

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Composition cosmétique comprenant au moins un polymère filmogène hydrophobe et au moins une silicone aminée.

②② Date de dépôt : 20.12.18.

③⑦ Priorité :

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 26.06.20 Bulletin 20/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 02.07.21 Bulletin 21/26.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : CORREIA Audrey et TOULOUZAN
Cécile.

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

⑦④ Mandataire(s) : CASALONGA.

FR 3 090 372 - B1



Description

Titre de l'invention : Composition cosmétique comprenant au moins un polymère filmogène hydrophobe et au moins une silicone aminée

- [0001] La présente invention concerne une composition cosmétique comprenant l'association d'au moins un polymère filmogène hydrophobe et d'au moins une silicone aminée dans un solvant organique.
- [0002] La présente invention concerne également un procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, mettant en œuvre ladite composition cosmétique.
- [0003] La présente invention concerne enfin l'utilisation de ladite composition cosmétique pour le conditionnement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.
- [0004] Les cheveux sont généralement abîmés et fragilisés par l'action des agents atmosphériques extérieurs tels que la lumière et les intempéries, et par des traitements mécaniques ou chimiques tels que le brossage, le peignage, les teintures, les décolorations, les permanentes et/ou les défrisages.
- [0005] Ainsi, pour remédier à ces inconvénients, il est maintenant usuel d'avoir recours à des soins capillaires impliquant la mise en œuvre de compositions de soins qui permettent de conditionner les cheveux à la suite de ces traitements afin de leur conférer notamment de la brillance, de la douceur, de la souplesse, de la légèreté, un toucher naturel ainsi que des propriétés de démêlage.
- [0006] Ces compositions de soins capillaires peuvent être avantageusement des compositions à appliquer après les shampoings, et qui peuvent se présenter sous la forme de gels, de lotions capillaires ou de crèmes plus ou moins épaisses.
- [0007] Pour améliorer les propriétés cosmétiques de ces compositions, il est connu d'introduire dans ces dernières des agents cosmétiques dits agents conditionneurs destinés principalement à réparer ou à limiter les effets néfastes ou indésirables induits par les différents traitements ou agressions que subissent, de manière plus ou moins répétée, les fibres capillaires. Ces agents de conditionnement peuvent bien entendu également améliorer le comportement cosmétique des cheveux naturels.
- [0008] Dans ce but, on a déjà proposé d'utiliser des composés organiques cosmétiquement actifs tels que des polymères cationiques et des silicones en tant qu'agent de conditionnement, dans des compositions cosmétiques de soin telles que les après-shampoings pour conférer aux cheveux des propriétés cosmétiques satisfaisantes, en particulier de la douceur, de la souplesse, de la légèreté, un toucher naturel ainsi qu'une aptitude au démêlage améliorée.

- [0009] Cependant, l'emploi de ces composés dans des compositions cosmétiques de soin et/ou de conditionnement ne procure pas aux cheveux des propriétés cosmétiques entièrement satisfaisantes et durables. En effet ces compositions procurent généralement des propriétés cosmétiques, telles que le démêlage des cheveux secs et humides, la souplesse, le lissage, la brillance, l'enrobage et le caractère individualisé des cheveux, qui restent insuffisantes et qui ont tendance à s'estomper après un lavage des cheveux avec un shampoing classique.
- [0010] Les compositions de soins capillaires traditionnelles ont également tendance à alourdir les cheveux et à les recouvrir d'un film cassant, crissant ou craquant. Après application, ces compositions peuvent laisser une sensation grasse et rêche, désagréable pour le consommateur.
- [0011] En outre, ces compositions de soin ne donnent pas entière satisfaction en terme d'apport de brillance à la chevelure.
- [0012] Par ailleurs, ces compositions évoluent sensiblement au cours du temps dans des conditions normales de stockage. Cela se traduit par une texture non satisfaisante des compositions.
- [0013] Ainsi, il existe un réel besoin de mettre à disposition une composition de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, ne présentant pas les inconvénients mentionnés ci-avant, c'est-à-dire qui soit notamment capable de procurer de bonnes propriétés de conditionnement, notamment en termes de brillance, tout en apportant une sensation de légèreté et de douceur (ou aspect glissant) aux fibres kératiniques. Ces propriétés doivent non seulement être satisfaisantes dès la première application, mais aussi durables entre deux shampoings.
- La composition doit en outre rester stable dans le temps.
- [0014] Il a été découvert, de façon surprenante, qu'une composition, comprenant l'association particulière d'au moins un polymère filmogène hydrophobe et d'au moins une silicone aminée dans au moins un solvant organique, permettait d'atteindre les objectifs exposés ci-avant.
- [0015] La présente demande a donc pour objet une composition cosmétique comprenant :
- a) un ou plusieurs polymères filmogènes hydrophobes, de préférence choisis parmi les résines hydrocarbonées et les copolymères séquencés hydrocarbonés,
 - b) une ou plusieurs silicone(s) aminée(s), et
 - c) un ou plusieurs solvant(s) organique(s).
- [0016] L'association d'un polymère filmogène hydrophobe avec une silicone aminée, apporte de bonnes propriétés de conditionnement, et notamment de la souplesse, du lissage, de la brillance aux fibres kératiniques tout en leur conférant un très bon toucher naturel non gras et non chargé avec un enrobage glissant. Ainsi les fibres

traitées avec la composition selon l'invention ne sont pas alourdies et présentent une sensation agréable de légèreté.

