ou synthétique, soluble dans une phase aqueuse ou les solvants miscibles à l'eau et apte à colorer. En particulier, on entend caractériser par le terme hydrosoluble, l'aptitude d'un composé à se solubiliser dans l'eau, mesurée à 25 °C, à 10 raison d'une concentration au moins égale à 0,1 g/l (obtention d'une solution macroscopiquement isotrope et transparente, colorée ou non). Cette solubilité est en particulier supérieure ou égale à 1 g/l.

A titre de colorants hydrosolubles convenant à l'invention peuvent notamment être cités les colorants hydrosolubles synthétiques ou naturels tels que par exemple le FDC 15 Red 4 (CI : 14700), le DC Red 6 (Lithol Rubine Na ; CI : 15850), le DC Red 22 (CI : 45380), le DC Red 28 (CI : 45410 sel Na), le DC Red 30 (CI : 73360), le DC Red 33 (CI : 17200), le DC Orange 4 (CI : 15510), le FDC Yellow 5 (CI : 19140), le FDC Yellow 6 (CI : 15985), le DC Yellow 8 (CI : 45350 Sel Na), le FDC Green 3 (CI : 42053), le DC Green 5 (CI : 61570), le FDC Blue 1 (CI : 42090).

20 A titre illustratif et non limitatif de sources en matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) susceptibles d'être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer celles d'origine naturelle, telles que les extraits de carmin, de cochenille, de betterave, du raisin, de carotte, de tomate, du rocou, du paprika, du henné, du caramel et du curcumin.

25 Ainsi, les matières colorantes hydrosolubles convenant à l'invention sont notamment l'acide carminique, la bétanine, les anthocyanes, les énocyanines, le lycopène, le bêta-carotène, la bixine, la norbixine, la capsanthine, la capsorubine, la flovoxanthine, la lutéine, la cryptoxanthine, la rubixanthine, la violaxanthine, la riboflavine, la roudoxanthine, la cantaxanthine, la chlorophylle, et leurs mélanges.

30 Il peut également s'agir de sulfate de cuivre, de fer, de sulfopolyesters hydrosolubles, de rhodamine, de la bétaine, du bleu de méthylène, du sel disodique de tartrazine et du sel disodique de fuschine.

Certaines de ces matières colorantes hydrosolubles sont notamment homologuées sur le plan alimentaire. A titre représentatif de ces colorants, on peut plus particulièrement 35 citer les colorants de la famille des caroténoïdes, référencés sous les codes alimentaires E120, E162, E163, E160a-g, E150a, E101, E100, E140 et E141.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, la ou les matière(s) colorante(s) hydrosoluble(s) sont choisies parmi le sel di-sodique du jaune brillant FCF commercialisé par la société LCW sous la dénomination DC Yellow 6, le sel di-sodique

de fuchsine acide D commercialisé par la société LCW sous la dénomination DC Red 33, les sel tri-sodique du Rouge Allura commercialisé par la société LCW sous la dénomination FD & C Red 40.

5 Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, inorganiques (minérales) ou organiques, insolubles dans la phase organique liquide, destinées à colorer et/ou opacifier la composition et/ou le dépôt réalisé avec la composition.

Les pigments peuvent être choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, et les pigments composites (c'est-à-dire des pigments à base de matériaux minéraux et/ou organiques).

10 Les pigments peuvent être choisis parmi les pigments monochromes, les laques, les nacres, les pigments à effet optiques, comme les pigments réfléchissants et les pigments goniochromatiques.

15 Les pigments minéraux peuvent être choisis parmi les pigments d'oxyde métallique, les oxydes de chrome, les oxydes de fer, le dioxyde de titane, les oxydes de zinc, les oxydes de cérium, les oxydes de zirconium, le violet de manganèse, le bleu de prusse, le bleu outremer, le bleu ferrique, et leurs mélanges.

Les laques organiques sont des pigments organiques formés d'un colorant fixé sur un substrat.

