

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 137 563

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

②① N° d'enregistrement national :

22 06861

⑤① Int Cl⁸ : A 61 K 8/02 (2022.01), A 61 K 8/92, 8/97, 8/34, 8/25, A 61 Q 1/02, 5/00, 15/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 05.07.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.01.24 Bulletin 24/02.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

⑦② Inventeur(s) : LUKYANOVA Lyubov, ROUDOT
Angéline et MINEAU Ludovic.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL SA.

⑦④ ~~Composition(s)~~ : cosmétique comprenant une résine
naturelle.

⑦⑤ Composition cosmétique comprenant une résine natu-

relle

La présente invention concerne une composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement

acceptable: au moins une huile volatile, au moins un alcool volatil, au moins une résine naturelle, et au moins une argile, de préférence lipophile; et l'utilisation d'une telle composition pour améliorer la tenue et/ou la résistance aux frottements sans augmenter l'effet collant, d'un film obtenu par application de ladite composition sur les matières kératiniques.

FR 3 137 563 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition cosmétique comprenant une résine naturelle

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne une composition cosmétique, comprenant au moins une résine naturelle, au moins une huile volatile, au moins un alcool volatil, et au moins une argile selon des rapports pondéraux particuliers. L'invention a également pour objet un procédé cosmétique mettant en œuvre l'application d'une telle composition cosmétique sur les matières kératiniques, notamment humaines telles que la peau, les cheveux ou les cils.

Contexte de l'invention

[0002] Les produits cosmétiques nécessitent souvent l'emploi de polymère filmogène pour obtenir un dépôt du produit sur les matières kératiniques présentant de bonnes propriétés cosmétiques. Il est nécessaire que le dépôt filmogène présente une bonne tenue, qu'il ne transfère pas lors du contact avec les doigts, les vêtements ; ainsi qu'une bonne tenue au contact de l'eau, notamment de la pluie ou lors de la douche ; ou bien encore que le dépôt soit insensible à la transpiration ou au sébum, ainsi qu'aux matières grasses des aliments notamment des corps gras alimentaires tels que les huiles.

[0003] Des dispersions de particules de polymères, généralement acryliques, dans des milieux organiques tels que des huiles hydrocarbonées sont couramment utilisées comme agents filmogènes dans des produits de maquillage tels que des mascaras, des eye-liners, des ombres à paupières ou des rouges à lèvres. Des résines à base de silicone sont également utilisées dans le but d'améliorer la tenue cosmétique. Ces dispersions ne sont pas toujours satisfaisantes en termes de résistance aux corps gras, notamment les corps gras alimentaires ou le sébum, ce qui peut être un frein à leur utilisation dans le maquillage des lèvres par exemple.

[0004] D'autre part, la formulation cosmétique est en pleine mutation. Les consommateurs ont des attentes de plus de naturel, le besoin d'être rassurés sur les ingrédients des formules cosmétiques, en particulier sur leur innocuité, leur faible empreinte environnementale, leur origine, ou encore leur caractère renouvelable. Ces dernières années, le remplacement des polymères synthétiques, et notamment des silicones, dans les formules cosmétiques est devenu un enjeu majeur.

[0005] Même si certaines résines naturelles, comme la résine de colophane, ont déjà été explorées en tant que résines tackifiantes, c'est nécessairement en combinaison avec une forte proportion de résines siliconées, par exemple en vue d'augmenter la brillance

et la bonne tenue du maquillage des lèvres (FR2918272). Or, le document WO2013/147113 fait état de plusieurs problèmes rencontrés avec de tels ingrédients, par exemple : une perte de flexibilité du film cosmétique est souvent observée à mesure que la quantité de résine silicone augmente ; un effet collant du film cosmétique apparaît à mesure que la quantité de résine colophane augmente. Ceci a pour conséquence une sensation de maquillage « chargé », lourd, ou en paquets.

[0006] Les consommateurs sont habitués à certaines propriétés sensorielles et de textures, par exemple caractéristiques des silicones et des charges polymères synthétiques. C'est pourquoi le formateur doit répondre au double challenge : d'une part de naturalité, dans laquelle les résines silicones et polymères synthétiques sont progressivement remplacés par des matières premières plus naturelles, ou d'origine plus naturelle ; et d'autre part de performance et de sensorialité, pour que les formules plus naturelles présentent une efficacité et des propriétés sensorielles au moins équivalentes à celles des formules moins naturelles qu'elles sont destinées à remplacer.

[0007] Enfin, réussir à formuler des résines naturelles solides, à température ambiante (25°C), dans un produit cosmétique de texture fluide liquide, reste toujours un défi technique. Typiquement, les résines naturelles sont renseignées comme étant solubles dans des solvants chlorés ou dans des composés benzéniques, ou dans de grandes quantités d'alcools. De tels solvants ne sont pas envisageables pour une utilisation cosmétique pour le soin ou le maquillage de la peau, en particulier des lèvres, où même l'éthanol au-delà d'une certaine teneur, est susceptible de provoquer un inconfort, un dessèchement, une irritation, voire même une sensation de brûlure de la peau. La présente invention a donc également pour but de rendre possible et simple la préparation de compositions cosmétiques offrant une tenue améliorée, à base d'ingrédients les plus naturels possibles, et dans un milieu cosmétiquement acceptable.

[0008] En particulier, le but de la présente invention est de mettre à disposition une composition cosmétique dont le film résiduel après application, adhère bien aux matières kératiniques, est élastique avec le moins de fragmentation possible, le moins de décollement du substrat possible, non collant, présentant une bonne tenue vis-à-vis des agressions extérieures, tels que les frottements, résistant à la sueur, au sébum, et peu sensible aux huiles telles que les huiles alimentaires.

[0009] Les inventrices ont montré que, de façon surprenante, une association particulière d'alcool volatil et d'huile volatile permettait de solubiliser efficacement à température ambiante (25°C) une résine naturelle, y-compris semi-solide ou solide, qui combinée à une argile permettait d'obtenir une composition cosmétique dont le film obtenu après application, s'avère à la fois particulièrement résistant aux frottements et non collant.

Résumé de l'invention

- [0010] La présente invention a pour objet une composition (A) cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable :
- [0011] a- au moins une huile volatile,
- [0012] b- au moins un alcool volatil,
- [0013] c- au moins une résine naturelle, et
- [0014] d- au moins une argile, de préférence modifiée lipophile.
- [0015] De préférence, le rapport pondéral de la quantité totale d'huile(s) volatile(s) et d'alcool(s) volatils sur la quantité de résine(s) naturelle(s) est supérieur à 1.
- [0016] De manière préférée, la présente invention a pour objet une composition (A) cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable :
- [0017] a- au moins une huile volatile,
- [0018] b- au moins un alcool volatil,
- [0019] c- au moins une résine naturelle, et
- [0020] d- au moins une argile, de préférence modifiée lipophile,
- [0021] dans laquelle :
- [0022] - le rapport pondéral de la quantité d'huile(s) volatile(s) sur la quantité de résine(s) naturelle(s) est supérieur à 0,5 ; de préférence supérieur à 1 ;
- [0023] et/ou
- [0024] - le rapport pondéral de la quantité d'alcool(s) volatil(s) sur la quantité de résine(s) naturelle(s) est supérieur à 0,5 ; de préférence supérieur à 1.
- [0025] La présente invention a également pour objet une composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une phase huileuse de composition (A) telle que définie ci-dessus. La phase huileuse de l'invention est de préférence continue.
- [0026] La présente invention a également pour objet un procédé de revêtement des matières kératiniques, plus particulièrement de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques, telle que la peau, caractérisé en ce qu'il comprend l'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie selon l'invention.
- [0027] La présente invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie selon l'invention pour améliorer la tenue sur la peau et/ou la résistance aux frottements d'un film cosmétique sans augmenter l'effet collant dudit film obtenu par application de ladite composition sur les matières kératiniques.

Description détaillée de l'invention

- [0028] Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :
- [0029] Par « matières kératiniques », on entend la peau, les muqueuses et/ou les phanères. De préférence, les matières kératiniques sont la peau, notamment la peau du visage, les

muqueuses telles que les lèvres, et/ou les phanères tels que les cils.

- [0030] Les compositions selon l'invention peuvent être des compositions cosmétiques ou dermatologiques. De préférence, il s'agit de compositions cosmétiques.
- [0031] La composition selon l'invention contient un milieu physiologiquement acceptable.
- [0032] On entend par « milieu physiologiquement acceptable » dans la présente invention, un milieu non toxique, compatible avec les matières kératiniques, notamment avec la peau (y compris l'intérieur des paupières), les muqueuses, les cheveux ou les lèvres d'êtres humains. Une composition cosmétique est un produit ayant un aspect, une odeur et un toucher agréables, et destiné à une application topique.
- [0033] Par « composition anhydre », on entend composition contenant moins de 5% en poids d'eau par rapport au poids total de composition, de préférence moins de 1% en poids d'eau, encore plus préférentiellement moins de 0,5% en poids d'eau sur le poids total de la composition, et notamment exempte d'eau.
- [0034] Par « substance volatile », on entend toute substance susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Ladite substance volatile est liquide à température ambiante, présente notamment une pression de vapeur supérieure ou égale à 2,66 Pa, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique, de préférence comprise dans la gamme de 2,66 Pa à 40 000 Pa, de préférence de 2,66 Pa à 13 000 Pa, et de préférence de 2,66 Pa à 1300 Pa.
- [0035] La pression de vapeur peut être mesurée selon la méthode statique ou par la méthode d'effusion par thermogravimétrie isothermique, selon la pression de vapeur de l'huile (norme OCDE 104).
- [0036] Par « composé soluble ou solubilisé », on entend un composé qui peut être dissous dans un liquide, ou qui est miscible, et ne forme qu'une seule phase homogène lorsqu'il est incorporé dans le liquide.
- [0037] Les expressions « compris entre ... et ... » et « allant de ... à ... » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.
- [0038] Les expressions « au moins un(e) » et « un(e) ou plusieurs » sont synonymes et peuvent être utilisées de manière interchangeable.
- [0039] Dans la description et les exemples, sauf indication contraire, les teneurs et pourcentages sont des pourcentages pondéraux. Les pourcentages sont donc exprimés en poids par rapport au poids total de la composition. Les ratios sont également des ratios pondéraux. La température est exprimée en degré Celsius sauf indication contraire, et la pression est la pression atmosphérique, sauf indication contraire.

Composition (A) – Phase huileuse

- [0040] Selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une composition telle que définie précédemment.

- [0041] La demanderesse a constaté, de façon surprenante que la composition A de l'invention comprenant des résine(s) naturelle(s), notamment solubilisée(s), dans un mélange spécifique d'huile(s) volatile(s) et d'alcool(s) volatil(s), tels que définis ci-après, en association avec une argile, permettait d'obtenir un film de tenue améliorée, résistant aux frottements et non collant après séchage.

Résines naturelles

- [0042] Une résine est généralement définie comme une substance solide, très visqueuse ou liquide d'origine végétale ou synthétique. Les résines ont plusieurs caractéristiques propres, telles que :
- [0043] - la capacité de s'endurcir de manière permanente, par exemple pour les synthétiques sous l'influence de la température et pour les naturelles sous l'influence de l'oxygène ;
- [0044] - leur insolubilité dans l'eau et surtout leurs bonnes propriétés collantes et adhésives.
- [0045] La norme ISO4618 :2014(fr) définit une résine comme étant un « produit macromoléculaire généralement amorphe, de consistance allant de l'état solide à l'état liquide »
- [0046] Les résines naturelles sont presque exclusivement d'origine végétale (fossile ou de récolte), et sont sécrétées puis exsudées des plantes pour des rôles de défense, de protection et de communication au sein de leur écosystème. La gomme laque (ou shellack) d'origine animale, sécrétée par l'insecte *Coccus lacca*, fait exception.
- [0047] Par « résine naturelle », et en particulier « résine végétale », au sens de l'invention, on entend toute substance comprenant une teneur minimale en composés terpéniques, c'est-à-dire d'au moins 30% en poids de composés terpéniques sur le poids total de la substance (ou matière) considérée, telle que définie chimiquement ci-après, ladite substance étant dérivée directement ou indirectement, de la sécrétion et de l'exsudation, principalement par les végétaux (plus rarement par les animaux), d'une substance pour des rôles de défense, de protection et de communication avec leur écosystème.
- [0048] Avantagusement, la résine naturelle selon l'invention n'est pas soluble dans l'eau à température ambiante (à la différence des latex ou des gommes par exemple).
- [0049] Les résines naturelles sont également considérées comme des colles naturelles qui ont la capacité inhérente de polymériser de manière cohérente et prévisible d'elles-mêmes sans chimie de synthèse.
- [0050] De préférence, la résine naturelle utilisée dans la composition selon l'invention est de poids moléculaire moyen en nombre inférieur ou égal à 10000 g/mol. La résine a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre inférieure ou égale à 10 000 g/mol, notamment allant de 250 à 10 000 g/mol de préférence inférieure ou égale à 5 000 g/mol, notamment allant de 250 à 5 000 g/mol, mieux, inférieure ou égale à 2 000 g/mol notamment allant de 250 à 2 000 g/mol et encore mieux inférieure ou égale à 1 000 g/mol notamment allant de 250 à 1 000 g/mol. On détermine les poids moléculaires

moyens en nombre (Mn) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

Propriétés thermiques

- [0051] Avantageusement, les résines selon l'invention sont caractérisées par le fait qu'elles présentent un point de ramollissement (en anglais « softening point »), qui désigne la température de transition d'un état pseudo-solide à un état plastique lors du chauffage.
- [0052] De préférence, les résines de l'invention présentent un point (ou température) de ramollissement compris dans la gamme de 20°C à 150°C, plus préférentiellement de 30°C à 100°C, encore plus préférentiellement de 40°C à 90°C.
- [0053] Le point de ramollissement est la température à laquelle un produit atteint un certain degré de ramollissement dans des conditions normalisées. Il désigne la température de transition d'un état pseudo-solide à un état plastique lors du chauffage. Il est mesurable par la méthode bille et anneau (ou TBA, température bille anneau) pour les résines selon la norme ASTM E284 ;
- [0054] Selon leur classe, certaines des résines selon l'invention peuvent également présenter une température de fusion, de préférence inférieure à 360°C, préférentiellement inférieure à 190°C, et encore plus préférentiellement inférieure à 90°C.
- [0055] Selon une forme préférée de l'invention, les résines ne présentent pas de température de fusion.
- [0056] Le point de fusion (ou la température de fusion) d'une substance à une pression donnée correspond à la température à laquelle les états liquide et solide de cette substance peuvent coexister à l'équilibre ;
- [0057] De préférence, les résines de l'invention présentent une température de transition vitreuse, celle-ci étant de préférence comprise dans la gamme de 0 à 200°C, plus préférentiellement de 10°C à 100°C, encore plus préférentiellement de 20°C à 90°C et de manière encore plus préférée de 30°C à 70°C.
- [0058] La température de transition vitreuse (Tv, ou en anglais : Tg pour glass) d'une matière représente l'intervalle de température à travers lequel la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux, solide (rigide).
- [0059] Les propriétés thermiques, en particulier les Tf et Tg des résines sont mesurable par DSC (Differential Scanning Calorimetry), par exemple au moyen d'un appareil DSC 8000 de Perkin Elmer, selon :
- [0060] - Protocole 1 : Détermination des températures de fusion Tf et cristallisation Tc : Les matières premières seules ou solubilisées / dispersées dans les solvants, coupelles en inox, balayage de 5 °C à 90 °C, vitesse de balayage à 5°C.min-1.
- [0061] - Protocole 2 : Détermination de la température de transition vitreuse Tg : mesure en 2ème chauffe. Des coupelles en aluminium (40 µL) sont utilisées contenant les

matières premières, un balayage en température entre -100°C et 150°C (avec isothermes) est effectué afin d'observer la température de transition vitreuse. La rampe de température appliquée est 10°C/min pour les températures de transition vitreuse (2 cycles).

Définition botanique des résines :

- [0062] Les résines naturelles d'origine végétale ou d'origine animale, sont définies classiquement par l'encyclopédie Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, « Resins, Synthetic » 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/14356007.a23_089.pub2.
- [0063] Les résines naturelles peuvent être classées par leurs aspects botaniques. Les résines peuvent être dérivées de gymnospermes (semoirs nus) et de angiospermes (semoirs couverts) ; ces derniers sont subdivisés en monocotylédones (avec un embryon feuille) et les dicotylédones (avec deux embryons feuilles). Elles peuvent également être choisies suivant leurs propriétés physiques et chimiques.
- [0064] Les résines naturelles comprennent notamment les colophanes (gomme, bois ou colophanes d'huile de tall provenant d'exsudats d'arbres et de plantes ; bois extraits ; ou sous-produits de la fabrication du papier), les résines fossiles telles que l'ambre ; les résines extraites comme l'asphaltite ; les gommes laque comme celles produites de sécrétion d'insectes ; et leurs principaux dérivés.
- [0065] De préférence, les résines de l'invention sont d'origine végétale, notamment de plantes ou d'arbres.
- [0066] Les résines fossiles sont des résines (dures et demi-dures) recueillies dans le sol sur l'emplacement d'anciennes forêts disparues de nos jours. Certaines d'entre elles ne sont même plus connues avec certitude. Quelques résines fossiles ont subi des changements considérables dans leur structure chimique par vieillissement ou mûrissement, qui peut avoir pris des milliers d'années. Le passage de résines fossiles à récentes est variable. Elles peuvent par exemple comprendre des résines qui sont toutes deux trouvées fossilisées et récoltées sur des végétaux vivants. Des variétés semi-fossiles sont ramassées au pied des arbres qui les ont produites (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, « Resins, Natural » 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/14356007.a23_073) (Techniques de l'Ingénieur , « Résines Naturelles » , 1982 Bernard Delmond).
- [0067] Les résines de récoltes sont récentes (tendres). Elles sont récoltées à partir de plantes qui sont toutes vivantes. En fonction de leur composition, elles se subdivisent en :
 - [0068] - oléorésine : solution naturelle de résine dans une huile essentielle ;
 - [0069] - baume : résine caractérisée par une proportion importante d'acides benzoïques et cinnamiques et leurs esters ;
 - [0070] - gomme : résine composée essentiellement de polysaccharides ;

- [0071] - gomme-résine : mélange de résines et de gommes hydrophiles ;
- [0072] - latex : composition laiteuse de matières organiques en dispersion dans un milieu aqueux (Techniques de l'Ingénieur, « Résines Naturelles » , 1982 Bernard Delmond).
- [0073] Parmi les résines, en particulier les résines récentes, de l'invention, les résines solubles dans les huiles et/ou les alcools sont préférées par rapport aux formes hydro-solubles telles que les latex ou les gommes.
- [0074] Selon un mode préféré de l'invention, les résines de l'invention sont des résines de récolte ; particulièrement intéressantes selon l'invention d'un point de vue écologique car elles sont auto-régénérantes.
- [0075] De préférence, les résines de l'invention sont récentes. Avantageusement, les résines utilisées selon l'invention s'appuient sur des ressources qui ne sont pas en concurrence avec celles destinées aux applications alimentaires. Avantageusement, les résines employées dans les compositions de l'invention trouvent leur origine dans la valorisation des co-produits de l'industrie papetière.

Définition chimique des résines

- [0076] Chimiquement, les résines naturelles sont des mélanges complexes de plusieurs classes de composés dont la présence et la teneur définissent la classe de la résine (oléorésine, baume, gomme...) : des huiles essentielles, des constituants neutres et acides et des polysaccharides (présents exclusivement dans les gommes).
- [0077] Les composants caractéristiques des résines sont les composés terpéniques qu'elles contiennent, de préférence selon une teneur d'au moins 30% en poids, sur le poids de résine.
- [0078] Par « composés terpéniques » on entend les terpènes, hydrocarbures formés à partir de l'isoprène de formule générale $(C_5H_8)_n$, et leurs nombreux dérivés (alcools, aldéhydes, cétones, acides...) comprenant une structure terpène (Académie de Montpellier. Les résines : <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/Terpenes.html>).
- [0079] Parmi les hydrocarbures terpéniques, on distingue : les monoterpènes de formule brute $C_{10}H_{16}$ ($n=2$), les sesquiterpènes de formule brute $C_{15}H_{24}$ ($n=3$), les diterpènes ($C_{20}H_{32}$) ($n=4$), les sesterterpènes ($C_{25}H_{40}$) ($n=5$), les triterpènes ($C_{30}H_{48}$) ($n=6$), les tétraterpènes ($C_{40}H_{64}$) ($n=8$) et autres polyterpènes. Certains ont une structure acyclique; ils comportent un nombre de doubles liaisons correspondant à leur formule brute : 3 pour $C_{10}H_{16}$; 5 pour $C_{20}H_{32}$; 7 pour $C_{30}H_{48}$. D'autres ont un ou plusieurs cycles soit un nombre plus réduit de doubles liaisons ; par exemple pour $C_{10}H_{16}$ un cycle et 2 doubles liaisons ou 2 cycles et une double liaison.
- [0080] Avantageusement, les résines de l'invention contiennent au moins 30% de composés terpéniques, de préférence au moins 40% en poids de composés terpéniques, de préférence au moins 50% de composés terpéniques, et de manière encore plus préférée

au moins 60% de composés terpéniques, voire mieux au moins 70% de composés terpéniques, en poids sur le poids total de résine ou de substance résineuse utilisée comme matière première dans la composition selon l'invention.