20 Les laques qui sont également appelées pigments organiques peuvent être choisis parmi les matériaux ci-dessous et leurs mélanges :

- le carmin de cochenille ;

25 - les pigments organiques de colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, xanthéniques, pyréniques, quinoliniques, de triphénylméthane, de fluorane. Parmi les pigments organiques, on peut notamment citer ceux connus sous les dénominations suivantes : D&C Blue n° 4, D&C Brown n° 1, D&C Green n° 5, D&C Green n° 6, D&C Orange n° 4, D&C Orange n° 5, D&C Orange n° 10, D&C Orange n° 11, D&C Red n° 6, D&C Red n° 7, D&C Red n° 17, D&C Red n° 21, D&C Red n° 22, D&C Red n° 27, D&C Red n° 28, D&C Red n° 30, D&C Red n° 31, D&C Red n° 33, D&C Red n° 34, D&C Red n° 36, D&C Violet n° 2, D&C Yellow n° 7, D&C Yellow n° 8, D&C Yellow n° 10, D&C Yellow n° 11, FD&C Blue n° 1, FD&C Green n° 3, FD&C Red n° 40, FD&C Yellow n° 5, FD&C Yellow n° 6 ;

35 - les laques organiques peuvent être des sels insolubles de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'aluminium, de zirconium, de strontium, de titane, de colorants acides tels que les colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, xanthéniques, pyréniques, quinoliniques, de triphénylméthane, de fluorane, ces colorants pouvant comporter au moins un groupe acide carboxylique ou sulfonique.

Les laques organiques peuvent également être supportées par un support organique tel que la colophane ou le benzoate d'aluminium, par exemple.

Parmi les laques organiques, on peut en particulier citer celles connues sous les dénominations suivantes : D&C Red n° 2 Aluminium lake, D&C Red n° 3 Aluminium lake, D&C Red n° 4 Aluminium lake, D&C Red n° 6 Aluminium lake, D&C Red n° 6 Barium lake, D&C Red n° 6 Barium/Strontium lake, D&C Red n° 6 Strontium lake, D&C Red n° 6 Potassium lake, D&C Red n° 7 Aluminium lake, D&C Red n° 7 Barium lake, D&C Red n° 7 Calcium lake, D&C Red n° 7 Calcium/Strontium lake, D&C Red n° 7 Zirconium lake, D&C Red n° 8 Sodium lake, D&C Red n° 9 Aluminium lake, D&C Red n° 9 Barium lake, D&C Red n° 9 Barium/Strontium lake, D&C Red n° 9 Zirconium lake, D&C Red n° 10 Sodium lake, D&C Red n° 19 Aluminium lake, D&C Red n° 19 Barium lake, D&C Red n° 19 Zirconium lake, D&C Red n° 21 Aluminium lake, D&C Red n° 21 Zirconium lake, D&C Red n° 22 Aluminium lake, D&C Red n° 27 Aluminium lake, D&C Red n° 27 Aluminium/Titanium/Zirconium lake, D&C Red n° 27 Barium lake, D&C Red n° 27 Calcium lake, D&C Red n° 27 Zirconium lake, D&C Red n° 28 Aluminium lake, D&C Red n° 30 lake, D&C Red n° 31 Calcium lake, D&C Red n° 33 Aluminium lake, D&C Red n° 34 Calcium lake, D&C Red n° 36 lake, D&C Red n° 40 Aluminium lake, D&C Blue n° 1 Aluminium lake, D&C Green n° 3 Aluminium lake, D&C Orange n° 4 Aluminium lake, D&C Orange n° 5 Aluminium lake, D&C Orange n° 5 Zirconium lake, D&C Orange n° 10 Aluminium lake, D&C Orange n° 17 Barium lake, D&C Yellow n° 5 Aluminium lake, D&C Yellow n° 5 Zirconium lake, D&C Yellow n° 6 Aluminium lake, D&C Yellow n° 7 Zirconium lake, D&C Yellow n° 10 Aluminium lake, FD&C Blue n° 1 Aluminium lake, FD&C Red n° 4 Aluminium lake, FD&C Red n° 40 Aluminium lake, FD&C Yellow n° 5 Aluminium lake, FD&C Yellow n° 6 Aluminium lake.

On peut également citer les colorants liposolubles tels que par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine.

Les matériaux chimiques correspondant à chacune des matières colorantes organiques citées précédemment sont mentionnés dans l'ouvrage « International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook », Edition 1997, pages 371 à 386 et 524 à 528, publié par « The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association », dont le contenu est incorporé dans la présente demande par référence.

Les pigments peuvent également avoir subi un traitement hydrophobe.