- [0081] Les composés monoterpéniques et sesquiterpéniques sont pour la plupart des composés volatils, constituant par exemples les huiles essentielles. Les composés polyterpéniques dérivant de terpènes avec n supérieur ou égal à 4 (tels que les dérivés de diterpènes et de triterpènes) sont des composés résineux de nature plutôt solide.
- [0082] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les résines comprennent au moins 10%, de préférence au moins 20% en poids, de préférence au moins 30% en poids, de préférence au moins 35% en poids, de composés polyterpéniques, c'est-à-dire dérivant de terpènes avec n supérieur ou égal à 4, sur le poids total de la résine représentant 100%. Ainsi sont préférées les résines présentant une fraction solide, à température ambiante (25°C). Avantageusement, lesdites résines utilisées selon l'invention ne sont pas volatiles.
- [0083] Avantageusement, les composés polyterpéniques des résines ou substances résineuses utilisées dans la composition de l'invention sont majoritairement (à plus de 50% en poids sur le poids total de polyterpènes) dérivés de diterpènes et/ou de triterpènes.
- [0084] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, les résines comprennent moins de 70% en poids de composés monoterpéniques ou sesquiterpéniques, c'est-à-dire dérivant de terpènes avec n inférieur à 4, sur le poids total de la résine représentant 100%, de préférence lesdites résines comprennent moins de 60% en poids, de préférence moins de 50% en poids, de préférence moins de 30% en poids, de préférence moins de 15% en poids, de composés monoterpéniques ou sesquiterpéniques, dérivant de terpènes avec n inférieur à 4, sur le poids total de la résine représentant 100%. On préfère ainsi, pour les compositions de l'invention, limiter l'utilisation des résines les plus volatiles, car moins efficaces en termes de tenue de film cosmétique.
- [0085] Une liste non-exhaustive des composés terpéniques pouvant être contenus dans les résines naturelles de l'invention a été établie. Elle recense des familles de composés terpéniques, subdivisées en fonction des groupements caractéristiques (fonction alcool, fonction cétone, fonction acide...) de chaque composé (Listes ci-dessous).

Exemples de composés monoterpéniques

- [0086] Avantageusement, le ou les composés monoterpènes de la résine sont choisis parmi : alpha-pinène, β -pinène, 3- carène, Camphène, Dipentène, P-Cymène, B-myrcène, α -Phellandréne, Sabinène, α -Thuyène, Limonène, Ethanoate d'octyle, Ethanoate de néryle, Ethanoate de bornyle, Ethanoate de géranyle, α -Terpinéol, Cinéol, Linalol, Bornéol, leurs dérivés, et leurs mélanges.

Exemples de composés sesquiterpéniques

- [0087] Avantageusement, le ou les composés sesquiterpènes de la résine sont choisis parmi : Alpha-copaene, β -caryophyllene, β -bisabolene, β -gurjunene, alpha-gurjunene, allo-Aromadendrene, β – Bourbonène, Delta-cadinene, Alpha-guaiène, α – Elémène, β – Elémène, d – Elémène, α – Copaène, α – Sélinène, β – Sélinène, β – Bourbonène, Lindestrène, Furanoeudesma-1,3-diène, α – Cubebène, Farnésol, α - Elémol, Viridiflorol, t- Cadinol, β - Elémol, Germacrone, Curzérénone, leurs dérivés, et leurs mélanges.

Exemples de composés diterpéniques

- [0088] Avantageusement, le ou les composés diterpéniques de la résine sont choisis parmi : Acide abiétique, Acide pimarique, Acide sandaracopimarique, Acide comunique, Acide levopimarique, Acide palustrique, Acide isopimarique, Acide déhydroabiétique, Acide néoabiétique, Acide agathique, Cembrène A, Cembrène C, Isocembrène, Vercilla-4(20),7,11-triène, Incensole, Tatarol, Sandaracopimarinol, Cembrénol, leurs dérivés, et leurs mélanges.

Exemples de composés triterpéniques

- [0089] Avantageusement, le ou les composés triterpéniques de la résine sont choisis parmi :
- [0090] 3 β ,20(S)-dihydroxydammar-24-ène, acide dammarénolique, dammardiénone, hydroxydammarénone (I ou II), Dammarenediol I (ou II), Dammadienol, acide 11-céto- β -boswellique (KBA), acétate d'acide 11-céto- β -boswellique (AKBA), acide β -boswellique, acide ursolique, acide mangiferonic, acide benthamic, Aldéhyde ursolique, α -amyrenone, α -amyrine, B-amyrine, Uvaol, acide oléanolique, acide oléanonique, acide moronique, Aldéhyde oléanonique, Acide acétyl-lupéolique, acide lupéolique, Lupéol
- [0091] Betulonal, Hydroxyhopanone, leurs dérivés, et leurs mélanges.
- [0092] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la ou les résines utilisées selon la présente invention contiennent au moins un composé diterpénique, de préférence dérivé d'acide abiétique, naturel ou modifié chimiquement.
- [0093] De préférence, le ou les composés diterpéniques, notamment dérivés d'acide abiétique, sont présents au sein de la résine selon des teneurs en poids d'au moins 20%, de préférence d'au moins 30 %, et encore plus préférentiellement d'au moins 40%, en poids sur le poids total de la résine naturelle.
- [0094] On peut notamment citer les résines de colophane t) telles que les rosinates, contenant de tels composés diterpéniques.
- [0095] Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, alternatif ou bien complémentaire du premier, la ou les résines utilisées selon la présente invention contiennent au moins un composé triterpénique, de préférence choisi parmi les composés triterpéniques suivants : alpha-amyrine, Beta-amyrine, alpha-amyrone, beta-amyrone, dam-

madienone, dammadienol, aldehyde ursolique, hydroxyhopanone, aldehyde oleanonique, acide ursolique, acide oléanonique, acide oléanolique, et leurs mélanges.

[0096] La teneur totale en composés triterpéniques, notamment la teneur de ceux préférés ci-dessus, dans la résine utilisée selon l'invention est avantageusement d'au moins 10%, de préférence d'au moins 20%, encore plus préférentiellement d'au moins 30%, et de manière préférée d'au moins 35% en poids sur le poids total de la résine naturelle.

[0097] On peut notamment citer les résines d'encens k) protium heptaphyllum ou encore shorea robusta, contenant de tels composés triterpéniques.

[0098] La composition chimique d'une résine peut être analysée par des techniques classiques connues de l'homme du métier telles que l'analyse chromatographique en phase gazeuse CPG, l'analyse chromatographique avec détection par ionisation de flamme nommée GC-FID, ou l'analyse GC/MS qui consiste en l'utilisation d'un spectromètre de masse couplé à un chromatographe en phase gazeuse ; de préférence par GC-FID.

[0099] L'article suivant évoque ces méthodes courantes « Développements méthodologiques en TLC/MALDITOF MS et GC/MS pour l'analyse des composés terpénoïdes présents dans les résines végétales », <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01581308>.

Définition des résines par leur origine :

[0100] Avantageusement, la ou les résines naturelles selon l'invention sont choisies parmi : a) les résines d'acaroides, b) les ambres, c) l'asphaltite et la gilsonite, d) le baume du Pérou, e) le baume de Tolu, f) les résines de Benjoin, g) le baume du Canada, h) les résines de copals (notamment les résines de copal de Kauri, de Manille, les Copals ouest-africains telles que les copals du Congo, d'Angola ou du Cameroun, les copals d'Afrique de l'Est telles que les Copals de Zanzibar ou de Madagascar, les copals sud-américaines telles que les copals du Brésil ou de Colombie), i) les damars, j) les élémis, k) les encens, l) les Galbanums, m) les labdanums, n) les mastiques ou mastics, o) la Myrrhe, p) La Sandaraque, q) Les gommes laques, r) la Styrax (Storax), s) Térébenthine de Venise (Mélèze, Essence de térébenthine), t) Les colophanes notamment Rosin et rosinate et huiles de Tall, v) les résines extraites de cires végétales ; et les mélanges de ces résines.

[0101] De préférence la ou les résines naturelles utilisées selon l'invention sont choisies parmi j), k), t), u) et v); il est entendu que la ou les résines de l'invention peuvent être estérifiées, salifiées, adduits, modifiées par des phénols, et/ou dimérisées et en outre hydrogénées.

[0102] j) Les élémis

[0103] « Elemis » est le terme générique pour définir le groupe de résines naturelles récentes dérivées de plantes des familles Burséracées (*Canarium indicum*). Chaque type est décrit selon son pays d'origine. Selon un mode particulier de l'invention la résine élémi

utilisée vient des Philippines notamment l'élémi de Manille. Pour l'extraire, les arbres sont blessés et un écoulement de résine pathologique apparaît, qui se solidifie avec le temps. Les élémis sont de couleur jaunâtre à verdâtre, opaque, semblables à une pommade, gluante, collante, et se solidifient en résines brunâtres parsemées de cristaux.

- [0104] Les élémis sont solubles dans les solvants aromatiques, dans les alcools, les esters et le sulfure de carbone ; et moins solubles dans les solvants aliphatiques. Les élémis ont un indice d'acide compris entre 18 et 34, une valeur de saponification comprise entre 25 et 60, et un point de ramollissement d'env. 80. Les baumes exsudant des élémis contiennent jusqu'à 30% d'huiles essentielles.
- [0105] Selon un mode préféré de l'invention la ou les résines de l'invention sont choisies parmi les élémis, notamment l'élémi issu de la famille de *Canarium Luzonicum* dans sa forme pure ou en mélange avec un latex par exemple. On peut citer la résine élémi de *Canarium Luzonicum* commercialisée sous le nom de RESINE ELEMI.
- [0106] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la ou les résines sont choisies parmi j) les élémis.
- [0107] k) Les encens (Oliban)
- [0108] Les encens sont présents aux Émirats Arabes Unis, à Oman, en Somalie, en Éthiopie et dans l'Est de l'Inde. Les résines d'encens sont récentes et tirées de l'encens d'arbre *Boswellia carterii*. On trouve également des résines d'encens d'Amazonie. L'écorce est intentionnellement blessée pour obtenir un extrait laiteux qui est récupéré après séchage. De préférence la ou les résines de l'invention sont choisies parmi les encens, notamment d'Amazonie.
- [0109] Les résines d'encens sont jaunes pâles, forment des billes irrégulières arrondies ou globuleuses. Elles contiennent généralement de 20 % à 40 % en poids (env. 33%) d'acide boswellique ($C_{32}H_{52}O_4$). Les encens ont un indice d'acide compris entre 30 % et 50 % (indirect) et sont modérément solubles dans l'éthanol en milieu alcalins.
- [0110] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les résines de l'invention sont choisies parmi les encens, notamment les résines d'encens d'Amazonie commercialisé sous le nom *Protium heptaphyllum resin*, ou PROTIUM RESIN, ou WHITE BREU RESIN, et les résines d'encens issu de l'arbre *Sal*, *Shorea robusta*.
- [0111] Avantagement, la ou les résines se trouvent en mélange avec un ou plusieurs corps gras tels que définis ci-après selon l'invention, de préférence choisis parmi les huiles volatiles ou non. On peut citer par exemple la résine de *Shorea robusta* avec l'huile de graine de tournesol (*SHOREA ROBUSTA RESIN*, *HELIANTHUS ANNUUS* (SUNFLOWER) SEED OIL, TOCOPHEROL : 50-75% en poids *shorea robusta resin*, 25-50% en poids sunflower seed oil) commercialisée sous le nom de

KAHLRESIN 6720, et la résine de Shorea robusta avec de l'octyldodécanol (SHOREA ROBUSTA RESIN et OCTYLDODECANOL 50-70% en poids shorea robusta resin, 30-50% en poids d'octyldodécanol) commercialisée par KAHLRESIN 6720.

- [0112] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la ou les résines sont choisies parmi k) les encens.
- [0113] t) Les colophanes
- [0114] De préférence la ou les résines naturelles sont choisies parmi les colophanes (Rosin). Les colophanes sont des résines récentes, de ressources renouvelables, et peuvent être modifiées (par ex. estérifiées, hydrogénées, substituées).
- [0115] Les gommes de colophane sont de préférence purifiées, distillées, du baume de diverses essences de pin (jusqu'à 80 espèces différentes).
- [0116] Leur composition est déterminée par le climat, la composition du sol, et d'autres facteurs botaniques et météorologiques. Par exemple on peut citer les colophanes issues de Pinus austriaca (black pine) Autriche, Amérique Centrale, caribaea (slash pine), Etats unis, Caraïbes, densiflora Japon, elliottii United States, halepensis (Aleppo pine) Grèce, Portugal, Espagne, langifolia India, maritima (seashore pine) France, Espagne, Portugal, massoniana (Chinese red pine) China, mercurii Indonésie, Burma, Philippines, nigra (black pine) Autriche, oocarpa Amérique Centrale, Honduras, palustris (swamp pine), Etats Unis, (longleaf pine), pseudostrobus Amérique Centrale, Mexique, sylvestris (Scots pine) Allemagne, Pologne, tonkinensis Chine, yunnanensis Chine.
- [0117] La composition moyenne est d'env. 70 à 75 % de colophane et 20 à 25 % d'essence de térébenthine.
- [0118] Colophane de bois [8050-09-7]
- [0119] La colophane provient des souches aux USA qui sont restées dans le sol pendant au moins 10 ans afin que le duramen riche en résine soit disponible.
- [0120] Les souches de pin contiennent entre 10 et 30 % en poids (env. 19% colophane), entre 1 et 10 % en poids (de préférence 4%) en huile de térébenthine, entre 1 et 10 % en poids (de préférence 4%) de résines insolubles dans l'éther de pétrole, entre 20 et 30 % en poids (de préférence 23 %) d'eau et entre 40 et 60 % en poids (de préférence 50 %) de cellulose et de type lignine.
- [0121] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la ou les résines sont choisies parmi les colophanes.
- [0122] u) Les huiles de Tall colophanes (Rosin et rosinate) [8052-10-6]
- [0123] Les huiles de tall Colophanes contiennent souvent de petites quantités en acides gras supérieurs, particulièrement avec un nombre d'atome de carbone supérieur ou égal à 6 atomes de carbone. Selon un mode de réalisation, les huiles tall de colophanes sont exemptes d'acide oxocarboxylique. Particulièrement elles sont solubles dans les

solvants organiques.

- [0124] Les résines colophanes de l'invention comprennent en particulier des acides colophanes appartenant aux terpènes. La numérotation des atomes de carbone dans les molécules d'acide colophane est indiquée en utilisant l'acide abiétique comme exemple.
- [0125] Les acides colophanes sont de formule chimique moléculaire $C_{20}H_{30}O_2$ et appartiennent donc à la famille des diterpènes (quatre unités d'isoprène). Un grand nombre d'isomères existe d'acides de colophane tricycliques qui diffèrent par la position des deux doubles liaisons.
- [0126] Avantageusement, ladite résine selon l'invention est choisie parmi : la colophane de gomme (« gum rosin ») obtenue par incision sur les arbres vivants, la colophane de bois (« wood rosin ») qui est extraite des souches ou du bois de pins, et l'huile de tall (« tall oil rosin ») qui est obtenue d'un sous-produit provenant de la production du papier. Avantageusement, la ou lesdites résines comportent des acides colophanes ; de préférence majoritairement choisis parmi les acides de type abiétique et de type pimarique ; et notamment choisis parmi : l'acide levopimarique, l'acide néoabietique, abiétique, déhydroabiétique, tétrahydroabiétique, dihydroabiétiques, dextropimarique, isodextropimarique ; ou encore l'acide palustrique ; et leurs mélanges.
- [0127] Les dérivés de colophane peuvent être issus en particulier de la polymérisation, de l'hydrogénation et/ou de l'estérification (par exemple avec des alcools polyhydriques tels que l'éthylène glycol, le glycérol, le pentaérythritol) des acides de colophanes. On peut citer par exemple les esters de colophanes commercialisés sous la référence FORAL 85, PENTALYN H et STAYBELITE ESTER 10 par la société HERCULES ; SYLVATAC 95 et ZONESTER 85 par la société ARIZONA CHEMICAL ou encore UNIREZ 3013 par la société UNION CAMP.
- [0128] Selon un mode de réalisation de l'invention, la ou les résines sont choisies parmi les rosins (sels d'agents alcalin des acides colophanes, notamment les sels de métaux alcalins tels que le sodium ou potassium, alcalino-terreux tels que le calcium, ou des métaux tels que le zinc, ou magnésium).
- [0129] Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention la ou les résines sont choisies parmi les esters d'acide colophanes (rosin) notamment les esters d'acide colophanes tels que définis précédemment et d'alcanol en (C1-C6), de polyols polyhydroxy(C1-C6)alcane tel que le glycérol, le pentaérythritol, et leurs mélanges, plus préférentiellement choisis parmi le glyceryl rosinate commercialisé sous le nom de RESIESTER GUM A 35, glyceryl rosinate en mélange avec une huile végétale hydrogénée et/ou huile de graines de ricin (GLYCERYL ROSINATE, RICINUS COMMUNIS SEED OIL, HYDROGENATED VEGETABLE OIL commercialisé sous le nom EFP BIOTEK) pentaérythrityl rosinate commercialisé sous le nom RESIESTER N 35 S et RESIESTER 80.

- [0130] Selon un autre mode de réalisation de l'invention la ou les résines sont choisies parmi les adduits poly(carboxy)(C2-C6) alcanes ou poly(carboxy)(C2-C6) alcènes notamment d'acides maléiques avec les acides colophanes.
- [0131] Selon un autre mode de réalisation de l'invention la ou les résines sont choisies parmi les colophanes modifiées par des phénols. Notamment ceux modifiés par les phénols ou diphénols (C1-C4) alkylène, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupe (C1-C4) alkyle tel que méthyl ou t-butyl, plus particulièrement les colophanes modifiées par le 4-tert-butylphénol et le 4,4'-isopropylidènediphénol (bisphénol A).
- [0132] Selon un autre mode de réalisation de l'invention la ou les résines sont choisies parmi les colophanes dimérisées ; notamment celles dont l'acide abiétique est polymérisé. De préférence les colophanes contiennent plus de 50 % d'acides dimères et sont ainsi appelés colophanes dimérisées. Selon un mode de réalisation les colophanes sont polymérisées et contiennent de 30 % à 90 % en poids d'acide dimère (notamment au moins 40 %, 60 ou 80 % d'acides dimères).
- [0133] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention la ou les résines sont choisies parmi les colophanes hydrogénées. Les doubles liaisons notamment des acides tels que l'acide abiétique, sont sujettes à l'oxydation, qui peut être éliminée par hydrogénation. Il est entendu que la ou les résines de l'invention peuvent être estérifiées, salifiées, adduits, modifiées par des phénols, et/ou dimérisées et en outre hydrogénées.
- [0134] Selon un mode de réalisation préféré, la résine comprend au moins un ester d'acide de colophane choisi dans le groupe constitué par le rosinate de glycéryle, le rosinate de pentaérythrityle, le rosinate de silicone, le rosinate de diéthylène glycol, le rosinate hydrogéné de dimère dilinoléyle, l'hexahydroxystéarate/hexastéarate/hexarosinate de dipentaérythrityle, le dibéhénate de glycéryle/rosinate hydrogéné, le diisostéarate de glycéryle/rosinate hydrogéné, le rosinate de glycéryle trihydrogéné, le rosinate de glycol, le rosinate de méthyle hydrogéné, le rosinate de méthyle, le rosinate de pentaérythrityle hydrogéné, le rosinate de triéthylène glycol hydrogéné; et leurs mélanges.
- [0135] Selon un mode de réalisation particulier, la ou les résines de l'invention sont choisies parmi le pentaerythrityl rosinate hydrogéné (PENTAERYTHRITYL HYDROGENATED ROSINATE), la rosinate de méthyl hydrogénée (METHYL HYDROGENATED ROSINATE) commercialisée sous le nom SYMRISE BIO4326.
- [0136] De plus, la ou les résines de l'invention peuvent se trouver mélangée(s) avec des corps gras c) tels que définis ci-après notamment les cires ou les beurres. On peut citer les mélanges de glyceryl rosinate avec un ou plusieurs corps gras c) notamment choisis parmi les cires ou les beurres comme le mélange avec du beurre de karité ou de l'huile d'olive tels que (GLYCERYL ROSINATE, RICINUS COMMUNIS SEED OIL, HYDROGENATED VEGETABLE OIL), BUTYROSPERMUM PARKII (SHEA BUTTER) GLYCERYL ROSINATE, OLEA EUROPAEA (OLIVE) OIL UNSAPO-

NIFIABLES GLYCERYL ROSINATE, OLEA EUROPAEA(OLIVE) OIL UNSAPONIFIABLES commercialisé par SHEA BUTTER & GLYCERYL ROSINATE & OILS.

[0137] v) les résines extraites de cires végétales

[0138] Les cires naturelles végétales en tant que telles ne sont pas considérées comme des résines. Bien qu'elles comptent parmi les substances sécrétées/excrétées par les plantes et contenant naturellement une très faible teneur en résines, elles contiennent moins de 30% en poids de terpènes sur le poids total de cire. Par exemple, la cire de Carnauba est sécrétée naturellement par les feuilles d'un palmier *Copernicia Cerifera* pour empêcher les feuilles de se déshydrater. La cire de candelilla est obtenue à partir d'un arbuste dénommé *Euphorbia Antisyphilitica* originaire du Nord Mexique. La cire protège la plante de son milieu et évite une évaporation excessive. Par exemple, la cire de candelilla se compose principalement d'hydrocarbures (environ 50 %, chaînes de 29 à 33 atomes de carbone), d'esters de poids moléculaire plus élevé (20 à 29 %), d'acides libres (7 à 9 %), et de résines (12–14%, principalement des esters triterpéniques).

[0139] Néanmoins, la définition des « résines naturelles » au sens de la présente invention inclut aussi les résines issues de cires végétales, lorsqu'elles ont été préalablement concentrées, isolées ou extraites de ces cires, dès lors que l'ingrédient résineux ou terpénique considéré contient la teneur minimale en terpènes (30% en poids sur le poids total de l'ingrédient) requise par la présente invention. On peut notamment citer la résine de Candelilla (résine pure à 100% extraite de la cire correspondante), de nom INCI : EUPHORBIA CERIFERA (CANDELLILA) WAX EXTRACT, commercialisée sous le nom CANDELILLA RESIN E-1 par JAPAN NATURAL PRODUCTS. Le document WO2013/147113 A1 fait également référence à la résine de Carnauba, résine terpénique extraite de la cire de Carnauba, et présentant des propriétés physiques similaires à celles des résines naturelles classiquement décrites, telle qu'une température de ramollissement et non pas une température de fusion ce qui différencie la résine de la cire.

[0140] Le tableau 1 des exemples montre certaines différences caractéristiques entre les cires et les résines selon l'invention, concernant leurs propriétés thermiques.

[0141] Les résines présentent un point de ramollissement et une température de transition vitreuse, mais pas de température de fusion.

[0142] C'est le contraire dans le cas des cires qui présentent une température de fusion.

[0143] De préférence la ou les résines sont choisies parmi la ou les résines j), k), et t) telles que définies précédemment, et les résines v) extraites de cires, notamment de candelilla, ou de carnauba ; et leurs mélanges.

Résines préférées selon l'invention :

[0144] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la ou les résines sont choisies

parmi les références suivantes, indiquées par leur nom INCI, utilisées seules ou en mélange :

- [0145] - les EUPHORBIA CERIFERA (CANDELILLA) WAX EXTRACT, telles que la CANDELILLA RESIN E-1 commercialisée par JAPAN NATURAL PRODUCTS, la BOTANICAL RESIN commercialisée par CERA RICA NODA, la TOWAX-1F12 commercialisée par TOA KASEI (résine de type v) ;
- [0146] - les PROTIUM HEPTAPHYLLUM RESIN, ou PROTIUM RESIN, ou WHITE BREU RESIN, pouvant être commercialisées par exemple par CITROLEO ou Ephyla (résine de type k)
- [0147] - Les résines d'encens issu de l'arbre Sal, SHOREA ROBUSTA RESIN. La ou les résines peuvent se trouver en mélange avec un ou plusieurs corps gras c) tels que définis ci-après, de préférence choisis parmi les huiles volatiles ou non. On peut citer par exemple la résine de Shorea robusta avec l'huile de graine de tournesol (SHOREA ROBUSTA RESIN, HELIANTHUS ANNUUS (SUNFLOWER) SEED OIL, TO-COPHEROL: 50-75% en poids shorea robusta resin, 25-50% en poids sunflower seed oil) commercialisé sous le nom de KAHLRESIN 6720, et la résine de Shorea robusta avec de l'octyldodécanol (SHOREA ROBUSTA RESIN et OCTYLDODECANOL 50-70% en poids shorea robusta resin, 30-50% en poids d'octyldodécanol) commercialisé par KAHLRESIN 6720 (résine de type k)
- [0148] - les esters d'acide colophanes (rosin) tels que la GLYCERYL ROSINATE commercialisée sous le nom de RESIESTER GUM A 35, glyceryl rosinat en mélange avec une huile végétale hydrogénée et/ou huile de graines de ricin (GLYCERYL ROSINATE, RICINUS COMMUNIS SEED OIL, HYDROGENATED VEGETABLE OIL commercialisé sous le nom EFP BIOTEK), pentaerythrityl rosinat commercialisé sous le nom RESIESTER N 35 S et RESIESTER 80 ou les rosinat hydrogénés tels que le pentaerythrityl rosinat hydrogéné (PENTAERYTHRITYL HYDROGENATED ROSINATE), la rosinat de méthyl hydrogénée (METHYL HYDROGENATED ROSINATE) commercialisée sous le nom SYMRISE BIO4326 (résine de type t).
- [0149] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la ou les résines sont choisies parmi les EUPHORBIA CERIFERA (CANDELLILA) WAX EXTRACT.
- [0150] Avantageusement, la ou les résines est(sont) présent(s) dans la composition de l'invention selon une teneur comprise dans la gamme de 0,1% à 40%, de préférence de 0,5% à 35%, de préférence de 1% à 30 %, de préférence de 2% à 25%, de préférence de 3 à 22%, et plus préférentiellement de 5% à 20%, en poids par rapport au poids total de la composition représentant 100%.
- [0151] Avantageusement, la composition de la présente invention comprend moins de 10%, de préférence moins de 5%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,5%,

de préférence moins de 0,1%, de préférence est exempte, de résine synthétique.

- [0152] Avantageusement, la composition de la présente invention comprend moins de 10%, de préférence moins de 5%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,5%, de préférence moins de 0,1%, de préférence est exempte, de résine silicone c'est-à-dire de résine synthétique dans laquelle la structure de base est une chaîne comportant des groupes siloxanes (liaisons silicium-oxygène-silicium).

Huiles

- [0153] La composition de l'invention comprend une phase huileuse, avantageusement continue, comprenant au moins une huile volatile choisie parmi les huiles hydrocarbonées volatiles, les huiles siliconées volatiles et leurs mélanges.
- [0154] Ladite phase est liquide (en l'absence d'agent structurant) à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique 1.013.10⁵ Pa). Elle est organique à savoir comprenant au moins des atomes de carbone et d'hydrogène et non-miscible dans l'eau.
- [0155] La phase huileuse comprend au moins une huile volatile et éventuellement des ingrédients solubles ou miscibles dans ladite phase.
- [0156] La concentration totale en phase huileuse de la composition de l'invention est avantageusement comprise dans la gamme de 5 à 100%, de préférence de 10 à 98% en poids, de préférence de 15 à 90 % en poids, de préférence de 20 à 80% en poids, de préférence de 25 à 70% en poids, de préférence de 30 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0157] Par « **huile** » on désigne un composé liquide à 25°C et pression atmosphérique (1.013.10⁵ Pa), non miscible à l'eau.
- [0158] Par « non miscible », on entend que le mélange de la même quantité d'eau et d'huile, après agitation, ne conduit pas à une solution stable ne comprenant qu'une seule phase, dans les conditions de température et de pression précitées. L'observation est faite à l'œil ou au moyen d'un microscope à contraste de phase si nécessaire, sur 100g de mélange obtenu après une agitation Rayneri suffisante pour faire apparaître un vortex au sein du mélange (à titre indicatif 200 à 1000 tr/min) ; le mélange résultant étant laissé au repos, dans un flacon fermé, pendant 24 heures à température ambiante avant observation.

Huiles volatiles

- [0159] Par « **huile volatile** » on désigne une huile ayant une pression de vapeur supérieure ou égale 1,3 Pa, de préférence supérieure ou égale à 2,66 Pa, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique, de préférence comprise dans la gamme de 2,66 Pa à 40 000 Pa, de préférence de 2,66 Pa à 13 000 Pa, et de préférence de 2,66 Pa à 1300 Pa.

- [0160] A contrario, par « **huile non volatile** », on entend une huile dont la pression de vapeur à 25°C et pression atmosphérique, est non nulle et inférieure à 2,66 Pa, plus particulièrement inférieure à 0,13 Pa.
- [0161] A titre d'exemple, la pression de vapeur peut être mesurée selon la méthode statique ou par la méthode d'effusion par thermogravimétrie isothermique, selon la pression de vapeur de l'huile (norme OCDE 104).
- [0162] L'huile ou les huiles volatiles sont de préférence, présentes selon une teneur comprise dans la gamme de 1 à 90% en poids, de préférence de 2 à 70%, de préférence de 3 à 50%, de préférence 5 à 45% en poids, de préférence de 8 à 40% en poids, et encore plus préférentiellement de 10 à 35%, en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0163] L'huile ou les huiles volatiles sont avantageusement choisies parmi les huiles hydrocarbonées volatiles, les huiles siliconées volatiles, et leurs mélanges ; de préférence choisies parmi les huiles hydrocarbonées volatiles.

Huile hydrocarbonée volatile

- [0164] On entend par « **huile hydrocarbonée** », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique. Une huile hydrocarbonée ne comprend donc par conséquent pas d'atome de silicium ni de fluor.
- [0165] Par « **huile hydrocarbonée apolaire** » on entend une huile hydrocarbonée ne comprenant que des atomes de carbone et d'hydrogène, de préférence non aromatique (appelée aussi hydrocarbure).
- [0166] Par « **huile hydrocarbonée polaire** » on désigne des huiles hydrocarbonées comprenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique, donc des huiles avec uniquement C, H et O.
- [0167] A titre d'exemple d'huile hydrocarbonée volatile utilisable dans l'invention, on peut citer :
- [0168] - les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les isoalcane en C8-C16 (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars® ou de Permethyls®,
- [0169] - les alcanes linéaires, en C6-C16, par exemple en C11-C15, seuls ou en mélanges, par exemple tels que l'hexane, le décane, l'undécane, le tridécane, les isoparaffines comme, ou le n-dodécane (C12) et le n-tétradécane (C14) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO 2008/155059 de la Société Cognis, et leurs

mélanges ainsi que les mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) Cetiol Ultimate® de la société BASF.

- [0170] - les alcanes cycliques, non aromatiques, en C5-C12 volatils ;
- [0171] - les esters ramifiés en C8-C16, le néopentanoate d'iso-hexyle;
- [0172] - les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle ou l'acétate d'isobutyle par exemple vendus par SOLVAY, DOW ou OXEA ;
- [0173] - les huiles hydrocarbonées carbonate volatiles de structure R'1-O-CO-O-R'2 dans laquelle R'1 et R'2 désignent indépendamment un groupe alkyle en C4-C8 linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C4-C8. Il peut être préférable que R1 et R2 soient identiques. De préférence R'1 et R'2 désignent un radical alkyle linéaire butyle, un groupe pentyle. Avantageusement, l'huile d'éther est choisie parmi le dibutylcarbonate ou le dipentylcarbonate ;
- [0174] - les huiles éther volatiles de formule R1OR2 dans laquelle R1 et R2 désignent indépendamment un groupe alkyle en C4-C8 linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C4-C8. Il peut être préférable que R1 et R2 soient identiques.
- [0175] Comme groupe alkyle linéaire, on peut citer un groupe butyle, un groupe pentyle. Comme groupe alkyle ramifié, on peut citer un groupe 1-méthylpropyle, un groupe 2-méthylpropyle, un groupe t-butyle, un groupe 1,1-diméthylpropyle. Avantageusement, l'huile d'éther est choisie parmi le dicaprylyléther, le dicapryl'éther, tout particulièrement l'éther de dicaprylyle.
- [0176] D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Sol T par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées ; ou encore les alcanes linéaires volatils comme ceux décrits dans la demande de brevet de la société Cognis DE102008012457.
- [0177] Les huiles volatiles hydrocarbonées sont de préférence choisies parmi les huiles hydrocarbonées de type hydrocarbure (donc des huiles hydrocarbonées apolaires, constituées uniquement de carbone et d'hydrogène) ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges, et notamment :
- [0178] -les alcanes ramifiés en C8-C16 comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines), l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, seuls ou en mélanges,
- [0179] -les alcanes linéaires, par exemple en C11-C15, seuls ou en mélanges, et
- [0180] -leurs mélanges.
- [0181] La ou les huiles hydrocarbonées volatiles sont notamment choisies parmi les alcanes et en C6-C16 et en particulier les alcanes comme le dodécane, le tétradécane, l'isohexadécane, les mélanges de undécane et de tridécane, et les isoparaffines telles

que C13-16 Isoparaffin.

[0182] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la ou les huiles volatiles sont des huiles hydrocarbonées, linéaires ou ramifiées, qui sont volatiles notamment choisies parmi l'undécane, le décane, le dodécane, l'isododécane, l'isohexadecane, le tridécane, le tétradécane et leur mélange, de préférence comprenant de l'isododécane et/ou un mélange d'undécane et de tridécane.

[0183] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les huiles volatiles de l'invention sont un mélange d'alcanes en C9-C12, de préférence d'origine naturelle, dont les chaînes comprennent de 9 à 12 atomes de carbone, de préférence des alcanes linéaires ou ramifiés, en C9-C12. Ce mélange est notamment connu sous le nom INCI C9-C12 ALCANE, CAS 68608-12-8, VEGELIGHT SILK® commercialisé par BioSynthIs.

[0184] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les huiles volatiles sont au moins partiellement d'origine végétale.

Huile siliconée volatile

[0185] Par « **huile siliconée** », on désigne une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O, et plus particulièrement un organopolysiloxane.

[0186] Les huiles siliconées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles siliconées linéaires, ramifiées ou cycliques telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant de 3 à 7 atomes de silicium.

[0187] A titre d'exemple de telles huiles, on peut citer l'octyltriméthicone, l'hexyltriméthicone, la méthyl triméthicone, la décaméthylcyclopentasiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, la dodécaméthylcyclohexasiloxane, la décaméthyltétrasiloxane, les polydiméthylsiloxanes telles que celles commercialisées sous la référence DC 200 (1,5 cSt), DC 200 (3 cSt) par Dow Corning, ou encore KF 96 A de Shin Etsu ; seules ou en mélanges.

[0188] Selon une forme particulière de l'invention, on utilisera un mélange d'au moins une huile hydrocarbonée volatile et d'au moins une huile siliconée volatile, et plus particulièrement un mélange d'isododécane et de dodécaméthylpentasiloxane.

[0189] Avantagusement, la composition selon l'invention contient moins de 30%, de préférence moins de 20%, de préférence moins de 10%, de préférence moins de 1%, de préférence moins de 0,5%, de préférence moins de 0,2%, de préférence moins de 0,1%, en poids d'huile siliconée sur le poids total de la composition, et idéalement la composition de l'invention est exempte de toute huile siliconée.

[0190] De préférence, dans la composition selon l'invention, l'huile ou les huiles volatiles sont choisies parmi les huiles hydrocarbonées volatiles.

[0191] La composition de la présente invention comprend de préférence de l'isododécane,

des alcanes linéaires ou ramifiés, en C9-C12, et/ou des mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécanes (C13) ; de préférence elle comprend l'isododécane

[0192] De préférence, le rapport pondéral de la quantité d'huile(s) volatile(s) sur la quantité de résine(s) naturelle(s) est compris dans la gamme de 0,5 à 50, de préférence 1 à 30, de préférence de 3 à 20 ; de préférence de 5 à 18, de préférence de 8 à 15.

[0193] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition peut comprendre en outre une ou des huiles non volatiles.

Huiles non volatiles

[0194] Par « huile non volatile », on entend une huile dont la pression de vapeur à 25°C et pression atmosphérique, est non nulle et inférieure à 2,66 Pa, plus particulièrement inférieure à 0,13 Pa. A titre d'exemple, la pression de vapeur peut être mesurée selon la méthode statique ou par la méthode d'effusion par thermogravimétrie isothermique, selon la pression de vapeur de l'huile (norme OCDE 104).

[0195] La ou les huiles non volatiles de l'invention sont d'origine naturelle ou synthétique, de préférence naturelle.

[0196] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition C1 ou C'1 comprend une ou plusieurs huiles non volatiles.

[0197] Parmi les huiles non volatiles, on peut citer :

Huiles siliconées non volatiles

[0198] L'huile siliconée non volatile peut notamment être choisie parmi les silicones non volatiles de noms INCI suivants : diméthicone, diméthiconol, triméthyl pentaphényl trisiloxane, tétraméthyl tétraphényl trisiloxane, diphényl diméthicone, triméthylsiloxyphényl diméthicone, phényltriméthicone, diphénylsiloxy phényl triméthicone ; ainsi que leurs mélanges.

[0199] Ces produits sont notamment commercialisés sous les dénominations PH-1555 HRI Cosmetic Fluid (Triméthyl Pentaphényl Trisiloxane), Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid (Phényltriméthicone) par Dow Corning ; les Diphényl Diméthicone telles que les produits KF-54, KF54HV, KF-50-300CS, KF-53 d, KF-50-100CS ou la Diphénylsiloxy Phényl Triméthicone KF56 A commercialisées par Shin Etsu, commercialisés par Shin Etsu ; les produits Belsil PDM 1000, Belsil PDM 20 commercialisés par Wacker Chemie (Triméthylsiloxy Phényl Diméthicone), seules ou en mélanges.

Huiles fluorées non volatiles

[0200] Par « **huile fluorée** », on désigne une huile comprenant au moins un atome de fluor.

[0201] L'huile fluorée peut notamment être choisie parmi les polyéthers fluorés, ainsi que parmi les huiles fluorosiliconées, les silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752.

Huiles non volatiles hydrocarbonées apolaires

- [0202] Les huiles non volatiles hydrocarbonées apolaires peuvent être choisies parmi des composés linéaires ou ramifiées, d'origine minérale ou synthétique telles que par exemple :
- [0203] - l'huile de paraffine,
- [0204] - le squalane, tel que la référence NEOSSANCE SQUALANE commercialisée par AMYRIS,
- [0205] - l'isoeicosane,
- [0206] - les hydrocarbures linéaires, saturés, et leurs mélanges, plus particulièrement en C15-C28, tels que les mélanges dont les noms INCI sont par exemple les suivants : C15-19 Alkane, C18-C21 Alkane, C21-C28 Alkane, comme par exemple les produits Gemseal 40, Gemseal 60, Gemseal 120 commercialisés par Total, Emogreen L19, Emogreen L15 commercialisés par SEPPIC,
- [0207] - les polybutènes, hydrogénés ou non, tels que par exemple des produits de la gamme Indopol commercialisés par la société INEOS Oligomers, les produits de nom INCI HYDROGENATED POLYISOBUTENE
- [0208] - les polyisobutènes, hydrogénés ou non, tels que par exemple les composés non volatiles de la gamme Parléam® commercialisés par la société NIPPON OIL FATS,
- [0209] - les polydécènes, hydrogénés ou non, tels que par exemple des composés non volatiles de la gamme PURESYN® commercialisée par la société Exxonmobil),
- [0210] - les copolymères décène/butène, les copolymères butène/isobutène
- [0211] - et leurs mélanges.