L'agent de traitement hydrophobe peut être choisi parmi les silicones comme les méthicones, les diméthicones, les perfluoroalkylsilanes ; les acides gras comme l'acide stéarique ; les savons métalliques comme le dimyristate d'aluminium, le sel d'aluminium du glutamate de suif hydrogéné, les perfluoroalkyl phosphates, les perfluoroalkyl silanes, les perfluoroalkyl silazanes, les polyoxydes d'hexafluoropropylène, les polyorganosiloxanes comprenant des groupes perfluoroalkylles perfluoropolyéthers, les

acides aminés ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine, le trisostéaryle titanate d'isopropyle, et leurs mélanges.

Les acides aminés N-acylés peuvent comprendre un groupe acyle ayant de 8 à 22 atomes de carbones, comme par exemple un groupe 2-éthyl hexanoyle, caproyle, lauroyle, myristoyle, palmitoyle, stéaroyle, cocoylole. Les sels de ces composés peuvent être les sels d'aluminium, de magnésium, de calcium, de zirconium, de zin, de sodium, de potassium. L'acide aminé peut être par exemple la lysine, l'acide glutamique, l'alanine

Le terme alkyl mentionné dans les composés cités précédemment désigne notamment un groupe alkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence ayant de 5 à 16 atomes de carbone.

Des pigments traités hydrophobes sont notamment décrits dans la demande EP-A-1086683.

Par « nacre », au sens de la présente demande, on entend des particules colorées de toute forme, irisées ou non, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées et qui présentent un effet de couleur par interférence optique.

Comme exemples de nacres, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert d'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique notamment du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.

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

A titre illustratif des nacres pouvant être introduites en tant que pigment interférentiel dans la première composition, on peut citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous le nom de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Copper 340A (Timica) ; les nacres à reflet rouge

notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres roses notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Tan opale G005 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

Avantageusement, la teneur en matière(s) colorante(s) représente de 0,1 à 25 % en poids, plus précisément de 0,1 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

CHARGES

La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins une ou plusieurs charge(s), de nature organique ou minérale.

Par « charge », il faut comprendre les particules incolores ou blanches, solides de toutes formes, qui se présentent sous une forme insoluble et dispersée dans le milieu de la composition. De nature minérale ou organique, elles permettent de conférer du corps ou de la rigidité à la composition et/ou de la douceur, et de l'uniformité au maquillage.

Les charges utilisées dans les compositions selon la présente invention peuvent être de formes lamellaires, globulaires, sphériques, de fibres ou de toute autre forme intermédiaire entre ces formes définies.

Les charges selon l'invention peuvent être ou non enrobées superficiellement, et, en particulier, elles peuvent être traitées en surface par des silicones, des acides aminés, des dérivés fluorés ou toute autre substance favorisant la dispersion et la compatibilité de la charge dans la composition.

Comme exemples de charges minérales, on peut citer le talc, le mica, la silice, les microsphères de silice creuses, le kaolin, le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, le nitrure de bore, les microcapsules de verre ou de céramique, les composites de silice et de dioxyde de titane, comme la série TSG commercialisée par Nippon Sheet Glass.

Comme exemples de charges organiques, on peut citer les poudres de polyamide (Nylon[®] Orgasol de chez Atochem), de polyéthylène, de poly méthacrylate de méthyle, les poudres de polytétrafluoroéthylène (Téflon), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap

de la société Dow Corning), la lauroyl lysine, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel (Nobel Industrie), la poudre de copolymère hexaméthylène di isocyanate/Triméthylol hexyllactone (Plastic Powder de Toshiki), les microbilles de résine de silicone (Tospearl de Toshiba par exemple) les cires micronisées synthétiques ou naturelles, 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, le Polypore® L 200 (Chemdal Corporation), les poudres d'organopolysiloxane élastomérique réticulé enrobées de résine de silicone, notamment de résine silsesquioxane, comme décrit par exemple dans le brevet US 5 538 793, les poudres de polyuréthane, en particulier, les poudres de polyuréthane réticulé comprenant un copolymère, ledit copolymère comprenant du triméthylol hexyllactone. En particulier, il peut s'agir d'un polymère d'hexaméthylène di-isocyanate/triméthylol hexyllactone. De telles particules sont notamment disponibles dans le commerce, par exemple, sous la dénomination de PLASTIC POWDER D-400® ou PLASTIC POWDER D-800® de la société TOSHIKI, et leurs mélanges.