Huiles hydrocarbonées non volatiles polaires

- [0212] Elles peuvent être choisies parmi :
- [0213] - les alcools gras, saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés, en C10-C26, de préférence les monoalcools. Avantagusement, les alcools en C10-C26 sont des alcools gras, de préférence ramifiés lorsqu'ils comprennent au moins 16 atomes de carbone. De préférence, l'alcool gras comprend de 10 à 24 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone, comme notamment l'alcool laurique, isostéarylique, oléique, le 2-butyloctanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool 2-hexyldécylque, l'alcool isocétylique, l'octyldodécanol et leurs mélanges ;
- [0214] - les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, en particulier dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variant de C4 à C36, et notamment de C8 à C36, de préférence de C18 à C36, ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées. A titre d'exemples, on peut notamment citer les triglycérides heptanoïques ou octanoïques, les triglycérides d'acides caprylique/caprique ; les **huiles végétales** comme les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de

jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de courge, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; la fraction liquide du beurre de karité, et la fraction liquide du beurre de cacao ; ainsi que leurs mélanges ;

- [0215] - les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule RCOOR' dans laquelle RCOO représente un reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, les esters hydrocarbonés aliphatiques d'alkylène glycol, en particulier l'éthylène glycol ou propylène glycol ; le nombre total d'atomes de carbone étant avantageusement d'au moins 10. A titre d'exemple de tels esters, on peut citer l'isoamyl laurate, l'octanoate de cétostéaryle le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate ou l'isostéarate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le stéarate d'octyle, l'heptanoate d'isostéaryle, le coco caprylate/caprate, les octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol, l'octanoate de cétyle, l'octanoate de tridécyle, le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le benzoate d'alkyle, le diheptanoate de polyéthylène glycol, le diéthyl 2-d'hexanoate de propylèneglycol et leurs mélanges, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque comme le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, le néopentanoate d'octyl-2-docécyle, les esters de l'acide isononanoïque comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, l'isononanoate d'octyle, l'érucate d'oléyle; l'isopropyl sarcosinate de lauroyle, le sébaçate de diisopropyle, isocétyl stéarate, isodécyl néopentanoate, l'isostéaryl béhénate, le myristyl myristate ;
- [0216] - les esters hydroxylés tels que le triisostéarate de polyglycérol-2 ;
- [0217] - les esters aromatiques tels que le tridécyl trimellitate, le benzoate d'alcools en C12-C15, le 2-phényl éthyl ester de l'acide benzoïque, le butyl octyl salicylate ;
- [0218] - les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70 comme le tétrapélarionate de pentaérythrityle ;
- [0219] - les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C24-C28 tels que le citrate de triisoarachidyle, le tétraisononanoate de pentaérythrityle, le triisostéarate de glycéryle, le tri décyl-2 tétradécanoate de glycéryle, le tétraisostéarate de pentaérythrityle, le tétraisostéarate de polyglycéryle-2 ou encore le tétradécyl-2 tétradécanoate de pentaérythrityle ;
- [0220] - les polyesters obtenus par condensation de dimère et/ou trimère d'acide gras insaturé et de diol tels que ceux de nom INCI dilinoleic acid / butanediol copolymer, dilinoleic acid / propanediol copolymer ; les polyesters obtenus par condensation de dimère d'acide gras et de dimer diol comme le dimer dilinoleyl dimer dilinoleate ;
- [0221] - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone comme le dicaprylyl

ether ;

- [0222] - les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate ;
- [0223] - les copolymères de la vinylpyrrolidone tels que le copolymère vinylpyrrolidone/1-hexadecene (nom INCI) ;
- [0224] - leurs mélanges.
- [0225] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles non volatiles sont choisies parmi les huiles siliconées non volatiles, les huiles hydrocarbonées non volatiles, les huiles hydrocarbonées polaires telles que définies précédemment, et leurs mélanges de préférence choisies parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles, les huiles hydrocarbonées polaires telles que définies précédemment et leurs mélanges.
- [0226] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles comprennent ou consistent en au moins une huile non volatile choisie parmi les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule RCOOR' dans laquelle RCOO représente un reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, les esters hydrocarbonés aliphatiques d'alkylène glycol, en particulier l'éthylène glycol ou propylène glycol tels que définis précédemment, plus préférentiellement choisies parmi l'isoamyl laurate, le myristate d'isopropyle, le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, l'isononanoate d'isononyle, le coco caprylate caprate et leurs mélanges et encore mieux désignent l'isononanoate d'isononyle.;
- [0227] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles comprennent ou consistent en au moins une huile non volatile choisie parmi les alcools gras, saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés, en C10-C26, de préférence les monoalcools, de préférence ramifiés lorsqu'ils comprennent au moins 16 atomes de carbone tels que décrits précédemment, en particulier choisis parmi l'alcool oléique, l'alcool 2-hexyldécylique, l'alcool isocétylique, l'octyldodécanol tel que la référence EUTANOL G commercialisée par BASF et leurs mélanges.
- [0228] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles comprennent ou consistent en au moins une huile non volatile choisie parmi les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, en particulier dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variant de C4 à C36, et notamment de C18 C8 à C36, ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées telles que décrites précédemment, de préférence choisies parmi les triglycérides heptanoïques ou octanoïques, les triglycérides d'acides caprylique/caprique et leurs mélanges et en plus préférentiellement les triglycérides d'acides caprylique/caprique tels que la référence PALMESTER 3585 commercialisée par KKK OLEO.
- [0229] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles com-

prennent ou consistent en au moins une huile non volatile choisie parmi les huiles non volatiles hydrocarbonées apolaires telles que décrites précédemment de préférence choisies parmi les mélanges d'hydrocarbures linéaires, saturés, plus particulièrement en C15-C28, les polybutènes, hydrogénés ou non, et leurs mélanges.

[0230] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles comprennent ou consistent en au moins une huile non volatile choisie parmi les huiles non volatiles hydrocarbonées apolaires choisies parmi les mélanges dont les noms INCI sont par exemple les suivants : C15-19 Alkane, C18-C21 Alkane, C21-C28 Alkane, comme par exemple les produits Gemseal 40, Gemseal 60, Gemseal 120 commercialisés par Total, Emogreen L19 commercialisé par SEPPIC, Emogreen L15 commercialisé par SEPPIC, les produits de nom INCI HYDROGENATED POLYISOBUTENE, et leurs mélanges.

[0231] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles c) comprennent ou consistent en au moins une huile non volatile choisie parmi l'isoamyl laurate, le myristate d'isopropyle, le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, l'isononanoate d'isononyle, l'alcool oléique, l'alcool 2-hexyldécylique, l'alcool isocétylique, l'octyldodécanol, les triglycérides d'acides caprylique/caprique, les mélanges dont les noms INCI sont par exemple les suivants : C15-19 Alkane, C18-C21 Alkane, C21-C28 Alkane, comme par exemple les produits Gemseal 40, Gemseal, les produits de nom INCI HYDROGENATED POLYISOBUTENE, et leurs mélanges, plus particulièrement choisis parmi produits de nom INCI HYDROGENATED POLYISOBUTENE, les mélanges de nom INCI C15-19 Alkane comme Emogreen L15 commercialisé par SEPPIC, l'isononanoate d'isononyle.

[0232] Selon un mode de réalisation, la ou les huiles hydrocarbonées non volatiles consistent en une ou plusieurs huiles hydrocarbonées non volatiles polaires ou apolaires telles que définies précédemment.

[0233] Selon un mode de réalisation la ou les huiles non volatiles comprennent au moins une huile siliconée telle que définie ci-dessus, de préférence choisie parmi les diméthicones, telles que le grade BELSIL DM 5 PLUS DIMETHICONE commercialisé par Wacker, la référence DOWSIL SH 200 C FLUID 10 CST commercialisée par DOW CHEMILCAL ou la référence XIAMETER PMX-200 SILICONE FLUID 1000 CST commercialisée par DOW CHEMICAL, ou les PHENYL TRIMETHICONE telles que la référence DOWSIL SH 556 FLUID commercialisée par DOW CHEMICAL.

[0234] De préférence lorsque la ou les huiles non volatiles sont un mélange d'au moins une huile hydrocarbonée non volatile de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles apolaires et les huiles hydrocarbonées non volatiles polaires avec au moins une huile siliconée volatile, la quantité d'huile siliconée est inférieure à

30%, de préférence inférieure à 20%, de préférence inférieure à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

- [0235] Selon une forme particulière de l'invention, la ou les huiles non volatiles éventuelles sont présentes dans la composition à raison de 0,1% à 50%, de préférence de 0,2% à 40%, de préférence de 0,5% à 35%, de préférence de 1 à 30%, plus préférentiellement entre 2 et 20%, en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0236] Par rapport pondéral noté R, on entend le rapport de la somme des masses d'huile(s) volatile(s) (HV) sur la somme des masses d'huile(s) non volatile(s) HNV), défini par :
- [0237] $R = [\text{Somme des masses d'HV}] / [\text{Somme des masses d'HNV}]$.
- [0238] De préférence, R est tel $0 < R \leq 10\,000$, plus particulièrement $0,01 < R \leq 1000$; plus particulièrement $0,05 < R \leq 500$; de préférence $0,1 < R \leq 100$, voire $0,5 < R \leq 50$.
- [0239] L'ajout des huiles non volatiles a tendance à diminuer la tenue du film à l'usure, donc il est préférable de les utiliser plutôt en faible teneur comparativement à celle des huiles volatiles pour garder l'optimum de tenue tout en ayant une sensation de peau confortable (sensations douces, hydratantes, non collantes après l'application d'une composition).

Alcools volatils

- [0240] La composition selon l'invention comprend au moins un alcool volatil.
- [0241] Par « alcool », on entend tout composé chimique comportant dans sa structure au moins une fonction hydroxyle.
- [0242] Par « substance volatile », on entend toute substance susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Ladite substance volatile est liquide à température ambiante, présente notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, en particulier ayant une pression de vapeur allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10⁻³ à 300 mm de Hg), et de préférence allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg),
- [0243] Par « alcool volatil », on entend tout composé ayant au moins un groupe hydroxyle et où plus de 95% en poids du composé est susceptible de s'évaporer en moins d'une heure à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mmHg) au contact d'une matière kératinique comme la peau ou les cheveux, notamment susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Ladite substance volatile est liquide à température ambiante, et présente de préférence une pression de vapeur supérieure ou égale à 2,66 Pa, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique, de préférence comprise dans la gamme de 2,66 Pa à 40 000 Pa, de préférence de 2,66 Pa à 13 000 Pa, et de préférence de 2,66 Pa à 8000 Pa.
- [0244] La pression de vapeur peut être mesurée selon la méthode statique ou par la méthode

d'effusion par thermogravimétrie isothermique, selon la pression de vapeur de l'huile (norme OCDE 104).

- [0245] Le ou les alcools volatils conformes à la présente invention sont choisis de préférence parmi les monoalcools inférieurs en C1-C5, peuvent être choisis parmi le méthanol, l'éthanol, propanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'isobutanol, le t-butanol ; de préférence choisis parmi les alcools en C1-C4, de préférence choisis parmi : l'éthanol, l'isopropanol, le tertio-butanol, le n-butanol, et leurs mélanges, et plus particulièrement l'éthanol.
- [0246] Leur viscosité à 20°C, mesurée avec un appareil HAAKE Rheostress 600 avec un rotor de 60 mm de diamètre, un angle de 2° à une vitesse de cisaillement de 200 s⁻¹ est de préférence de 0,3 à 3 mPa.s.
- [0247] Avantageusement, le ou les alcools volatils sont présents selon des teneurs comprises dans la gamme de 1 à 70% et plus préférentiellement de 5 à 50%, et plus particulièrement de 5 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition. Un avantage de la composition de l'invention est de pouvoir limiter le taux alcool(s) volatil(s) souvent cause d'inconforts (dessèchement, picotements) sans perdre en pouvoir solubilisant.
- [0248] De préférence, le rapport pondéral de la quantité d'alcool(s) volatil(s) sur la quantité de résine(s) naturelle(s) est compris dans la gamme de 0,5 à 50, de préférence 1 à 30 ; de préférence de 1,2 à 20 ; de préférence de 1,5 à 15.
- [0249] De préférence, le rapport pondéral de la quantité d'huile(s) volatile(s) sur la quantité d'alcool(s) volatil(s) est compris dans la gamme de préférence de 0,01 à 100, de préférence de 0,1 à 10 ; de préférence de 0,5 à 5 ; de préférence de 1 à 4.
- [0250] Avantageusement, dans la composition selon l'invention, la teneur en poids d'huile(s) volatile(s) est supérieure à la teneur en poids d'alcool(s) volatil(s), elle-même supérieure à la teneur en poids de résine(s) naturelle(s), sur le poids total de la composition (huile > alcool > résine).
- [0251] Ainsi, dans la composition selon l'invention, les sommes (S) des teneurs en poids respectives d'huile(s) volatile(s), d'alcool(s) volatil(s) et de résine(s) naturelle(s), suivent de préférence la règle :
- [0252] $S(\text{huile(s) volatile(s)}) > S(\text{alcool(s) volatil(s)}) > S(\text{résine(s) naturelle(s)})$. Les propriétés non souhaitées desdits alcools volatils sont contrebalancées par une teneur en huile volatile judicieusement choisie, tout en assurant une teneur suffisante en alcool(s) volatil(s) pour permettre la solubilisation de la résine naturelle.

Argiles

- [0253] La composition selon l'invention comprend au moins une argile hydrophile ou lipophile, de préférence lipophile.
- [0254] Les argiles sont des silicates contenant un cation pouvant être choisi parmi les cations

de calcium, de magnésium, d'aluminium, de sodium, de potassium, de lithium, et leurs mélanges.

- [0255] A titre d'exemples d'argiles, on peut notamment citer celles de la famille : smectite, vermiculite, de stévensite, chlorite. Ces argiles peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. De préférence, on utilise les argiles qui sont cosmétiquement compatibles et acceptables avec les matières kératiniques.
- [0256] Ces argiles sont rendues lipophiles par un traitement chimique.
- [0257] Les argiles modifiées, comprennent au moins une argile choisie parmi : la montmorillonite, la bentonite, l'hectorite, l'attapulgit, la sépiolite, et leurs mélanges. L'argile est de préférence une bentonite ou une hectorite, de préférence une hectorite.
- [0258] Ces argiles sont modifiées avec un composé chimique choisi parmi les amines quaternaires, les amines tertiaires, les acétates aminés, les imidazolines, les savons aminés, les sulfates gras, les alkyl aryl sulfonates, les oxides amines, et leurs mélanges.
- [0259] La ou les argile(s) utilisées dans la présente invention est(sont) avantageusement choisie(s) parmi : les argiles d'origine naturelle ou synthétique, telles que smectite, montmorillonite, bentonite, hectorite, attapulgit, sépiolite, vermiculite, goethite, hydroxyapatite, laponite, l'hydrotalcite et leurs mélanges, de préférence bentonite et/ou hectorite
- [0260] Les argiles sont des silicates renfermant généralement un cation choisi parmi les cations de métaux alcalins de lithium, sodium ou de potassium ; de métaux alcalino terreux tels que de calcium, de magnésium et de métaux tels que d'aluminium et leurs mélanges.
- [0261] Parmi les argiles selon l'invention on peut citer :
- [0262] - Les argiles I) Amorphes du groupe des Allophanes [12172-71-3] constituées notamment de Silice, d'alumine et sont généralement associées à l'halloysite.
- [0263] - Les argiles II) Crystalline A) à 2 couches composées d'une couche de silice tétraédrique et d'une couche d'alumine octaédrique :
- [0264] 1) à même dimension du groupe du kaolin[1332-58-7], on peut citer les groupes suivant :
- [0265] o la kaolinite [1318-74-7], de formule $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$;
- [0266] o la dickite [1318-45-2],
- [0267] o la nacrite [12279-65-1], et
- [0268] o la halloysite [12244-16-5] et ses minéraux, déshydratée, de formule chimique identique à la kaolinite ;
- [0269] le minéral kaolin est issu de silicates d'aluminium hydratés constitués notamment d'aluminium, et de silicium tels que $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$; la Kaolinite est formée de couche simple de silice tétraédrique associée à une couche simple d'alumine octaédriques. Elle est généralement de formule $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

- [0270] 2) les élongates tels que l'halloysite [12244-16-5] de formule identique à la kaolinite ;
- [0271] - Les argiles III) à 3 couches composées de deux couches de silice tétraédriques et une couche à octaèdre ou tri octaèdre central :
- [0272] 1) à réseau expansé qui comprend les Smectites [12199-37-0] issues notamment de la bentonite :
- [0273] a) à même dimension : i) la montmorillonite [1318-93-0] incluant les métaux alcalins ou alcalino-terreux tels que le sodium et/ou de calcium, particulièrement ceux de formule $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_5/3\text{Mg}_{1/3}\text{Na}_{1/3}(\text{OH})_2$, connue sous l'appellation de terre de Sommières ; ii) la sauconite [12424-32-7] qui correspond à la smectite dans lequel le zinc a remplacé quelques atomes d'aluminium, et iii) la vermiculite [1318-00-9] ;
- [0274] b) Elongate tel que la nontronite [12174-06-0], la saponite [1319-41-1], l'hectorite [12173-47-6] ;
- [0275] 2) à réseau non expansé tel que le groupe des Illites [12173-60-3] qui comprennent notamment de l'eau et des silicates d'aluminium et de potassium de formule $(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}$ ou $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$;
- [0276] - Les argiles IV) à mélange de couches régulières appartenant au groupe des Chlorites
- [0277] - Les argiles de type V) a enchainement structurel de silice sous forme tétraédrique reliée à des groupes octaédriques d'atome d'oxygène et de groupes hydroxy contenant également de l'aluminium et du magnésium tels que la palygorskite [12174-11-7] ou l'attapulgitite [1337-76-4] qui ont généralement une structure de type $(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. On peut également citer la sépiolite [15501-74-3] qui fait partie des argiles de type V).
- [0278] - Les argiles de type VI obtenues synthétiquement, la Laponite de formule :
- [0279] $\text{Na}_{+0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_5,5\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot 0,7$ qui est une famille de smectite synthétique, ou l'hydrotalcite synthétique ou non, de type $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$,
- [0280] A titre d'exemples d'argiles utilisables selon la présente invention, on peut citer la famille des smectites telles que la montmorillonite, l'hectorite, la bentonite, la beidellite, la saponite ; la famille des vermiculites, de la stévensite, les chlorites ; et leurs mélanges.
- [0281] Comme argile utilisable selon l'invention, on peut citer les hectorites synthétiques (appelées aussi laponites) comme les produits vendus par la société Laporte sous le nom Laponite XLG, Laponite RD, Laponite RDS (ces produits sont des silicates de sodium et de magnésium et en particulier des silicates de sodium, de lithium et de magnésium) ; les bentonites comme le produit vendu sous la dénomination Bentone HC par la société RHEOX ; les silicates de magnésium et d'aluminium notamment hydratés comme le produit vendu par la société Vanderbilt Company sous le nom

Veegum ultra, ou encore les silicates de calcium et notamment celui sous forme synthétique vendu par la société sous le nom de Micro-cel C.

[0282] La ou les argiles sont de préférence choisies parmi les smectites telles que la montmorillonite, la bentonite, l'hectorite, l'attapulgit, la sépiolite, vermiculite, Goethite, hydroxyapatite, laponite, l'hydrotalcite et leurs mélanges. Plus particulièrement, l'argile est une bentonite ou une hectorite.

[0283] Par argile selon l'invention sont également entendus :

[0284] - les mélanges d'argiles notamment celles naturelles également appelées mélanges couche à couche tels que les mélanges Illite-smectite, illite-chlorite, smectite-chlorite, vermiculite-illite, et smectite-kaolinite;

[0285] - les argiles modifiées sont des argiles qui ont connu des modifications chimiques et qui ne se trouvent pas à l'état naturel sous cette forme. Ces modifications peuvent être obtenues par des procédés physiques (température), chimique (addition d'un contre ion neutralisant comme des acides ou des bases minérales ou organiques, par échange d'ions, par addition d'un surfactant anionique ou cationique polymérisable ou pas ou encore un polymère naturel ou synthétique.

[0286] Les argiles selon l'invention sont de préférence modifiées avec un composé chimique choisi parmi les amines quaternaires, notamment les sels de di(C1-C4)alkyl(C10-C30)alkylbenzylammonium, les amines tertiaires, les acétates aminés, les imidazolines, les savons aminés, les sulfates gras, les alkyl aryl sulfonates, les oxides amines, et leurs mélanges ; de préférence modifiées par les amines quaternaires notamment modifiées par les sels de di(C1-C4)alkyl(C10-C30)alkylbenzylammonium, tel que les halogénures de stéaralkonium ou de distéaralkonium.

[0287] On peut particulièrement citer comme argiles modifiées les bentones telles que l'hectorite stéaralkonium, la bentonite stéaralkonium, de préférence la bentonite stéaralkonium.

[0288] Le pH du kaolin non traité est compris entre 4,5 et 6,5 mais peut être augmenté par des sels solubles. Préférentiellement le pH est compris entre 7,4 et 9. Les argiles peuvent être choisies parmi i) les montmorillonites commerciales telles que MK10, MKSF, ii) les montmorillonites basifiées telles que K10 ou KSF notées OH-, iii) les montmorillonites acidifiées telles que celles K10 ou KSF notées H+, iv) l'hydrotalcite, v) la Goethite vi) les Goethites alcalinisées, notées OH-, vii) les Goethites traitées à l'acide, notées H+, viii) la Bentonite, ix) la Bentonite traitée par un agent alcalin, noté OH-, x) la Bentonite traitée par un agent acide, noté H+.

[0289] Les argiles dites acidifiées (dénommées H+) peuvent être prétraitées en milieu acide.

[0290] Le procédé pour réaliser l'acidification de l'argile (dénommée H+) typiquement consiste à mélanger un poids d'argile pour 10 volumes d'une solution aqueuse acide

(par exemple l'acide chlorhydrique à 1N). Ledit mélange est généralement fait sous agitation à température ambiante à 25 °C pendant plusieurs heures (2 heures). L'argile est ensuite laissée à décanter puis lavée. Le lavage est stoppé quand le pH est >3

- [0291] Les argiles dites basifiées (dénommée OH-) peuvent l'être par prétraitées en milieu alcalin : Le procédé pour réaliser l'acidification de l'argile consiste typiquement à mélanger un poids d'argile pour 10 volumes d'une solution aqueuse acide (par exemple la soude). Ledit mélange est généralement fait sous agitation à température ambiante à 25 °C pendant plusieurs heures (2 heures). L'argile est ensuite laissée à décanter puis lavée. Le lavage est stoppé quand le pH est < 8. Les argiles sont préférentiellement de granulométrie < 10 µm et plus particulièrement < à 2 µm.
- [0292] On peut ainsi mentionner les hectorites modifiées par une amine quaternaire, plus précisément par un halogénure, comme un chlorure, d'ammonium d'acide gras en C₁₀ à C₂₂, comprenant ou non un groupement aromatique ; comme l'hectorite modifiée par un halogénure, de préférence un chlorure, de di-stéaryl di-méthyl ammonium (nom CTFA : Disteardimonium hectorite), telle que, par exemple, celles commercialisées sous la dénomination de Bentone 38V®, Bentone 38V CG, Bentone EW CE, par la société ELEMENTIS ; les stearalkonium Hectorites comme notamment le produit Bentone 27 V.
- [0293] On peut également citer les quaternium-18 bentonites telles que celles vendues, entre autres, sous les dénominations Bentone 34 commercialisé par la société Elementis, Claytone 40, Tixogel VP par la société United catalyst par la société Southern Clay ; les stéaralkonium bentonites telles que celles vendues sous les dénominations Tixogel LG par la société United Catalyst, Claytone AF, Claytone APA par la société Southern Clay ; les quaternium-18/benzalkonium bentonite telles que celles vendues sous la dénomination Claytone HT par la société Southern Clay.
- [0294] Selon un mode de réalisation préféré, l'argile est choisie parmi les argiles modifiées organophiles, en particulier les hectorites modifiées rendues organophiles, en particulier par les halogénures, notamment chlorures, de stéarate de benzyldiméthyl ammonium, ou de distéaryl diméthyl ammonium.
- [0295] De préférence, la ou les argile(s) est(sont) choisie(s) parmi les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium en C₁₀ à C₂₂, de préférence l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium.
- [0296] L'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium, est par exemple celle commercialisée sous la dénomination de Bentone 38V®, Bentone 38V CG, par la société Elementis ou le gel de bentone dans l'isododécane commercialisé sous la dénomination Bentone Gel ISD V® (Isododécane 87 %/Disteardimonium Hectorite 10%/Propylène carbonate 3%) par la société Elementis.
- [0297] La quantité totale d'argile(s) (de préférence modifiée(s)) présente(s) dans la com-

position selon l'invention, est comprise dans la gamme de 0,05% à 20% en poids, plus préférentiellement de 0,1% à 15% en poids, de manière encore plus préférée de 0,2 à 12 % en poids, et selon un mode particulièrement préféré de 0,5% à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

- [0298] De préférence, le rapport pondéral entre la quantité totale de résine(s) et la quantité totale de la ou des argile(s) présentes dans la composition, va de 0,05 à 200, plus préférentiellement de 0,1 à 100, plus préférentiellement de 0,2 à 50, voire mieux de 0,5 à 40, de préférence de 0,5 à 20, de préférence de 1 à 10.

Autres composants éventuels de la phase huileuse

La ou les cires

- [0299] Selon un mode de réalisation particulier la composition de l'invention comprend une ou plusieurs cires.
- [0300] Par « cire » on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 200 °C et notamment jusqu'à 120 °C.
- [0301] En particulier, la ou 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.
- [0302] La composition selon l'invention comprend de préférence une teneur en cire(s) allant de 0,5 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier de 1% à 20 %, plus particulièrement de 2% à 15 %.
- [0303] Selon une forme particulière de l'invention, la composition de l'invention est solide en particulier anhydre. Elle peut alors se trouver sous forme de stick.

Le ou les composés pâteux

- [0304] Selon un mode de réalisation particulier la composition de l'invention comprend un ou plusieurs composés pâteux.
- [0305] Par « composé 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.
- [0306] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition selon l'invention comprend une ou plusieurs huiles volatiles, une ou plusieurs huiles non volatiles, éventuellement de l'eau et éventuellement un ou plusieurs solvants organiques différents des huiles a) et alcools b) définis selon l'invention.
- [0307] Avantagusement, la teneur totale en phase huileuse est comprise dans la gamme de 5 à 100%, de préférence de 10 à 98% en poids, de préférence de 20 à 95 % en poids, de préférence de 30 à 60% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0308] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition comprend au moins une

phase huileuse continue de composition définie ci-dessus.

[0309] Selon un premier mode de réalisation, la composition de l'invention se présente sous forme de composition huileuse, notamment anhydre, telle qu'une dispersion huileuse ou une solution huileuse.

[0310] Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, la composition présente en outre une phase aqueuse.

[0311] Avantagusement, la teneur totale en phase huileuse est comprise dans la gamme de 5 à 100%, de préférence de 10 à 98% en poids, de préférence de 20 à 90 % en poids, de préférence de 30 à 80% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Phase aqueuse

[0312] La phase aqueuse comprend de l'eau et éventuellement des ingrédients solubles ou miscibles dans l'eau comme les solvants hydrosolubles.

[0313] Une eau convenant à l'invention peut être une eau florale telle que l'eau de bleuet et/ou une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS ou l'eau de LA ROCHE POSAY et/ou une eau thermale.

[0314] Par solvant hydrosoluble, on désigne dans la présente invention un composé liquide à température ambiante et miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50% en poids à 25 °C et pression atmosphérique).

[0315] Les solvants hydrosolubles utilisables dans la composition de l'invention peuvent en outre être volatils.

[0316] Parmi les solvants hydrosolubles pouvant être utilisés dans la composition conforme à l'invention, on peut citer notamment les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol et l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le propanediol, le pentylène glycol, la glycérine et le dipropylène glycol, les cétones en C₃-C₄ et les aldéhydes en C₂-C₄.

[0317] La phase aqueuse est présente, de préférence, dans une concentration de 2 à 95% en poids, de préférence de 10 à 90% en poids, de préférence comprise dans la gamme de 20 à 80% en poids, plus particulièrement de 30 à 60% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

Tensioactifs

[0318] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition comprend en outre un ou plusieurs tensioactif(s) de préférence non ionique(s), ionique(s) ou leurs mélanges.

[0319] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la composition ne comprend pas de tensioactif.

[0320] Par « tensioactif » on entend un composé qui modifie la tension superficielle entre

deux surfaces. Le ou les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, qui présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) qui est apolaire, l'autre hydrophile (miscible ou soluble dans l'eau) est polaire. La partie lipophile est généralement une chaîne grasse, et l'autre partie miscible à l'eau est polaire, et/ou protique.

- [0321] Par « ionique » on entend anionique, cationique, amphotère, ou zwitterionique.
- [0322] Par « *chaîne grasse* », on entend une chaîne hydrocarbonée comprenant plus de 6 atomes, de préférence entre 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée, saturée ou non.
- [0323] Les tensioactifs émulsionnants sont caractérisés par la valeur de leur HLB (Hydrophilic Lipophilic balance ou balance hydrophile-lipophile), la HLB étant le rapport entre la partie hydrophile et la partie lipophile dans la molécule. Le terme HLB est bien connu de l'homme du métier et est décrit par exemple dans The HLB system. A time-saving guide to Emulsifier Selection (published by ICI Americas Inc; 1984). Pour les tensioactifs émulsionnants, la HLB va généralement de 3 à 8 pour la préparation des émulsions E/H. La HLB du ou des tensioactifs utilisés selon l'invention peut être déterminée par la méthode de GRIFFIN ou la méthode de DAVIES.
- [0324] Selon un premier mode de réalisation particulier, la composition de l'invention contient au moins un tensioactif non-ionique, siliconé ou non siliconé.
- [0325] Parmi les tensioactifs non ioniques selon l'invention on peut citer, seuls ou mélanges, les alcools gras, les alpha-diols, les alkylphénols ces 3 types composés étant polyéthoxylés, polypropoxylés et/ou polyglycérolés, et ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 22 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkylglucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes de (C₁₀-C₁₄)alkylamines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine.
- [0326] Le ou les tensioactif(s) représente(nt) au total particulièrement de 0,01 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition de préférence de 0,5 % à 15 % en poids et encore plus préférentiellement de 1 % à 10 % en poids, mieux entre 1 % et 5 % en poids de la composition.

Pigments

- [0327] Selon un mode particulier de l'invention, la composition comprend en plus au moins un pigment.
- [0328] On entend par pigments, des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans un milieu aqueux, destinées à colorer et/ou opacifier la composition et/ou le dépôt résultant. Ces pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques.
- [0329] De préférence, la composition comprend au moins 2% de pigments, de préférence au moins 5% en poids de pigment(s), plus préférentiellement de 5 à 40 % en poids de pigment(s), en particulier de 10 à 30 % en poids et de préférence de 9 à 20 % en poids de pigment(s), par rapport au poids total de ladite composition.
- [0330] Selon un mode de réalisation particulier, les pigments utilisés selon l'invention sont choisis parmi les pigments minéraux.
- [0331] Par pigment minéral, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, le dioxyde de titane, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium et la poudre de cuivre. Les pigments minéraux suivants peuvent aussi être utilisés : Ta_2O_5 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO , ZrO_2 en mélange avec TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , CeO_2 , ZnS .
- [0332] La taille du pigment utile dans le cadre de la présente invention est en général supérieure à 100 nm et peut aller jusqu'à 10 μm , de préférence de 200 nm à 5 μm , et plus préférentiellement de 300 nm à 1 μm .
- [0333] Selon une forme particulière de l'invention, les pigments présentent une taille caractérisée par un $D[50]$ supérieur à 100 nm et pouvant aller jusqu'à 10 μm , de préférence de 200 nm à 5 μm , et plus préférentiellement de 300 nm à 1 μm .
- [0334] Les tailles sont mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type Master Sizer 3000® de chez Malvern, permettant d'appréhender la répartition granulométrique de l'ensemble des particules sur une large gamme pouvant aller de 0,01 μm à 1000 μm . Les données sont traitées sur la base de la théorie classique de diffusion de Mie. Cette théorie est la plus adaptée pour des distributions de taille allant du submicronique au multi-micronique, elle permet de déterminer un diamètre effectif de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., *Light Scattering by Small Particles*, Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.
- [0335] $D[50]$ représente la taille maximale que présente 50 % en volume les particules
- [0336] Dans le cadre de la présente invention, les pigments minéraux sont plus particulièrement l'oxyde de fer et/ou le dioxyde de titane. A titre d'exemple, on peut citer plus

particulièrement les dioxydes de titane et oxydes de fer, enrobés de stéaroyl glutamate d'aluminium, par exemple commercialisé sous la référence NAI® par la société MIYOSHI KASEI.

- [0337] Comme pigments minéraux utilisables dans l'invention, on peut également citer les nacres.
- [0338] Par nacres, il faut comprendre des particules colorées de toute forme, irisées ou non, notamment, produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées et qui présentent un effet de couleur par interférence optique.
- [0339] Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés, tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica titane recouvert avec de l'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique, 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.
- [0340] On peut également citer, à titre d'exemple de nacres, le mica naturel recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth.
- [0341] Parmi les nacres disponibles sur le marché, on peut citer les nacres TIMICA®, FLAMENCO® et DUOCHROME® (sur base de mica) commercialisées par la société ENGELHARD, les nacres TIMIRON® commercialisées par la société MERCK, les nacres sur base de mica PRESTIGE® commercialisées par la société ECKART et les nacres sur base de mica synthétique SUNSHINE® commercialisées par la société SUN CHEMICAL.
- [0342] Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.
- [0343] A titre illustratif des nacres pouvant être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut, notamment, 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.

- [0344] Parmi les pigments utilisables selon l'invention, on peut également citer ceux à effet optique différent d'un simple effet de teinte conventionnel, c'est-à-dire unifié et stabilisé tel que produit par les matières colorantes classiques, comme, par exemple, les pigments monochromatiques. Au sens de l'invention, stabilisé signifie dénué d'effet de variabilité de la couleur avec l'angle d'observation ou encore en réponse à un changement de température.
- [0345] Par exemple, ce matériau peut être choisi parmi les particules à reflet métallique, les agents de coloration goniochromatiques, les pigments diffractants, les agents thermochromes, les agents azurants optiques, ainsi que les fibres, notamment, interférentielles. Bien entendu, ces différents matériaux peuvent être associés de manière à procurer la manifestation simultanée de deux effets, voire d'un nouvel effet conforme à l'invention.
- [0346] Les particules à reflet métallique utilisables dans l'invention sont en particulier choisies parmi :
- [0347] - les particules d'au moins un métal et/ou d'au moins un dérivé métallique,
- [0348] - les particules comportant un substrat organique ou minéral, monomatériau ou multi-matériaux, recouvert au moins partiellement par au moins une couche à reflet métallique comprenant au moins un métal et/ou au moins un dérivé métallique, et
- [0349] - les mélanges desdites particules.
- [0350] Parmi les métaux pouvant être présents dans lesdites particules, on peut citer par exemple Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr, Mo, Ti, Zr, Pt, V, Rb, W, Zn, Ge, Te, Se et leurs mélanges ou alliages. Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo, Cr, et leurs mélanges ou

alliages (par exemple, les bronzes et les laitons) sont des métaux préférés.

- [0351] Par dérivés métalliques, on désigne des composés dérivés de métaux, notamment, des oxydes, des fluorures, des chlorures et des sulfures
- [0352] A titre illustratif de ces particules, on peut citer des particules d'aluminium, telles que celles commercialisées sous les dénominations STARBRITE 1200 EAC® par la société SIBERLINE et METALURE® par la société ECKART.
- [0353] On peut également citer les poudres métalliques de cuivre ou des mélanges d'alliages, telles les références 2844 commercialisées par la société RADIUM BRONZE, les pigments métalliques, comme l'aluminium ou le bronze, tels que ceux commercialisés sous les dénominations ROTOSAFE 700® de la société ECKART, les particules d'aluminium enrobé de silice commercialisées sous la dénomination VISIONAIRE BRIGHT SILVER® de la société ECKART et les particules d'alliage métallique, comme des poudres de bronze (alliage cuivre et zinc) enrobé de silice commercialisées sous la dénomination de Visionaire Bright Natural Gold® de la société Eckart.
- [0354] Il peut encore s'agir de particules comportant un substrat de verre comme celles commercialisées par la société NIPPON SHEET GLASS sous les dénominations MICROGLASS METASHINE®.
- [0355] L'agent de coloration goniochromatique peut être choisi, par exemple, parmi les structures multicouches interférentielles et les agents de coloration à cristaux liquides.
- [0356] Des exemples de structures multicouche interférentielles symétriques utilisables dans des compositions réalisées conformément à l'invention sont, par exemple, les structures suivantes : $\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Al}$, des pigments ayant cette structure étant commercialisés par la société DUPONT DE NEMOURS ; $\text{Cr}/\text{MgF}_2/\text{Al}/\text{MgF}_2/\text{Cr}$, des pigments ayant cette structure étant commercialisés sous la dénomination CHROMAFLAIR® par la société FLEX ; $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, des pigments ayant ces structures étant commercialisés sous la dénomination SICOPEARL® par la société BASF ; $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{mica-oxyde}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{mica-oxyde}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; $\text{SnO}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{SnO}/\text{mica}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{mica}/\text{SnO}$, des pigments ayant ces structures étant commercialisés sous la dénomination XIRONA® par la société MERCK (Darmstadt). A titre d'exemple, ces pigments peuvent être les pigments de structure silice/oxyde de titane/oxyde d'étain commercialisés sous le nom XIRONA MAGIC® par la société MERCK, les pigments de structure silice/oxyde de fer brun commercialisés sous le nom XIRONA INDIAN SUMMER® par la société MERCK et les pigments de structure silice/oxyde de titane/mica/oxyde d'étain commercialisés sous le nom XIRONA CARRIBEAN BLUE® par la société MERCK. On peut encore citer les pigments INFINITE COLORS de la société SHISEIDO. Selon

l'épaisseur et la nature des différentes couches, on obtient différents effets. Ainsi, avec la structure $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ on passe du doré-vert au gris-rouge pour des couches de SiO_2 de 320 à 350 nm ; du rouge au doré pour des couches de SiO_2 de 380 à 400 nm ; du violet au vert pour des couches de SiO_2 de 410 à 420 nm ; du cuivre au rouge pour des couches de SiO_2 de 430 à 440 nm.

[0357] On peut citer, à titre d'exemple de pigments à structure multicouche polymérique, ceux commercialisés par la société 3M sous la dénomination COLOR GLITTER®.

[0358] Comme particules goniochromatiques à cristaux liquides, on peut utiliser, par exemple, celles vendues par la société CHENIX, ainsi que celle commercialisées sous la dénomination HELICONE® HC par la société WACKER.

Pigments enrobés hydrophobes

[0359] Selon un mode particulier de l'invention, les compositions selon l'invention comprennent au moins un pigment enrobé par au moins un composé lipophile ou hydrophobe et notamment tels que détaillés ci-après.

[0360] Ce type de pigment est particulièrement avantageux dans la mesure où il peut être considéré en quantité importante conjointement avec une quantité importante d'eau. Qui plus est, dans la mesure où ils sont traités par un composé hydrophobe, ils manifestent une affinité prépondérante pour la phase gélifiée huileuse qui peut alors les véhiculer.

[0361] Bien entendu, les compositions selon l'invention peuvent parallèlement contenir des pigments non enrobés.

[0362] L'enrobage peut aussi comprendre au moins un composé additionnel non lipophile.

[0363] Au sens de l'invention, l'enrobage d'un pigment selon l'invention désigne de manière générale le traitement en surface total ou partiel du pigment par un agent de surface, absorbé, adsorbé ou greffé sur ledit pigment.

[0364] Les pigments traités en surface peuvent être préparés selon des techniques de traitement de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique ou mécanique bien connues de l'homme de l'art. On peut également utiliser des produits commerciaux.

[0365] L'agent de surface peut être absorbé, adsorbé ou greffé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique et création d'une liaison covalente.

[0366] Selon une variante, le traitement de surface consiste en un enrobage des pigments.

[0367] L'enrobage peut représenter de 0,1 % à 20 % en poids, et en particulier de 0,5 % à 5 % en poids, du poids total du pigment enrobé.

[0368] L'enrobage peut être réalisé par exemple par adsorption d'un agent de surface liquide à la surface des particules solides par simple mélange sous agitation des particules et dudit agent de surface, éventuellement à chaud, préalablement à l'incorporation des particules dans les autres ingrédients de la composition de maquillage ou de soin.

[0369] L'enrobage peut être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des particules solides de pigment et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les particules. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4,578,266.

[0370] Le traitement de surface chimique peut consister à diluer l'agent de surface dans un solvant volatil, à disperser les pigments dans ce mélange, puis à évaporer lentement le solvant volatil, de manière à ce que l'agent de surface se dépose à la surface des pigments.

Agent de traitement lipophile ou hydrophobe

[0371] Lorsque le pigment comprend un enrobage lipophile ou hydrophobe, ce dernier est de préférence présent dans la phase grasse de la composition selon l'invention.

[0372] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les pigments peuvent être enrobés selon l'invention par au moins un composé choisi parmi les agents de surface siliconés ; les agents de surface fluorés ; les agents de surface fluoro-siliconés ; les savons métalliques ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine et ses dérivés ; le triisostéaryle titanate d'isopropyle ; le sébaçate d'isostéaryle ; les cires naturelles végétales ou animales ; les cires synthétiques polaires ; les esters gras ; les phospholipides ; et leurs mélanges.

Agent de surface siliconé

[0373] Selon un mode de réalisation particulier, les pigments peuvent être traités en surface totalement ou partiellement avec un composé de nature siliconée.

[0374] Les agents de surface siliconés peuvent être choisis parmi les organopolysiloxanes, les dérivés de silanes, les copolymères silicone-acrylate, les résines de silicone, et leurs mélanges.

[0375] Par composé organopolysiloxane, on entend un composé ayant une structure comprenant une alternance d'atomes de silicone et d'atomes d'oxygène et comprenant des radicaux organiques liés aux atomes de silicium.

Organopolysiloxane non élastomère

[0376] On peut notamment citer comme organopolysiloxanes non élastomères, les polydiméthylsiloxanes, les polyméthylhydrogénosiloxanes et les polyalcoxydiméthylsiloxanes.

[0377] Le groupe alcoxy peut être représenté par le radical R-O- tel que R représente méthyle, éthyle, propyle, butyle ou octyle, des radicaux 2-phényléthyl, 2-phénylpropyl ou 3,3,3-trifluoropropyl, des radicaux aryles tels que phényle, tolyle, xylyle, ou des radicaux aryles substitués tels que le phényléthyle.

[0378] Une méthode permettant de traiter en surface des pigments par un polyméthylhydrogénosiloxane consiste à disperser les pigments dans un solvant organique, puis à

ajouter le composé siliconé. En chauffant le mélange, des liaisons covalentes se créent entre le composé siliconé et la surface du pigment.

[0379] Selon un mode préféré de réalisation, l'agent de surface siliconé peut être un organopolysiloxane non élastomère, notamment choisi parmi les polydiméthylsiloxanes.