Selon un mode particulier de l'invention, la composition comprend au moins une poudre d'organopolysiloxane élastomérique réticulé enrobée de résine de silicone. La présence de cette charge permet en outre d'épaissir et/ou de gélifier la composition de l'invention.

On peut citer notamment les poudres d'organopolysiloxane élastomérique réticulé enrobées de résine de silicone, notamment de résine silsesquioxane, comme décrit par exemple dans le brevet US 5 538 793. De telles poudres d'élastomère sont vendues sous les dénominations KSP-100®, KSP-101®, KSP-102®, KSP-103®, KSP-104® et KSP-105® par la société SHIN ETSU ; on peut également citer des poudres d'organopolysiloxane élastomérique réticulé enrobées de résine de silicone telles que des poudres de silicone hybride fonctionnalisée par des groupes fluoroalkyle, notamment vendues sous la dénomination "KSP-200" par la société Shin Etsu ; ou des poudres de silicones hybrides fonctionnalisées par des groupes phényle, notamment vendues sous la dénomination "KSP-300" par la société Shin Etsu.

Une composition mise en œuvre selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs charges, avantageusement en une teneur allant de 0,1 % à 15 % en poids, en particulier de 1 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

ADDITIFS

La composition selon l'invention peut, de plus, comprendre tous les ingrédients classiquement utilisés à titre d'additifs dans le domaine cosmétique et dermatologique.

Ces additifs sont avantageusement choisis parmi les tensioactifs, antioxydants, les épaississants, les édulcorants, les agents alcalinisants ou acidifiants de conservateurs et leurs mélanges, et peuvent avantageusement être choisis parmi ceux proposés dans le tableau 1 du Codex Alimentarius.

5 A titre d'antioxydant, une composition conforme à l'invention peut avantageusement comprendre au moins un hydroxycinnamate de pentaérythrityl-di-t-butyle.

Une composition selon l'invention peut en outre contenir des arômes et/ou des parfums.

10 Comme actifs cosmétiques utilisable dans l'invention, on peut citer les filtres solaires, les vitamines A, E, C, B3, les provitamines comme le D-panthénol, les actifs apaisants comme l' α -bisabolol, l'aloë vera, l'allantoïne, les extraits de plantes ou les huiles essentielles, les agents protecteurs ou restructurants, les actifs fraîcheur comme le menthol et ses dérivés, les émoullients, les hydratants, les acides gras essentiels, et leurs
15 mélanges.

Les quantités de chacun de ces différents ingrédients, s'ils sont présents, sont celles classiquement utilisées dans les domaines concernés et par exemple varient de 0,01 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

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

25 L'exemple ci-après est présenté à titre illustratif et non limitatif du domaine de l'invention.

EXEMPLE

30 On a préparé la composition de rouge à lèvres solide dont les ingrédients et proportions sont rassemblées dans le tableau ci-dessous (les pourcentages sont exprimés en poids de matière active) :

phényltriméthicone	41,98
Benzoate d'alkyle en C ₁₂ -C ₁₅	7,40
Polyphényltriméthylsiloxyle diméthylsiloxane (viscosité: 1000 cSt - PM: 3000 g/mole)	7,54
Malate de di-iso-stéaryle	5
Copolymère d'acrylate de butyle contenant des chaînes latérales	21

silicones dendritiques: Tri((Triméthylsiloxy)siloxyéthyl-diméthylsiloxy)silylpropyl-méthacrylate dans l'isododécane (40/60) vendu sous la référence Dow Corning FA 4002 ID par Dow Corning.	
Alcool gras à longue chaîne linéaire (C ₃₀ -C ₅₀)	8,8
Cire de candelilla	0,2
Pigments	8,00
Parfum	0,08

Protocole de préparation

On broie les pigments dans une partie de la phase huileuse contenant le malate de di-iso-stéaryle.

5 Ensuite, dans un poêlon sous agitation modérée on introduit à 100°C, la phase huileuse restante, les cires et le polymère acrylate de Dow Corning.

On maintient sous agitation jusqu'à homogénéisation du mélange.

La composition est ensuite coulée dans des moules et mise à refroidir.

10

On obtient un bâton de rouge à lèvres glissant à l'application, déposant un film fin, non collant et de bonne tenue.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique solide, anhydre, comprenant :

- 5 a) au moins un polymère vinylique comprenant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane ;
- b) au moins 15% en poids par rapport au poids de la composition, d'au moins une huile non volatile, siliconée phénylée ne comprenant pas de fragment diméthicone ;
- 10 c) au moins une huile non volatile ester alcool ;
- d) au moins une matière colorante solide, et de préférence au moins un pigment.

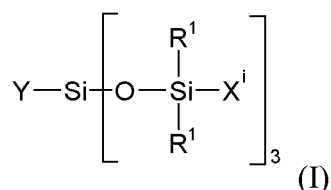
2. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère vinylique ayant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane possède

15 une chaîne moléculaire latérale contenant une structure de dendrimère carbosiloxane et est issu de la polymérisation de :

(A) de 0 à 99,9 parties en poids d'un monomère vinylique ; et

(B) de 100 à 0,1 parties en poids d'un dendrimère carbosiloxane de formule suivante

(I) :



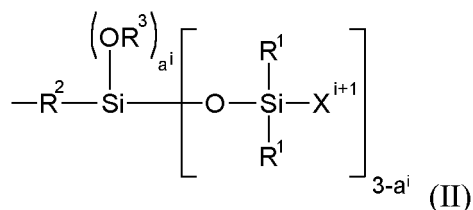
20

dans laquelle :

- R¹ représente un groupe aryle de 5 à 10 atomes de carbone ou un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone ;

- Xⁱ représente un groupe silylalkyle qui, lorsque i = 1, est représenté par la formule

25 (II) :



dans laquelle :

. R¹ est tel que défini ci-dessus dans la formule (I),

. R² représente un radical alkylène de 2 à 10 atomes de carbone,

30 . R³ représente un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone,

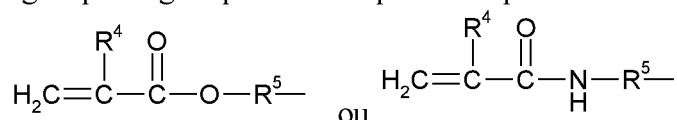
. X^{i+i} est choisi parmi : un atome d'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe aryle de 5 à 10 atomes de carbone et un groupe silylalkyle défini ci-dessus de formule (II) avec $i = i + 1$,

5 . i est un nombre entier de 1 à 10 qui représente la génération dudit groupe silylalkyle, et

. a^1 est un nombre entier de 0 à 3 ;

- Y représente un groupe organique polymérisable à l'aide de radicaux choisis parmi :

10 . des groupes organiques contenant un groupe méthacrylique ou un groupe acrylique, lesdits groupes organiques étant représentés par les formules :

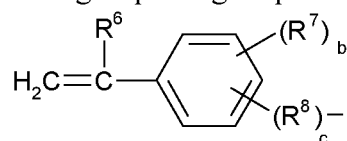


dans lesquelles :

* R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone ; et

15 * R^5 représente un groupe alkylène de 1 à 10 atomes de carbone ; et

. des groupes organiques contenant un groupe styryle de formule :



dans laquelle :

20 * R^6 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone ;

* R^7 représente un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone ;

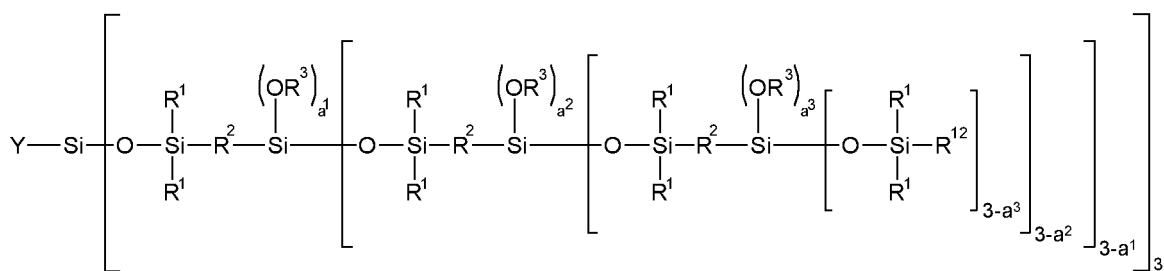
* R^8 représente un groupe alkylène de 1 à 10 atomes de carbone ;

* b est un nombre entier de 0 à 4 ; et

* c vaut 0 ou 1, de sorte que si c vaut 0, $-(\text{R}^8)_c-$ représente une liaison.