Alkylsilanes et alcoxysilanes

[0380] Des silanes à fonctionnalité alcoxy sont notamment décrits par Witucki dans A silane primer, Chemistry and applications of alcoxysilanes, Journal of Coatings Technology, 65, 822, pages 57-60, 1993.

[0381] Des alcoxysilanes tels que les alkyltriéthoxysilanes et les alkyltriméthoxysilanes commercialisés sous les références Milquet A-137® (OSI Specialities) et Prosil 9202® (PCR) peuvent être utilisés pour l'enrobage des pigments.

[0382] L'utilisation des alkylpolysiloxanes ayant un groupe terminal réactif tel qu'alcoxy, hydroxy, halogène, amino ou imino sont décrits dans la demande JP H07-196946. Ils conviennent également pour le traitement des pigments.

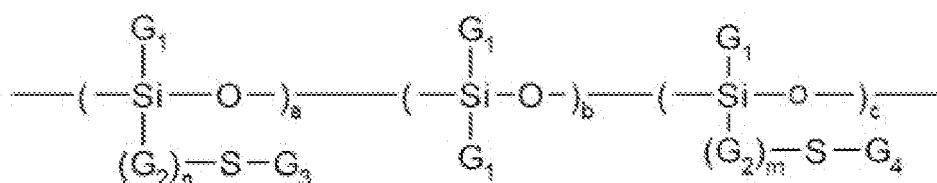
Polymères de silicone-acrylate

[0383] Des polymères de silicone-acrylique greffés ayant un squelette siliconé tels que décrits dans les brevets US 5,725,882, US 5,209,924, US 4,972,037,

US 4,981,903, US 4,981,902, US 5,468,477, et dans les brevets US 5,219,560 et EP 0 388 582, peuvent être utilisés.

[0384] D'autres polymères silicone-acrylate peuvent être des polymères siliconés comportant dans leur structure le motif de formule (II) suivant :

[0385] [Chem.11]



(II)

dans lequel les radicaux G_1 , identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 - C_{10} ou encore un radical phényle ; les radicaux G_2 , identiques ou différents, représentent un groupe alkylène en C_1 - C_{10} ; G_3 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère anionique à insaturation éthylénique ; G_4 représente un reste polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère hydrophobe à insaturation éthylénique ; m et n sont égaux à 0 ou 1 ; a est un nombre entier allant de 0 et 50 ; b est un nombre entier pouvant être compris entre 10 et 350, c'est un nombre entier allant de 0 et 50, sous réserve que l'un des paramètres a et c soit différent de 0.

[0386] De préférence, le motif de formule (I) ci-dessus présente au moins l'une, et encore

plus préférentiellement l'ensemble, des caractéristiques suivantes :

- les radicaux G_1 désignent un radical alkyle, de préférence le radical méthyle ;
- n est non nul, et les radicaux G_2 représentent un radical divalent en C_1-C_3 , de préférence un radical propylène ;
- G_3 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type acide carboxylique à insaturation éthylénique, de préférence l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique ;
- G_4 représente un radical polymérique résultant de l'(homo)polymérisation d'au moins un monomère du type (méth)acrylate d'alkyle(C_1-C_{10}), de préférence du type (méth)acrylate d'isobutyle ou de méthyle.

[0387] Des exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères mixtes du type acide poly(méth)acrylique et du type poly(méth)acrylate de méthyle.

[0388] D'autres exemples de polymères siliconés répondant à la formule (I) sont notamment des polydiméthylsiloxanes (PDMS) sur lesquels sont greffés, par l'intermédiaire d'un chaînon de raccordement de type thiopropylène, des motifs polymères du type poly(méth)acrylate d'isobutyle.

Résines de silicone

[0389] L'agent de surface siliconé peut être choisi parmi les résines de silicone telles que celles définies précédemment.

Agent de surface fluoré

[0390] Les pigments peuvent être traités en surface totalement ou partiellement avec un composé de nature fluorée.

[0391] Les agents de surface fluorés peuvent être choisis parmi les phosphates de perfluoroalkyle, les perfluoropolyéthers, les polytétrafluoropolyéthylènes (PTFE), les perfluoroalcanes, les perfluoroalkyl silazanes, les polyoxides d'hexafluoropropylène, les polyorganosiloxanes comprenant des groupes perfluoroalkyl perfluoropolyéthers.

[0392] On entend par radical perfluoroalkyle, un radical alkyle dans lequel tous les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des atomes de fluor.

[0393] Les perfluoropolyéthers sont notamment décrits dans la demande de brevet EP 0 486 135, et vendus sous les dénominations commerciales FOMBLIN par la société MONTEFLUOS.

[0394] Des phosphates de perfluoroalkyle sont en particulier décrits dans la demande JP H05-86984. Les phosphate-diéthanol amine de perfluoroalkyle commercialisés par Asahi Glass sous la référence Asahi Guard AG530® peuvent être utilisés.

[0395] Parmi les perfluoroalcanes linéaires, on peut citer les perfluorocycloalcanes, les

perfluoro(alkylcycloalcanes), les perfluoropolycycloalcanes, les hydrocarbures perfluorés aromatiques (les perfluoroarènes) et les composés organoperfluorés hydrocarbonés comportant au moins un hétéroatome.

- [0396] Parmi les perfluoroalcanes, on peut citer la série des alcanes linéaires tels que le perfluorooctane, le perfluorononane ou le perfluorodécane.
- [0397] Parmi les perfluorocycloalcanes et les perfluoro(alkylcycloalcanes), on peut citer la perfluorodécaline vendue sous la dénomination de FLUTEC PP5 GMP par la Société RHODIA, la perfluoro(méthyldécane), les perfluoro(C₃-C₅)alkyl-cyclohexanes) tels que le perfluoro(butylcyclohexane).
- [0398] Parmi les perfluoropolycycloalcanes on peut citer les dérivés de bicyclo[3.3.1]nonane tel que le perfluorotriméthylbicyclo[3.3.1]nonane, les dérivés de l'adamantane tels que le perfluorodiméthyladamantane et les dérivés perfluorés de phénanthrène hydrogéné tel que le tétracosafuoro-tétradécahydrophénanthrène.
- [0399] Parmi les perfluoroarènes, on peut citer les dérivés perfluorés du naphthalène comme le perfluoronaphthalène et le perfluorométhyl-1-naphthalène.
- [0400] A titre d'exemple de références commerciales de pigments traités avec un composé fluoré, on peut citer :
- l'oxyde de fer jaune/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 Yellow 601® par la société Daito Kasei ;
 - l'oxyde de fer rouge/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 Red R 516L® par la société Daito Kasei ;
 - l'oxyde de fer noir/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 Black BL 100® par la société Daito Kasei ;
 - le dioxyde de titane/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 TiO2 CR 50® par la société Daito Kasei ;
 - l'oxyde de fer jaune/perfluoropolyméthylisopropylether vendu sous la référence Iron Oxyde Yellow BF-25-3® par la société Toshiki ;
 - le DC Red 7/perfluoropolyméthylisopropylether vendu sous la référence D&C Red 7 FHC® par la société Cardre Inc. ; et
 - le DC Red 6/PTFE vendu sous la référence T 9506® par la société Warner-Jenkinson.

Agent de surface fluoro-siliconé

- [0401] Les pigments peuvent être traités en surface totalement ou partiellement avec un composé de nature fluoro-siliconée.
- [0402] Le composé fluoro-siliconé peut être choisi parmi les perfluoroalkyl diméthicones, les perfluoroalkyl silanes et les perfluoroalkyltrialcoxysilanes.
- [0403] On peut citer comme perfluoroalkyl silanes, les produits LP-IT® et LP-4T® commercialisés par Shin-Etsu Silicone.

- [0404] A titre d'exemple de références commerciales de pigment traité avec un composé fluoro-siliconé, on peut citer le dioxyde de titane/fluorosilicone vendu sous la référence Fluorosil Titanium Dioxyde 100TA® par la société Advanced Dermaceuticals International Inc.

Autres agents de surface lipophiles

- [0405] L'agent de traitement hydrophobe peut également être choisi parmi
- [0406] (i) les savons métalliques comme le dimyristate d'aluminium, et le sel d'aluminium du glutamate de suif hydrogéné ;
- [0407] A titre de savons métalliques, on peut notamment citer les savons métalliques d'acides gras ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et en particulier ceux ayant de 12 à 18 atomes de carbone.
- [0408] Le métal du savon métallique peut notamment être du zinc ou du magnésium.
- [0409] Comme savon métallique, on peut utiliser le laurate de zinc, le stéarate de magnésium, le myristate de magnésium, le stéarate de zinc, et leurs mélanges.
- [0410] L'agent de traitement hydrophobe peut également être choisi parmi ii) les acides gras comme l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide stéarique, l'acide palmitique.
- [0411] L'agent de traitement hydrophobe peut également être choisi parmi iii) les acides aminés N-acylés ou leurs sels qui 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, cocoyle.
- [0412] L'acide aminé peut être par exemple la lysine, l'acide glutamique ou l'alanine.
- [0413] Les sels de ces composés peuvent être les sels d'aluminium, de magnésium, de calcium, de zirconium, de zinc, de sodium, de potassium.
- [0414] Ainsi, selon un mode de réalisation particulièrement préféré, un dérivé d'acide aminé N-acylé peut être notamment un dérivé d'acide glutamique et/ou un de ses sels, et plus particulièrement un stéaroyl glutamate, comme par exemple le stéaroyl glutamate d'aluminium.
- [0415] L'agent de traitement hydrophobe peut également être choisi parmi iv) la lécithine et ses dérivés.
- [0416] L'agent de traitement hydrophobe peut également être v) le triisostéaryle titanate d'isopropyle.
- [0417] A titre d'exemples de pigments traités par l'isopropyl titanium triisostéarate (ITT), on peut citer ceux vendus sous la référence commerciale BWBO-I2® (Iron oxyde CI77499 and isopropyl titanium triisostéarate), BWYO-I2® (Iron oxyde CI77492 and isopropyl titanium triisostéarate), et BWRO-I2® (Iron oxyde CI77491 and isopropyl titanium triisostéarate) par la société KOBO.
- [0418] L'agent de traitement hydrophobe peut également être vi) le sébacate d'isostéaryle
- [0419] L'agent de traitement hydrophobe peut également être choisi parmi vii) les cires na-

turelles végétales ou animales ou les cires synthétiques polaires ;

[0420] L'agent de traitement hydrophobe peut également être choisi parmi viii) les esters gras, en particulier par des esters de jojoba ;

[0421] L'agent de traitement hydrophobe peut également être choisi parmi ix) les phospholipides.

[0422] Les cires mentionnées dans les composés cités précédemment peuvent être celles utilisées généralement dans le domaine cosmétique, telles que définies par la suite.

[0423] Elles peuvent notamment être hydrocarbonées, siliconées et/ou fluorées, comportant éventuellement des fonctions ester ou hydroxyle. Elles peuvent être également d'origine naturelle ou synthétique.

[0424] On entend par cire polaire, une cire contenant des composés chimiques comportant au moins un groupement polaire. Les groupements polaires sont bien connus de l'homme du métier ; il peut s'agir par exemple de groupement alcool, ester, acide carboxylique. Ne font pas partie des cires polaires les cires de polyéthylène, les cires de paraffine, les cires microcristallines, l'ozokérite, les cires de Fisher-Tropsch.

[0425] En particulier, les cires polaires ont un paramètre moyen de solubilité δ_a de HANSEN à 25°C tel que $\delta_a > 0$ (J/cm³)^{1/2} et mieux $\delta_a > 1$ (J/cm³)^{1/2}:

$$\delta_a = \sqrt{\delta_p^2 + \delta_h^2}$$

où δ_p et δ_h sont respectivement les contributions polaires et de types interactions spécifiques aux paramètres de solubilité de Hansen.

[0426] La définition des solvants dans l'espace de solubilité tridimensionnel selon HANSEN est décrite dans l'article de C. M. HANSEN, The three dimensional solubility parameters J. Paint Technol. 39, 105 (1967) :

[0427] - δ_h caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.) ;

[0428] - 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.

[0429] Les paramètres δ_p et δ_h sont exprimés en (J/cm³)^{1/2}.

[0430] Une cire polaire est notamment constituée de molécules comportant, outre des atomes de carbone et d'hydrogène dans leur structure chimique, des hétéroatomes (tels que O, N, P).

[0431] A titre illustratif et non limitatif de ces cires polaires, on peut notamment citer les cires polaires naturelles, comme la cire d'abeille, la cire de lanoline, la cire d'orange, la cire de citron, et les cires d'insectes de Chine, la cire de son de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac, la cire de montan.

- [0432] Selon un mode de réalisation particulier, les pigments peuvent être enrobés par au moins un composé choisi parmi les agents de surface siliconés ; les agents de surface fluorés ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; le trisostéaryle titanate d'isopropyle ; les cires naturelles végétales ou animales ; les esters gras ; et leurs mélanges.
- [0433] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les pigments peuvent être enrobés par un acide aminé N-acylé et/ou un de ses sels, en particulier par un dérivé d'acide glutamique et/ou un de ses sels, ou par un ester gras, en particulier par un ester de jojoba.
- [0434] Selon un mode de réalisation plus particulièrement préféré, les pigments peuvent être enrobés par un acide aminé N-acylé et/ou un de ses sels, en particulier par un dérivé d'acide glutamique et/ou un de ses sels, notamment un stéaroyl glutamate, comme par exemple le stéaroyl glutamate d'aluminium.
- [0435] A titre d'exemples de pigments enrobés selon l'invention, on peut citer plus particulièrement les dioxydes de titane et oxyde de fer, enrobés de stéaroyl glutamate d'aluminium, par exemple commercialisé sous la référence NAI par MIYOSHI KASEI.

Pigments non enrobés par un composé hydrophobe

- [0436] Comme énoncé précédemment, une composition peut contenir en outre des pigments non enrobés par un composé lipophile ou hydrophobe.
- [0437] Ces autres pigments peuvent être enrobés par un composé hydrophile ou non enrobés.
- [0438] Ces pigments peuvent être des pigments minéraux notamment tel que définis précédemment.
- [0439] Ces pigments peuvent être également des pigments organiques.
- [0440] Par pigment organique, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique. Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.
- [0441] Le ou les pigments organiques peuvent être choisis par exemple parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, la mélanine, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le

Color Index sous les références CI 11725, 15510, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, et les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

- [0442] Ces pigments peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP1184426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant un noyau inorganique recouvert au moins partiellement d'un pigment organique et au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le noyau.
- [0443] Le pigment peut aussi être une laque. Par laque, on entend les colorants insolubilisés adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.
- [0444] Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.
- [0445] Parmi les colorants organiques, on peut citer le carmin de cochenille. On peut également citer les produits connus sous les dénominations suivantes : D&C Red 21 (CI 45 380), D&C Orange 5 (CI 45 370), D&C Red 27 (CI 45 410), D&C Orange 10 (CI 45 425), D&C Red 3 (CI 45 430), D&C Red 4 (CI 15 510), D&C Red 33 (CI 17 200), D&C Yellow 5 (CI 19 140), D&C Yellow 6 (CI 15 985), D&C Green (CI 61 570), D&C Yellow 1 O (CI 77 002), D&C Green 3 (CI 42 053), D&C Blue 1 (CI 42 090).
- [0446] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination D&C Red 7 (CI 15 850:1).

Nature de l'enrobage hydrophile

- [0447] Comme énoncé précédemment, ces autres pigments peuvent être enrobés par un composé hydrophile.
- [0448] Ledit composé hydrophile permettant de traiter en surface un pigment pour optimiser sa dispersion dans la phase aqueuse gélifiée est plus particulièrement choisi parmi des polymères biologiques, des carbohydrates, des polysaccharides, des polyacrylates ou des dérivés de polyéthylène glycol.
- [0449] A titre d'exemples de polymères biologiques, on peut citer les polymères à base de monomères de type carbohydrate.
- [0450] Plus particulièrement, on peut citer la gomme biosaccharide ; les chitosanes et leurs dérivés, tels que la butoxychitosane, la carboxyméthyl chitosane, la carboxybutyl chitosane, le gluconate de chitosan, l'adipate de chitosan, le glycolate de chitosan, le

lactate de chitosan, etc. ; les chitines et leurs dérivés, tels que la carboxyméthyle chitine, le glycolate de chitine ; la cellulose et ses dérivés tel que l'acétate de cellulose ; la cellulose microcristalline ; le phosphate de diamidon ; le hyaluronate de sodium ; les protéoglycanes solubles ; les galacto-arabinanes ; les glycosaminoglycanes ; le glycogène ; la gomme de Sclérotium ; le dextrane ; l'amidon et ses dérivés ; et leurs mélanges.

[0451] A titre d'exemples de carbohydrates, on peut citer notamment les polyhydroxy-aldéhydes ou polyhydroxycétones, de formule générale : $C_x(H_2O)_y$

[0452] dans laquelle x et y peuvent aller de 1 à 1 000 000.

[0453] Les carbohydrates peuvent être des monosaccharides, disaccharides ou polysaccharides.

[0454] On peut notamment citer à titre d'exemples de carbohydrates, les amyloextrines, les bêtaglucanes, les cyclodextrines, l'amidon de maïs modifié, le glycogène, l'acide hyaluronique, l'hydroxypropylcyclodextrine, le lactose, le maltitol, la guanosine, l'amidon de glycérile, l'amidon de Triticum Vulgare, le tréhalose, le sucrose et ses dérivés, la raffinose, le sulfate de chondroïdine de sodium.

[0455] Peuvent encore être utilisés comme agents de traitement de surface, des alkylènes glycols en C_1 - C_{20} ou des éthers d'alkylèneglycols en C_1 - C_{20} , seuls ou utilisés en combinaison avec des tri- C_1 - C_{20} -alkylsilanes.

[0456] On peut citer à titre d'exemples les pigments traités en surface avec du PEG alkyl éther alcoxy silane, tels que par exemple les pigments traités avec du PEG-8-méthyl éther triéthoxysilane commercialisés par la société KOBO sous la dénomination des pigments SW.

[0457] Peuvent également convenir à l'invention à titre d'agent de traitement de surface, des silicones telles que des diméthicones possédant des groupes hydrophiles, également connus sous la dénomination de diméthicones copolyols ou de diméthicones copolyols d'alkyle. En particulier, de telles diméthicones peuvent comprendre comme unités de répétition, des oxydes d'alkylène en C_1 - C_{20} , tels qu'éthylénique ou propylénique.

[0458] A titre d'exemple, on peut citer le pigment traité par de la PEG-12-Dimethicone, commercialisé par la société SENSIENT CORPORATION, sous la dénomination LCW AQ® Pigment.

[0459] La quantité des pigments enrobés par au moins un composé hydrophile et/ou des pigments non enrobés est notamment conditionnée par la destination de la composition cosmétique considérée et son ajustement relève bien entendu des compétences du formateur de la composition.

[0460] Selon un mode de réalisation particulier, la composition comprend en plus au moins un pigment choisi parmi les dioxydes de titane et/ou les oxydes de fer, en particulier enrobés par un agent de traitement de surface hydrophobe, notamment par un acide

aminé N-acylé et/ou un de ses sels, en particulier par un dérivé d'acide glutamique et/ou un de ses sels, notamment un stéaroyl glutamate, comme par exemple le stéaroyl glutamate d'aluminium.

Additifs

- [0461] Les compositions selon l'invention peuvent comporter en plus des additifs couramment utilisés dans les produits de soin et/ou de maquillage tels que des filtres UV organiques autres que ceux décrits précédemment ; des filtres UV inorganiques ; des agents hydratants comme les polyols tels que la glycérine, le propanediol, le pentylène glycol ; des charges ; des matières colorantes ; des agents épaississants ou gélifiants ; des conservateurs, des chélatants, des parfums et leurs mélanges.

Charges

- [0462] Les compositions conformes à l'invention peuvent également comprendre au moins une charge, de nature organique ou minérale, permettant, notamment, de leur conférer des propriétés complémentaires de matité, de couvrance, de tenue et/ou de stabilité améliorée.
- [0463] 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.
- [0464] 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.
- [0465] 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.
- [0466] 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, les aérogels de silice hydrophobe.
- [0467] Comme exemples de charges organiques, on peut citer les poudres de polyamide (Nylon® Orgasol de chez Atochem), de polyéthylène, de polyméthacrylate 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 Hexamethylene Diisocyanate/

Trimethylol 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 US5538793, Il peut également s'agir de poudre de cellulose comme celle commercialisée par Daito dans la gamme Cellulobeads.

Particules de silice

- [0468] Selon une forme préférentielle, la composition selon l'invention comprend en plus des particules de silice choisies par les particules d'aérogel de silice hydrophobe, les particules de silice différentes des précédentes, et leurs mélanges.
 - i. Aérogels de silice hydrophobe
- [0469] Les aérogels de silice hydrophobe sont des matériaux poreux obtenus en remplaçant (notamment par séchage) la composante liquide d'un gel de silice par de l'air. Ils sont généralement synthétisés par procédé sol-gel en milieu liquide puis séchés usuellement par extraction d'un fluide supercritique, le plus communément utilisé étant le CO₂ supercritique. Ce type de séchage permet d'éviter la contraction des pores et du matériau. Le procédé sol-gel et les différents séchages sont décrits en détail dans Brinker CJ., and Scherer G.W., Sol-Gel Science : New York : Academic Press, 1990.
- [0470] Les aérogels de silice hydrophobe utilisés selon la présente invention sont de préférence des aérogels de silice silylée (nom INCI Silica Silylate).
- [0471] Par silice hydrophobe, on entend toute silice dont la surface est traitée par des agents de silylation, par exemple par des silanes halogénés tels que des alkylchlorosilanes, des siloxanes, en particulier des dimethylsiloxanes tel que l'hexamethyldisiloxane, ou des silazanes, de manière à fonctionnaliser les groupements OH par des groupements silyles Si-R_n, par exemple des groupements triméthylsilyles.
- [0472] Concernant la préparation de particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiés en surface par silylation, on peut se référer au document US 7,470,725.
- [0473] On utilisera en particulier des particules d'aérogels de silice hydrophobe modifiée en surface par groupements triméthylsilyles (silice triméthylsiloxylée).
- [0474] Par particules d'aérogel hydrophobes, on entend toute particule du type aérogel présentant une capacité d'absorption d'eau au WET POINT inférieure à 0,1ml/g soit inférieur à 10g d'eau pour 100g de particule.
- [0475] La capacité d'absorption mesurée au Wet Point, et notée WP, correspond à la quantité d'un solvant (exprimée en gramme ou en millilitre) qu'il faut additionner à 1 g

de particules pour obtenir une pâte homogène. Elle est mesurée selon la méthode dite de Wet Point ou méthode de détermination de prise de solvant (eau ou huile) de poudre décrite dans la norme NF T 30-022. Elle correspond à la quantité de solvant adsorbée sur la surface disponible de la poudre et/ou absorbée par la poudre par mesure du Wet Point, décrite ci-dessous :

- [0476] On dépose une plaque de verre (25 x 25 mm) sur une balance et on pèse une quantité m de 1 g de poudre sur la plaque de verre puis on ajoute goutte à goutte un solvant (eau ou isononyl isononanoate par exemple). On ajoute progressivement le solvant à la poudre en malaxant régulièrement l'ensemble (toutes les 3 à 4 gouttes) à l'aide de la spatule. On cesse l'addition de solvant lorsque l'on obtient une pâte homogène. Cette pâte doit se laisser étendre sur la plaque de verre sans craquelures ni formation de grumeaux. On note la masse de solvant nécessaire à l'obtention du Wet Point. On effectuera la moyenne sur 3 essais. Connaissant la masse volumique du solvant, on en déduit le volume V_s (exprimé en ml) de solvant utilisé. La prise de solvant correspond au rapport V_s / m .
- [0477] De préférence, les particules d'aérogel de silice hydrophobe selon l'invention ont de préférence une capacité d'absorption d'huile mesurée au WET POINT allant de 5 à 18 ml/g, de préférence de 6 à 15 ml/g et mieux de 8 à 12 ml/g.
- [0478] Les particules d'aérogel de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention présentent, de préférence une surface spécifique par unité de masse (SM) allant de 200 à 1500 m²/g, de préférence de 600 à 1200 m²/g et mieux de 600 à 800 m²/g, et une taille exprimée en diamètre moyen en volume ($D [0,5]$) inférieure à 1500 μ m et de préférence allant de 1 à 30 μ m, de préférence de 5 à 25 μ m, mieux de 5 à 20 μ m et encore mieux de mieux de 5 à 15 μ m.
- [0479] La surface spécifique par unité de masse peut être déterminée par la méthode d'absorption d'azote appelée méthode BET (BRUNAUER – EMMET – TELLER) décrite dans The journal of the American Chemical Society, vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D). La surface spécifique BET correspond à la surface spécifique totale des particules considérées.
- [0480] Les tailles des particules d'aérogel selon l'invention peuvent être mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type Master Sizer 2000® de chez Malvern. Les données sont traitées sur la base de la théorie de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre effectif de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., Light Scattering by Small Particles Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.
- [0481] Les particules d'aérogel de silice hydrophobe utilisées dans la présente invention peuvent avantageusement présenter une densité tassée allant de 0,02g/cm³ à 0,10 g/cm³

, de préférence de 0,02g/cm³ à 0,08g/cm³.

[0482] Dans le cadre de la présente invention, cette densité peut être appréciée selon le protocole suivant, dit de la densité tassée :

On verse 40 g de poudre dans une éprouvette graduée; puis on place l'éprouvette sur l'appareil STAV 2003® de chez STAMPF VOLUMETER ; l'éprouvette est ensuite soumise à une série de 2500 tassements (cette opération est recommencée jusqu'à ce que la différence de volume entre 2 essais consécutifs soit inférieure à 2%); puis on mesure directement sur l'éprouvette le volume final Vf de poudre tassée. La densité tassée est déterminée par le rapport m/Vf, en l'occurrence 40/Vf (Vf étant exprimé en cm³ et m en g).

[0483] Selon un mode de réalisation, les particules d'aérogel hydrophobe utilisées dans la présente invention présentent une surface spécifique par unité de volume S_v allant de 5 à 60 m²/cm³, de préférence de 10 à 50 m²/cm³ et mieux de 15 à 40 m²/cm³.

[0484] La surface spécifique par unité de volume est donnée par la relation :

$S_v = S_m \cdot \rho$ où ρ est la densité tassée exprimée en g/cm³ et S_m est la surface spécifique par unité de masse exprimée en m²/g, telles que définie plus haut.

[0485] Selon un mode particulier de réalisation, les particules d'aérogel utilisées sont inorganiques et plus particulièrement des particules d'aérogel de silice hydrophobe présentant les propriétés énoncées précédemment.

[0486] A titre de d'aérogels de silice hydrophobe utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-2260 (nom INCI Silica Silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne d'environ 1000 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m²/g.

[0487] On peut également citer les aérogels commercialisés par la société Cabot sous les références AEROGEL TLD 201®, AEROGEL OGD 201® et AEROGEL TLD 203®, ENOVA® AEROGEL MT 1100, ENOVA AEROGEL MT 1200®.

[0488] On utilisera plus particulièrement l'aérogel commercialisé sous la dénomination VM-2270® (nom INCI Silica Silylate), par la société Dow Corning, dont les particules présentent une taille moyenne allant de 5-15 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m²/g.

[0489] On utilisera également l'aérogel commercialisé sous la dénomination Enova® Aerogel MT 1100® (nom INCI Silica Silylate), par la société CABOT, dont les particules présentent une taille moyenne allant de 2-25 microns et une surface spécifique par unité de masse allant de 600 à 800 m²/g.

[0490] Les particules d'aérogels hydrophobes représentent de 0,05 à 10% en poids, de préférence de 0,1 à 8% en poids, mieux de 0,2 à 5% en poids, de préférence encore de 0,3 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition

Autres particules de silice

- [0491] Les autres silices utilisables peuvent être naturelles et non traitées. On peut ainsi citer les silices proposées sous les dénominations SILLITIN N85®, SILLITIN N87®, SILLITIN N82®, SILLITIN V85® et SILLITIN V88® par la société HOFFMANN MINERAL.
- [0492] Elles peuvent être pyrogénées.
- [0493] Les silices pyrogénées peuvent être obtenues par hydrolyse à haute température d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxhydrique, produisant une silice finement divisée. Ce procédé permet notamment d'obtenir des silices hydrophiles qui présentent un nombre important de groupements silanols à leur surface. Il est possible de modifier chimiquement la surface de ladite silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanols. On peut notamment substituer des groupes silanols par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe.
- [0494] Les groupements hydrophobes peuvent être :
- (a) des groupements triméthylsiloxyle, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées Silica Silylate selon le CTFA (6ème édition, 1995). ;
 - (b) des groupements diméthylsilyloxyl ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées Silica Dimethyl Silylate selon le CTFA (6ème édition, 1995).
- [0495] Comme poudres de silice autres que les aérogels de silice, on peut plus particulièrement citer :
- les microsphères de silice poreuses vendues sous la dénomination SILICA BEADS SB-700® par la société MYOSHI ; SUNSPHERE® H51, SUNSPHERE® H33 par la société ASAHI GLASS ;
 - les microsphères de silice amorphe enrobées de polydiméthylsiloxane vendues sous la dénomination SA SUNSPHERE® H 33®, SA SUNSPHERE® H53® par la société AGC SITECH ;
 - les microsphères de silice précipitée par exemple enrobées de cire minérale telle que le polyéthylène et notamment vendues sous la dénomination ACEMATT OK 412® par la société EVONIK DEGUSSA.
- [0496] Comme poudre de silice, on utilisera plus particulièrement citer des microsphères de silice poreuses comme celles vendues sous la dénomination SILICA BEADS SB-700® par la société MYOSHI ; SUNSPHERE® H51, SUNSPHERE® H33 par la société AGC SITECH.
- [0497] Les particules de silice autres que les particules d'aérogel de silice hydrophobe sont

présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 à 15 % en poids, de préférence allant de 0,1 à 10 % en poids, et tout préférentiellement allant de 0,5 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

- [0498] Selon une forme préférentielle, la composition selon l'invention comprendra un mélange comprenant au moins des particules d'aérogel de silice hydrophobe telles que celles décrites précédemment et d'autres particules de silice telles que celles décrites précédemment, en particulier des microsphères de silice poreuse.

Matières colorantes additionnelles

- [0499] Une composition selon l'invention peut comprendre en outre au moins une matière colorante additionnelle et de préférence à raison d'au moins 0,01 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0500] Pour des raisons évidentes, cette quantité est susceptible de varier significativement au regard de l'intensité de l'effet coloriel recherchée et de l'intensité coloriel procuré par les matières colorantes considérées et son ajustement relève clairement des compétences de l'homme de l'art.
- [0501] Les matières colorantes additionnelles convenant à l'invention peuvent être hydrosolubles mais également liposolubles.
- [0502] Par matière colorante hydrosoluble, au sens de l'invention, on entend tout composé généralement organique, naturel ou synthétique, soluble dans une phase aqueuse ou les solvants miscibles à l'eau et apte à colorer.
- [0503] 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 Red 4, le DC Red 6, le DC Red 22, le DC Red 28, le DC Red 30, le DC Red 33, le DC Orange 4, le DC Yellow 5, le DC Yellow 6, le DC Yellow 8, le FDC Green 3, le DC Green 5, le FDC Blue 1, la bétanine (betterave), le carmin, la chlorophylline cuivrée, le bleu de méthylène, les anthocyanines (enocianine, carotte noire, hibiscus, sureau), le caramel, la riboflavine.
- [0504] Les colorants hydrosolubles sont, par exemple, le jus de betterave et le caramel.
- [0505] Par matière colorante liposoluble, au sens de l'invention, on entend tout composé généralement organique, naturel ou synthétique, soluble dans une phase huileuse ou les solvants miscibles à un corps gras et apte à colorer.
- [0506] A titre de colorants liposolubles convenant à l'invention peuvent notamment être cités les colorants liposolubles, synthétiques ou naturels tels que par exemple, le DC Red 17, le DC Red 21, le DC Red 27, le DC Green 6, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC Orange 5, le rouge Soudan, les carotènes (le β -carotène, le lycopène), les xanthophylles (capsanthine, capsorubine, lutéine), l'huile de palme, le brun Soudan, le jaune quinquoline, le rocou, le curcumin.

Forme de la composition

- [0507] La composition de l'invention peut être sous forme de composition anhydre, d'émulsion eau-dans huile ou d'émulsion huile-dans-eau.
- [0508] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, la composition est huileuse monphasique.
- [0509] Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, la composition comprend une phase aqueuse, auquel cas elle se présente de préférence sous la forme d'une émulsion eau-dans-huile, ou éventuellement d'une composition à plusieurs phases séparées (telle qu'un bi-phase).
- [0510] Par émulsion « eau-dans-huile » ou E/H ou W/O pour « water in oil », on entend une composition comprenant une phase huileuse et une phase aqueuse non miscibles ; la phase aqueuse étant dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase huileuse (dite continue) de manière à obtenir une composition macroscopiquement homogène.
- [0511] Les formes galéniques à phase continue huileuse sont privilégiées dans le cas de la composition de l'invention où le moteur de performance de la tenue est apporté par la résine naturelle solubilisée dans la phase huileuse. Ces formes favorisent en outre la dispersion des pigments, leur homogénéité et optimisent ainsi la couvrance obtenue pour le film obtenu après application de la composition selon l'invention (comme démontré dans les exemples).
- [0512] La composition de la présente invention est particulièrement adaptée pour la fabrication de produits cosmétiques de textures fluides. Avantageusement, la composition selon l'invention se présente plus particulièrement sous la forme d'un liquide viscoélastique de fluide à visqueux dont le module G^* (module viscoélastique) est compris entre 0,1 et 20 000 Pa, plus particulièrement entre 1 et 5 000 Pa, voire entre 10 et 1 000 Pa. On mesure le module G^* avec un rhéomètre à contrainte imposée et les valeurs sont prises sur le plateau viscoélastique à 25°C.

Applications

- [0513] Selon un mode de réalisation, une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'une composition de soin de la peau, du corps ou du visage, en particulier du visage.
- [0514] Selon un autre mode de réalisation, une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'une composition de maquillage des matières kératiniques, en particulier la peau du corps ou du visage, en particulier du visage.
- [0515] Ainsi, selon un sous mode de ce mode de réalisation, une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'une composition de base pour le maquillage.
- [0516] Une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme

d'un produit liquide pour le maquillage des lèvres, en particulier sous la forme d'un rouge à lèvres liquide.

[0517] Selon un autre sous mode de ce mode de réalisation, une composition de l'invention peut avantageusement se présenter sous la forme d'une composition de maquillage de la peau et notamment du visage. Il peut ainsi s'agir d'un fond de teint, d'un fard à paupières ou d'un fard à joues.

[0518] Il peut encore s'agir d'un mascara, d'un eyeliner, d'un concealer ou correcteur, d'un produit pour sourcils, d'un produit de soin de la peau, d'un produit solaire, ou d'un produit d'hygiène, ou encore d'un produit de mise en forme des cheveux, de coloration capillaire, ou d'un vernis à ongles.

[0519] De telles compositions sont notamment préparées selon les connaissances générales de l'homme de l'art.

[0520] L'invention est illustrée plus en détail par les exemples présentés ci-après. Sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique.

[0521] Les exemples qui suivent permettent de mieux comprendre l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

Exemples

Ingrédients :

[0522] [Tableaux1]

	GLYCERYL ROSINATE	PROTIUM HEP- TAPHYLLUM RESIN	CANDELILLA	
	Résine C	Résine B	Résine A	cire
Température de fusion (Tf) °C	-	-	-	66-71
Point de ramollissement °C	86 84-88	42 40-45	45-52	
Température de transition vitreuse (Tg) °C	43 40-45	51 48-55	34	-

[0523] [Tableaux2]

Résine	Nom INCI	Nom Commercial	Fournisseur
A	EUPHORBIA CERIFERA (CANDELILLA) WAX EXTRACT	CANDELILLA RESIN E-1	JAPAN NATURAL PRODUCTS
B	PROTIUM HEP- TAPHYLLUM RESIN	CITROBREU	CITROLEO
C	GLYCERYL ROSINATE	RESIESTER GUM A 35	LURESA RESINAS S.L.
Gélifiant			
D	DISTEARDIMONIUM HECTORITE	BENTONE 38 VCG	ELEMENTIS
E	DISTEARDIMONIUM HECTORITE (and) PROPYLENE CARBONATE	BENTONE GEL ISD V	ELEMENTIS

Préparation des compositions

[0524] Mode opératoire et matériel utilisés pour chaque essai :

[0525] Chaque résine (A, B, C) et argile (D, E) ont été mis en œuvre dans des mélanges d'éthanol et d'isododécane à température ambiante, selon les proportions en poids indiquées dans les Tableaux suivants, et selon le protocole décrit ci-dessous.

[0526] - Mélanger la résine avec les solvants sous agitation magnétique de 1200 rpm, pendant 24h à température ambiante de 25°C

[0527] - Ajouter l'argile en pluie dans le mélange résine/solvants

[0528] - Laisser sous agitation jusqu'à la solubilisation complète de la résine et la dispersion homogène l'argile.

[0529] - Peser l'ensemble (bêcher+ mélange), réajuster la quantité des solvants volatiles (si une légère perte de volatiles est constatée)

[0530] - Les matières premières colorées suivantes sont ensuite ajoutées : le pigment organique RED 7 ou les pigments minéraux Oxydes de fer enrobé en utilisant un rotor-stator à température ambiante (25°C).

[0531] Protocole d'évaluation de la Tenue au frottement à sec et en présence d'huile

[0532] Certaines compositions sont évaluées pour leur tenue aux frottements, par des mesures colorimétriques sur film sec avant et après abrasion, test dont le protocole est

détaillé ci-dessous.

- [0533] Protocole d'étalement des compositions en un film :
- [0534] L'étalement des produits se fait sur un banc d'étalement (Elcometer 4340 Applicator) permettant de régler sa vitesse ainsi que la distance sur lequel il se fait. Le banc est équipé d'un système d'aspiration relié à une pompe pour que le support où l'on fait l'étalement, ne bouge pas. Les cartes de contraste avec un fond noir et un fond blanc non vernis sont utilisées (1 byko-chart, uncoated N2A, code 2831). L'épaisseur d'étalement est quant à elle réglable grâce à l'étaleur carré déposé sur le support de manière à étaler par arasement lorsque la plateforme est mise en marche. Chaque tranche de l'étaleur permet d'étaler avec une épaisseur différente allant de 25µm à 200µm. L'épaisseur choisie est de 25 µm afin de se rapprocher d'épaisseur du film *in vivo*. Un poids de 960 g est ajouté par-dessus l'étaleur pendant l'étalement. La vitesse de l'étalement est réglée à 1in/sec, soit 2,54cm/s. Les films sont séchés pendant 24h à 34°C et HR (50% HR) ambiante sur plaque chauffante.
- [0535] Protocole de test de tenue aux frottements :
- [0536] Le test de tenue aux frottements est réalisé par les mesures colorimétriques sur film sec avant et après abrasion. L'abrasion est effectuée en fixant une bandelette de mouchoir en tissu (Chicopee ♦ Veraclean ♦ Polish Plus) sur la tranche d'étaleur à 25µm. Le poids de 960g est ajouté par-dessus l'étaleur pendant l'abrasion. La vitesse de banc est réglée à 2,54cm/s.
- [0537] La mesure de la couleur avant est après abrasion est faite au spectrophotomètre Konica Minolta CM-700d. La mesure avec contact permet de garantir l'absence de pollution lumineuse.
- [0538] Réglages choisis : Ouverture 8 mm ; Incertitude : 0,04; Mesure SCI/SCE ; Géométrie d/8°.
- [0539] Les mesures de couleurs sur les deux fonds (fond noir FN et fond blanc FB) permettent de caractériser la couvrance d'un fond de teint en calculant le « contraste ratio », (CR%) c'est-à-dire $Y_{FN} / Y_{FB} \times 100$, où Y_{FN} et Y_{FB} sont respectivement les valeurs de luminance mesurées sur fond noir et le fond blanc, celui-ci étant d'autant plus élevé que le fond de teint est couvrant.
- [0540] Afin d'évaluer la tenue aux frottements, le « Contraste Ratio » respectivement avant le frottement (CR Dépôt Sec, %) et après l'abrasion (CR Frot Dépôt Sec, %) sont mesurés. Le ratio $[CR \text{ Frot Dépôt Sec} / CR \text{ Dépôt Sec}] \times 100$, en pourcentage, indique la tenue du film aux frottements : plus ce ratio est élevé, plus le film est résistant aux frottements.
- [0541] Remarque : Concernant l'obtention de chaque valeur de Contraste Ratio, on utilise pour chaque composition au moins 2 cartes de contraste, qui sont évalués avec 3 mesures de CR sur chaque carte. Chaque valeur de CR représente donc une moyenne

de 6 mesures.

[0542] La résistance aux frottements du film sec a été testée pour deux types de compositions colorées 1) avec des pigments organiques puis 2) avec des oxydes de fer (prototypes de fond de teint).

[0543] La résistance du film à l'huile d'olive a été testée pour des compositions colorés avec des pigments organiques (prototypes de lèvres).