25

3. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le dendrimère carbosiloxane est représenté par la formule suivante :

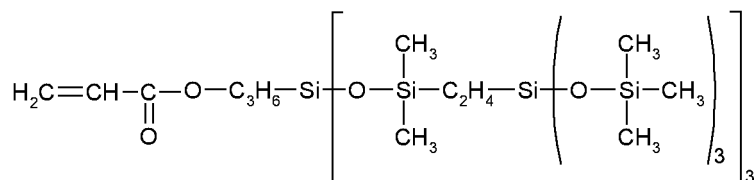
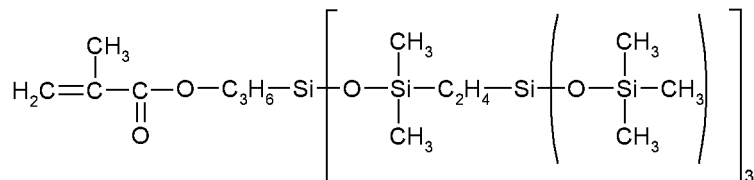


dans laquelle :

- . Y, R¹, R² et R³ sont tels que définis dans la revendication 2 ;
- . a¹, a² et a³ répondent à la définition de aⁱ selon la revendication 2 ; et
- . R¹² est H, un groupe aryle de 5 à 10 atomes de carbone ou un groupe alkyle de 1 à 10 atomes de carbone.

5

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, dans laquelle le dendrimère carbosiloxane est représenté par l'une des formules suivantes :



10

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en polymère(s) vinylique(s) représente de 0,5 à 30% en poids en matière active, de préférence 0,5% à 20%, en particulier de 1% à 15%, par rapport au poids de la composition.

15

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'huile non volatile ester alcool est choisie parmi les huiles suivantes, seules ou en mélanges :

* les monoesters, diesters, et triesters hydroxylés d'un acide mono- ou polycarboxylique en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈, en particulier les triesters d'un triacide carboxylique hydroxylé en C₂-C₈ et d'un alcool en C₂-C₈, tels que les esters d'acide citrique, en particulier le trioctyle citrate, triéthylcitrate, le tributyl citrate, et leurs mélanges ;

* les monoesters, diesters, triesters hydroxylés, de préférence ayant un nombre total de carbone allant de 18 à 70, plus particulièrement des esters de monoacide, diacide ou triacide carboxylique, saturé, insaturé ou aromatique, et de monoalcool ou de polyol, de préférence saturé, comme par exemple le monoisostéarate de propylène glycol, le malate de diisostéaryle, le diisostéarate de polyglycérile-2, le diisostéarate de polyglycéril-3, le lactate d'isostéaryle, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le stéarate de glycérine, le triisostéarate de polyglycérol-2.

30

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend une teneur en huile(s) non volatile(s) ester(s) alcool(s) représente de 2 à 20 % en poids, de préférence de 2 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

5

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend une teneur en huile(s) non volatile(s) siliconée(s) phénylée(s) ne comprenant pas de fragment diméthicone comprise entre 15 et 50% en poids, de préférence entre 15 et 40 % en poids, par rapport au poids de la composition.

10

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une huile non volatile siliconée phénylée comprenant au moins un fragment diméthicone, de préférence dans une teneur comprise entre 5 et 20 % en poids, de préférence de 5 à 15 % en poids, par rapport au poids de la composition.

15

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins une huile non volatile additionnelle différente de l'huile non volatile ester alcool, choisie parmi les huiles non volatiles hydrocarbonées, polaires ou apolaires ou parmi les huiles non volatiles siliconées non phénylées, ainsi que leurs mélanges.

20

11. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en huile(s) non volatile(s) additionnelle(s) représente de 2 à 20 % en poids, de préférence de 2 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

25

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins un alcool gras solide, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, dont la température de fusion est supérieure ou égale à 40°C, comprenant de 16 à 60 atomes de carbone.