[0544] Test *In vitro* de fragmentation sur substrat élastomérique FP40 – évaluation des propriétés d'adhésion et de cohésion de dépôts

[0545] A l'aide du pochoir en aluminium (l'orifice de 20mm de longueur et 10mm de largeur, l'épaisseur de 100µm), le film est coulé manuellement à l'aide d'une pipette sur un support FP40 (éprouvette de 60mm de longueur et 10mm de largeur, le substrat FP40 est en élastomère butadiène - nitrile et contient un plastifiant (le diéthylhexyl-sébacate); Fournisseur BRAMMER, Référence produit JOINT DIVERS PLAQUE HPYF000504N4I01, bande 60X1000x2 en FP40, Marque BUSAK-LU), puis arasé afin d'obtenir un film de 100 µm d'épaisseur. Les éprouvettes sont ensuite laissés sécher 24h à 35°C sur plaque chauffante. Le test de fragmentation est réalisé à l'aide de texturomètre TA. XT de Stable Micro Systems avec les modules de traction. L'éprouvette est placée entre les mors à 1 cm de chaque côté du dépôt lors du test de traction, elle est ensuite alors sollicitée jusqu'à une déformation de 100% à une vitesse constante de 300 mm/min. La résistance à la fragmentation est observée à l'œil, et notée entre 1 (totalité du dépôt fragmenté) et 5 (absence totale de craquelures). L'évaluation de la résistance du film aux craquelures est associée à différents scores explicités ci-dessous.

[0546] (Dans les tableaux ci-après, «-» signifie : « non mesuré »).

[0547] [Tableaux3]

Score	1	2	3	4	5
Description	Pas de résistance, ni adhésion, ni cohésion (décollements <u>et</u> craquelures)	Mauvaise résistance (décollements ou nombreuses craquelures sur toute la surface)	Résistance moyenne (présence de plusieurs craquelures sur au moins 50% de la surface)	Bonne résistance (rares petites craquelures locales sur moins de 50% de la surface)	Excellente résistance (ni décollement ni craquelures)

[0548] Exemples 1 à 5 - Résultats en présence de Résine de Candelilla

[0549] [Tableaux4]

Essai		Résine de Candelilla (A) (%m)	Distear-dimonium Hectorite (D) (%m)	Ethanol (%m)	Isodécane (%m)	RED 7 CI 15850 (%m)	[CR Frot Sec/CR Sec] (%)	[CR Frot Olive Oil/CR Sec] (%)	Resistance fragmentation
1	H I	0	0	45	45	10	50,0 ± 2,1	13,8 ± 2,5	-
2	H I	14	0	38	38	10	87,7 ± 5,4	49,1 ± 3,2	5
3	H I	0	14	38	38	10	87,3	51,9 ± 6,7	1
4	E x	10	4	40	36	10	103,4 ± 1,0	46,6 ± 2,3	5

[0550] [Tableaux5]

Essai		Résine de Candelilla (A) (%m)	Disteardimonium Hectorite (an d) Propylene Carbonate (E) (%m)	Ethanol (%m)	Isodécane (%m)	RED 7 CI 15850 (%m)	[CR Frot Sec/CR Sec] (%)	[CR Frot Olive Oil/CR Sec] (%)	Resistance fragmentation
1	H I	0	0	45	45	10	50,0 ± 2,1	13,8 ± 2,5	-
2	H I	14	0	38	38	10	87,7 ± 5,4	49,1 ± 3,2	5
5	E x	10	40	40	0	10	102,0 ± 1,6	52,5 ± 8,3	5

[0551] Les compositions de l'invention, contenant une association de résine de Candelilla et de bentone présentent à la fois une excellente résistance aux frottements à sec, une bonne tenue en présence d'huile d'olive et une bonne résistance à la fragmentation.

[0552] Exemples 6 à 8 - Résultats en présence de Glyceryl Rosinate

[0553] [Tableaux6]

Essai		Glycéryl Rosinate (C) (%m)	Distear-d imonium Hectorite (D) (%m)	Ethanol (%m)	Isododécane (%m)	RED 7 CI 15850 (%m)	[CR Frot Sec/CR Sec] (%)	[CR Frot Olive Oil/CR Sec] (%)	Resistance fragmentation
1	H I	0	0	45	45	10	50,0 ± 2,1	13,8 ± 2,5	-
6	H I	14	0	38	38	10	82,7 ± 3,2	45,1 ± 4,8	5
3	H I	0	14	38	38	10	87,3 ± 1,2	51,9 ± 6,7	1
7	E x	10	4	40	36	10	105,7 ± 0,8	44,6 ± 1,4	5

[0554] [Tableaux7]

Essai		Glycér yl Rosinate (C) (%m)	Disteardim onium Hectorite (an d) Propylene Carbonate (E) (%m)	Ethanol (%m)	Isododécane (%m)	RED 7 CI 15850 (%m)	[CR Frot Sec/CR Sec] (%)	[CR Frot Olive Oil/CR Sec] (%)	Resistance fragmentation
1	H I	0	0	45	45	10	50,0 ± 2,1	13,8 ± 2,5	-
6	H I	14	0	38	38	10	87,7 ± 5,4	49,1 ± 3,2	5
8	E x	10	40	40	0	10	103,6 ± 2,1	53,5 ± 6,2	5

[0555] Les compositions de l'invention, contenant des associations de Glycéryl Rosinate et de bentone présente une bonne résistance aux frottements à sec, une bonne tenue en présence d'huile d'olive et une bonne résistance à la fragmentation.

[0556] Exemples 9 à 11 - Résultats en présence de Protium Heptaphyllum

[0557] [Tableaux8]

Essai		Protium heptaphyllum (B) (%m)	Distear-d imonium Hectorite (D) (%m)	Ethan ol (%m)	Isodo- décan e (%m)	RED 7 CI 15850 (%m)	[CR Frot Sec/CR Sec] (%)	[CR Frot Olive Oil/CR Sec] (%)	Resistance fragmentation
1	H I	0	0	45	45	10	50,0 ± 2,1	13,8 ± 2,5	-
9	H I	14	0	38	38	10	84,7 ± 6,7	50,1 ± 6,2	5
3	H I	0	14	38	38	10	87,3 ± 1,2	51,9 ± 6,7	1
10	E x	10	40	40	0	10	105,9 ± 1,1	49,9 ± 2,5	5

[0558] [Tableaux9]

Essai		Protium heptaphyllum (B) (%m)	Disteardi monium Hectorite(and) Propylene Carbonate (E) (%m)	Ethan ol (%m)	Isod o-dé cane (%m)	RED 7 CI 15850 (%m)	[CR Frot Sec/CR Sec] (%)	[CR Frot Olive Oil/CR Sec] (%)	Resistance fragmentation
1	H I	0	0	45	45	10	50,0 ± 2,1	13,8 ± 2,5	-
9	H I	14	0	38	38	10	87,7 ± 5,4	49,1 ± 3,2	5
11	E x	10	40	40	0	10	104,0 ± 2,1	49,2 ± 4,4	5

[0559] Les compositions de l'invention, contenant des associations de Protium Hep-taphyllum et de bentone présentent à la fois une excellente résistance aux frottements à sec, une bonne tenue en présence d'huile d'olive et une bonne résistance à la fragmentation.

Revendications

- [Revendication 1] Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable :
- a- au moins une huile volatile,
 - b- au moins un alcool volatil,
 - c- au moins une résine naturelle, et
 - d- au moins une argile.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication précédente, dans laquelle le rapport pondéral de la quantité totale d'huile(s) volatile(s) et d'alcool(s) volatils sur la quantité de résine(s) naturelle(s) est supérieur à 1 ;
- de préférence :
- le rapport pondéral de la quantité d'huile(s) volatile(s) sur la quantité de résine(s) naturelle(s) est supérieur à 0,5 ; de préférence supérieur à 1 ; et/ou
 - le rapport pondéral de la quantité d'alcool(s) volatil(s) sur la quantité de résine(s) naturelle(s) est supérieur à 0,5 ; de préférence supérieur à 1.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'huile volatile est choisie parmi les huiles hydrocarbonées volatiles, les huiles siliconées volatiles et leurs mélanges, de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées volatiles, de préférence choisies parmi les isoalcane en C8-C16, en particulier l'huile volatile hydrocarbonée est choisie parmi l'isododécane, des alcanes linéaires ou ramifiés, en C9-C12, et/ou des mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécan (C13) ; de préférence elle comprend l'isododécane ; en particulier l'huile volatile hydrocarbonée est l'isododécane.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les huiles volatiles sont au moins partiellement d'origine végétale.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral de la quantité d'huile(s) volatile(s) sur la quantité de résine(s) naturelle(s) est compris dans la gamme de 0,5 à 50, de préférence 1 à 30, de préférence de 3 à 20 ; de préférence de 5 à 18, de préférence de 8 à 15.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'alcool volatil est choisi parmi les alcools en C1-C4, de préférence choisi parmi : l'éthanol, l'isopropanol, le tertio-

- butanol, le n-butanol, et leurs mélanges ; de préférence l'éthanol.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral de la quantité d'alcool(s) volatil(s) sur la quantité de résine(s) naturelle(s) est compris dans la gamme de 0,5 à 50, de préférence 1 à 30 ; de préférence de 1,2 à 20 ; de préférence de 1,5 à 15.
- [Revendication 8] Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral de la quantité d'huile(s) volatile(s) sur la quantité d'alcool(s) volatil(s) est compris dans la gamme de préférence de 0,01 à 100, de préférence de 0,1 à 10 ; de préférence de 0,5 à 5 ; de préférence de 1 à 4.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la teneur en poids d'huile(s) volatile(s) est supérieure à la teneur en poids d'alcool(s) volatil(s), elle-même supérieure à la teneur en poids de résine(s) naturelle(s), sur le poids total de la composition.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite au moins une résine est choisie parmi : a) les résines d'acaroides, b) les ambres, c) l'asphaltite et la gilsonite, d) le baume du Pérou, e) le baume de Tolu, f) les résines de Benjoin, g) le baume du Canada, h) les résines de copals, i) les damars, j) les élémis, k) les encens, l) les galbanums, m) les labdanums, n) les mastiques o) la Myrrhe, p) la Sandaraque, q) Les gommes laques, r) la Styrax, s) Térébenthine, t) les colophanes, notamment Rosin, rosinat et huiles de Tall, v) les résines extraites de cires végétales, et les mélanges de ces résines ; de préférence la ou les résines naturelles sont choisies parmi j), k), t), u) et v), et les mélanges de ces résines ; lesdites résines pouvant être notamment estérifiées, salifiées, adduits, modifiées par des phénols, dimérisées et/ou hydrogénées.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins une résine de nom INCI comprenant au moins l'un des termes suivants : EUPHORBIA CERIFERA WAX EXTRACT, CANDELLILA WAX EXTRACT, PROTIUM HEPTAPHYILLUM RESIN, SHOREA ROBUSTA RESIN, ou GLYCERYL ROSINATE ; et leurs mélanges.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine contient au moins 30% de composés terpéniques, de préférence au moins 40% en poids de composés terpéniques, de préférence au moins 50% de composés terpéniques, de

manière encore plus préférée au moins 60% de composés terpéniques, voire mieux au moins 70% de composés terpéniques, en poids sur le poids total de résine.

[Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine comprend au moins 10%, de préférence au moins 20% en poids, de préférence au moins 30% en poids, de préférence au moins 35% en poids, de composés polyterpéniques, sur le poids total de la résine représentant 100%.

[Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine comprend moins de 70% en poids de composés monoterpéniques ou sesquiterpéniques, sur le poids total de la résine représentant 100%, de préférence moins de 60% en poids, de préférence moins de 50% en poids, de préférence moins de 30% en poids, de préférence moins de 15% en poids, de composés monoterpéniques ou sesquiterpéniques, sur le poids total de la résine représentant 100%.

[Revendication 15] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine contient au moins un composé diterpénique ; de préférence dérivé d'acide abiétique ; notamment naturel ou modifié chimiquement ; de préférence choisie parmi les résines de colophane, en particulier lesdites résines comportent des acides colophanes, de préférence majoritairement choisis parmi les acides de type abiétique et de type pimarique, leurs dérivés notamment issus de la polymérisation, de l'hydrogénation et/ou de l'estérification des acides de colophanes, par exemple avec des alcools polyhydriques tels que l'éthylène glycol, le glycérol, le pentaérythritol ; et leurs mélanges ; de préférence ladite résine contient au moins un ester d'acide de colophane choisi dans le groupe constitué par le rosinate de glycéryle, le rosinate de pentaérythrityle, le rosinate de silicone, le rosinate de diéthylène glycol, le rosinate hydrogéné de dimère dilinoléyle, l'hexahydroxystéarate/hexastéarate/hexarosinate de dipentaérythrityle, le dibéhénate de glycéryle/rosinate hydrogéné, le diisostéarate de glycéryle/rosinate hydrogéné, le rosinate de glycéryle trihydrogéné, le rosinate de glycol, le rosinate de méthyle hydrogéné, le rosinate de méthyle, le rosinate de pentaérythrityle hydrogéné, le rosinate de triéthylène glycol hydrogéné ; et leurs mélanges ; plus préférentiellement choisis parmi le rosinate de glycéryle.

[Revendication 16] Composition selon la revendication précédente dans laquelle la teneur

- totale en composés diterpéniques de la résine est d'au moins 20%, de préférence d'au moins 30 %, de préférence d'au moins 40%, en poids de composé(s) diterpénique(s) sur le poids total de la résine naturelle.
- [Revendication 17] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite au moins une résine contient au moins un composé triterpénique ; de préférence choisi parmi : alpha-amyrine, beta-amyrine, alpha-amyrone, beta-amyrone, dammadienone, dammadienol, aldehyde ursolique, hydroxyhopanone, aldehyde oleanonique, acide ursolique, acide oléanonique, acide oléanolique, et leurs mélanges ; et de préférence la résine est choisie parmi les résines d'encens, telles que *protium heptaphyllum*, *shorea robusta*.
- [Revendication 18] Composition selon la revendication précédente dans laquelle la teneur totale en composés triterpéniques de la résine est d'au moins 10%, de préférence d'au moins 20%, de préférence d'au moins 30%, et de préférence d'au moins 35% en poids de composé(s) triterpénique(s) sur le poids total de la résine naturelle.
- [Revendication 19] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine présente un poids moléculaire moyen en nombre inférieur ou égale à 10 000 g/mol, notamment allant de 250 à 10 000 g/mol, de préférence inférieur ou égale à 5 000 g/mol, notamment allant de 250 à 5 000 g/mol, mieux, inférieur ou égale à 2 000 g/mol notamment allant de 250 à 2 000 g/mol et encore mieux inférieure ou égale à 1 000 g/mol notamment allant de 250 à 1 000 g/mol.
- [Revendication 20] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou lesdites résines présentent une température de transition vitreuse, celle-ci étant de préférence comprise dans la gamme de 0°C à 200°C, plus préférentiellement de 10°C à 100°C, encore plus préférentiellement de 20°C à 90°C et de manière encore plus préférée de 30°C à 70°C.
- [Revendication 21] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine présente un point de ramollissement, de préférence compris dans la gamme de 20°C à 150°C, plus préférentiellement de 30°C à 100°C, encore plus préférentiellement de 40°C à 90°C.
- [Revendication 22] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les résines est(sont) présent(es) dans ladite composition selon une teneur comprise dans la gamme de 0,1% à 40%, de préférence de 0,5% à 35%, de préférence de 1% à 30 %, de

préférence de 2% à 25%, de préférence de 3 à 22%, et plus préférentiellement de 5% à 20%, en poids par rapport au poids total de la composition représentant 100%.

- [Revendication 23] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la ou les argile(s) est(sont) choisie(s) parmi :
- les argiles d'origine naturelle ou synthétique, telles que smectite, montmorillonite, bentonite, hectorite, attapulgite, sépiolite, vermiculite, goethite, hydroxyapatite, laponite, l'hydrotalcite et leurs mélanges, de préférence bentonite et/ou hectorite, et/ou
 - de préférence les argiles telles que définies précédemment, lesdites argiles étant modifiées avec un composé chimique choisi parmi les amines quaternaires, notamment les sels de di(C1-C4)alkyl(C10-C30)alkylbenzylammonium, les amines tertiaires, les acétates aminés, les imidazolines, les savons aminés, les sulfates gras, les alkyl aryl sulfonates, les oxides amines, et leurs mélanges ; de préférence modifiées par les amines quaternaires notamment modifiées par les sels de di(C1-C4)alkyl(C10-C30)alkylbenzylammonium, tel que les halogénures de stéaralkonium.
- [Revendication 24] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la ou les argiles(s) est(sont) choisie(s) parmi les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium en C10 à C22, de préférence l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium.
- [Revendication 25] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la ou les argiles(s) est(sont) présente(s) dans la composition, en quantité comprise entre 0,05% et 20% en poids, préférentiellement entre 0,1% et 15% en poids, plus préférentiellement entre 0,2 % à 12 % en poids, mieux entre 0,5% et 10% en poids et/ou le rapport pondéral entre la quantité totale de résine(s) et la quantité totale du ou des argile(s) modifié(s), présents dans la composition, va de 0,05 à 200, plus préférentiellement de 0,1 à 100, plus préférentiellement de 0,2 à 50, voire mieux de 0,5 à 20, de préférence de 0,5 à 10.
- [Revendication 26] Composition cosmétique comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une phase huileuse de composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 25, ladite phase huileuse étant une phase continue huileuse.
- [Revendication 27] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de composition huileuse, notamment anhydre, de préférence de dispersion anhydre, de préférence

de solution anhydre ; ou d'une émulsion eau-dans-huile, ou d'une composition à plusieurs phases séparées telle qu'un bi-phase.

- [Revendication 28] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente en outre une phase aqueuse selon une teneur totale en poids comprise dans la gamme de 2 à 95% en poids, de préférence de 10 à 90% en poids, de préférence de 20 à 80% en poids, plus particulièrement de 30 à 60% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.
- [Revendication 29] Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale en phase huileuse est comprise dans la gamme de 5 à 100%, de préférence de 10 à 98% en poids, de préférence de 20 à 90 % en poids, de préférence de 30 à 80% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 30] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'huile ou les huiles volatiles sont de préférence, présentes selon une teneur comprise dans la gamme de 1 à 90% en poids, de préférence de 2 à 70%, de préférence de 3 à 50%, de préférence 5 à 45% en poids, de préférence de 8 à 40% en poids, et encore plus préférentiellement de 10 à 35% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 31] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre au moins un pigment ; de préférence choisi parmi les pigments organiques et/ou les dioxydes de titane et/ou les oxydes de fer, en particulier enrobés par un agent de traitement de surface hydrophobe, notamment par un acide aminé N-acylé et/ou un de ses sels, en particulier par un dérivé d'acide glutamique et/ou un de ses sels, notamment un stéaroyl glutamate, comme par exemple le stéaroyl glutamate d'aluminium ; de préférence la composition comprenant un pigment choisi parmi les pigments organiques et/ou les dioxydes de titane.
- [Revendication 32] Composition selon la revendication précédente, comprenant au moins 2% en poids de pigment(s), de préférence au moins 5% en poids de pigment(s), plus préférentiellement de 5 à 40 % en poids de pigment(s), en particulier de 10 à 30 % en poids, et plus particulièrement de 10 à 20 % en poids de pigment(s) par rapport au poids total de ladite composition.
- [Revendication 33] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un fond de teint, d'un rouge à lèvres, d'un

mascara, d'un eyeliner, d'un concealer ou correcteur, d'un produit pour sourcils, d'un produit de soin de la peau, d'un produit solaire, d'un produit d'hygiène, d'un produit de mise en forme des cheveux, d'un produit de coloration capillaire, ou d'un vernis à ongles.

[Revendication 34] Procédé de revêtement des matières kératiniques, plus particulièrement de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques, telles que la peau, caractérisé en ce qu'il comprend l'application sur les matières kératiniques d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 33.

[Revendication 35] Utilisation d'une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 33, pour améliorer la tenue et/ou la résistance aux frottements sans augmenter l'effet collant, d'un film obtenu par application de ladite composition sur les matières kératiniques.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 909600
FR 2206861

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		
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 1 avril 2016 (2016-04-01), anonymous: "Wonder Length Waterproof Mascara", XP093036887, Database accession no. 3903043 * abrégé * -----	1-35	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 11 décembre 2014 (2014-12-11), anonymous: "Waterproof Wild Curl Mascara", XP093036890, Database accession no. 2850589 * abrégé * -----	1-35	
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 4 septembre 2013 (2013-09-04), anonymous: "Bio-Active Regenerating Serum", XP093036894, Database accession no. 2075225 * abrégé * -----	1-35	
X	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 10 juillet 2012 (2012-07-10), anonymous: "Detoxifying Mask", XP093036903, Database accession no. 1831707 * abrégé * -----	1-35	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 avril 2023		Verrucci, Marinella	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2206861 FA 909600**

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 **06-04-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2918272	A1	09-01-2009	AUCUN
US 2011094533	A1	28-04-2011	CA 2773443 A1 12-05-2011
		CN 102740824 A 17-10-2012	
		CN 104224560 A 24-12-2014	
		EP 2493450 A2 05-09-2012	
		JP 5806222 B2 10-11-2015	
		JP 2013508422 A 07-03-2013	
		US 2011094533 A1 28-04-2011	
		US 2011094914 A1 28-04-2011	
		WO 2011056567 A2 12-05-2011	
		WO 2011056568 A2 12-05-2011	