30

13. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en alcool(s) gras solide(s) dont la température de fusion est supérieure ou égale à 40°C représente de 5 à 20 % en poids, de préférence de 5 à 15 % en poids, plus particulièrement entre 7 et 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

35

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins un additif alcool ou dérivé d'alcool choisi parmi :

- 5 • Les alcools gras solides dont la température de fusion est comprise entre 25°C et inférieure à 40°C
- Les alcools gras ayant au moins 14 atomes de carbone, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, mono-oxyalkylénés ou poly-oxyalkylénés en C₂-C₃, solides à 25°C.
- Les polyéthers liposolubles résultant de la polyéthérification entre un ou plusieurs diols en C₂-C₁₀₀, de préférence en C₂-C₅₀
- 10 • ou leurs mélanges.

15. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en additif(s) alcool ou dérivé(s) d'alcool est comprise entre 1 et 10 % en poids, de préférence entre 3 et 7,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

15

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une cire, différente des alcools gras solides dont la température de fusion est supérieure ou égale à 40°C mentionnés précédemment, et différentes des additifs alcool ou dérivés d'alcool, plus particulièrement, choisie parmi les cires hydrocarbonées polaires, apolaires, ou leurs mélanges.

20

17. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que lorsque la composition en comprend, la teneur en cire apolaire représente entre 0,1 et 5 % en poids par rapport à la composition ; et lorsque la composition en comprend, la teneur en cire polaire représente entre 0,1 et 5 % en poids par rapport à la composition.

25

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins une huile volatile plus particulièrement choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ou siliconées, ainsi que leurs mélanges, et de préférence au moins une huile volatile hydrocarbonée, seule ou en mélange.

30

19. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur en huile(s) volatile(s) représente 0,1 à 40 % en poids, notamment de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

35

20. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les pigments sont choisis parmi les pigments minéraux, les

pigments organiques, et les pigments composites à base de matériaux minéraux et/ou organiques.

5 21. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en matière(s) colorante(s) représente de 0,1 à 25 % en poids, plus précisément de 0,1 à 15% en poids, par rapport au poids total de la composition.

10 22. Procédé de maquillage et/ou de soin des lèvres dans lequel on applique sur les lèvres, la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 789861
FR 1363368

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	STÉPHANIE POSTIAUX KATRIN STEINBACH ESTERINA SCHIROSI ET AL: "Long lasting and meal resistance in lipsticks and lipcreams using silicone acrylate copolymers", RESEARCH DISCLOSURE, MASON PUBLICATIONS, HAMPSHIRE, GB, vol. 505, no. 25, 1 mai 2006 (2006-05-01), XP007136165, ISSN: 0374-4353 * exemple liptissime duo stick * * page 1, alinéa 2 * * figures 1,2 * * page 2, alinéa findings results *	1-22	A61K8/895 A61K8/37 A61K8/19 A61Q1/04 A61K8/89 A61K8/92 A61K8/72 A61Q1/06 A61K8/891 A61K8/894 A61K8/31 A61K8/34
Y	US 2012/263662 A1 (IIMURA TOMOHIRO [JP] ET AL) 18 octobre 2012 (2012-10-18) * exemple 6 *	1-22	
Y	FR 2 945 941 A1 (OREAL [FR]) 3 décembre 2010 (2010-12-03) * exemple 5 *	1-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	FR 2 844 186 A1 (OREAL [FR]) 12 mars 2004 (2004-03-12) * exemples 1-5 *	1-22	A61Q A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 août 2014		Krattinger, B	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1363368 FA 789861**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **20-08-2014**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2012263662 A1	18-10-2012	CN 102665668 A	12-09-2012
		EP 2515841 A1	31-10-2012
		JP 2011149017 A	04-08-2011
		KR 20120110114 A	09-10-2012
		US 2012263662 A1	18-10-2012
		WO 2011078407 A1	30-06-2011

FR 2945941 A1	03-12-2010	AUCUN	

FR 2844186 A1	12-03-2004	AT 461728 T	15-04-2010
		EP 1405625 A1	07-04-2004
		EP 1738748 A1	03-01-2007
		ES 2342881 T3	16-07-2010
		FR 2844186 A1	12-03-2004
		JP 2004262919 A	24-09-2004