[0017] La composition selon la présente invention permet également de restaurer la brillance naturelle des fibres kératiniques abîmées ou dégradées, voire d'améliorer la brillance des fibres kératiniques non abîmées ou dégradées.

[0018] En outre, la composition selon l'invention permet d'apporter ces propriétés de conditionnement sur cheveux humides et secs, en application rincée ou non, avec ou sans apport de chaleur induite notamment par l'intermédiaire d'un sèche-cheveux et/ou d'un fer à lisser.

[0019] Par ailleurs, les propriétés de conditionnement procurées par la composition selon l'invention résistent bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux, telles que la lumière, les intempéries, le lavage, la transpiration.

[0020] La présente invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique anhydre telle que définie précédemment.

[0021] La présente invention concerne aussi l'utilisation de ladite composition cosmétique anhydre pour le conditionnement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

[0022] [fig.1] montre les mesures de brillance (exprimée en unité arbitraire) obtenues pour des mèches de cheveux traitées avec des compositions selon l'invention (A1 et A2) et les compare avec celles obtenues pour des mèches de cheveux traitées avec des compositions comparatives (B1 et B2). Les mesures de brillance de mèches de cheveux naturels châtains et « dégradés » (Dégradés) sont également montrées dans cette figure.

[0023] D'autres objets, caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

[0024] Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine, notamment dans les expressions « compris entre » et « allant de ... à ... ».

Par ailleurs, l'expression « au moins un » utilisée dans la présente description est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».

[0025] *Les polymères filmogènes hydrophobes*

La composition selon la présente invention comprend (a) un ou plusieurs polymères filmogènes hydrophobes, de préférence choisis parmi les résine(s) hydrocarbonée(s) et/ou les copolymères séquencés (ou bloc) hydrocarbonés.

[0026] Dans la présente demande, on entend par « polymère filmogène », un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un dépôt macroscopiquement continu, et de préférence un dépôt cohésif, et mieux encore un dépôt

dont la cohésion et les propriétés mécaniques sont telles que ledit dépôt peut être isolable et manipulable isolément, par exemple lorsque ledit dépôt est réalisé par coulage sur une surface anti-adhérente comme une surface téflonnée ou siliconée.

[0027] Par polymère « hydrophobe » ou « non hydrosoluble », on entend que le polymère n'est pas soluble dans l'eau, selon la définition ci-après.

[0028] Par polymère hydrosoluble, on entend que le polymère se dissout dans l'eau ou dans un mélange 50/50 en volume d'eau et d'éthanol, ou bien dans un mélange d'eau et d'isopropanol, sans modification de pH, à une teneur en matière sèche de 5 % en poids, à température ambiante (25°C, 1 atm.). On considère que le polymère est soluble s'il ne forme pas de précipité ou d'agglomérat visible à l'œil, quand il est mis en solution, et qu'il conduit donc à une solution limpide.

[0029] Dans un mode de réalisation particulier, la composition comprend une ou plusieurs résines hydrocarbonées, en tant que polymères filmogènes hydrophobes.

Par résine hydrocarbonée, on entend au sens de l'invention une résine constituée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

[0030] La ou les résines hydrocarbonées sont avantageusement choisies parmi les polymères de faible poids moléculaire qui peuvent être classifiés, selon le type de monomère qu'elles comprennent, en :

- résines hydrocarbonées indéniques, de préférence telles que les résines issues de la polymérisation en proportion majoritaire de monomère indène et en proportion minoritaire de monomère choisi parmi le styrène, le méthylindène, le méthylstyrène et leurs mélanges. Ces résines pouvant éventuellement être hydrogénées. Ces résines peuvent présenter un poids moléculaire allant de 290 à 1 150 g/mol ;

Comme exemples de résines indéniques, on peut citer celles commercialisées sous la référence ESCOREZ 7105 par la société Exxon Chem., NEVCHEM 100 et NEVEX 100 par la société Neville Chem., NORSOLENE S105 par la société Sartomer, PICCO 6100 par la société Hercules et RESINALL par la société Resinall Corp., ou les copolymères indène/méthylstyrène/styrène hydrogéné commercialisées sous la dénomination « REGALITE » par la société Eastman Chemical, en particulier REGALITE R 1100, REGALITE R 1090, REGALITE R-7100, REGALITE R1010 HYDROCARBON RESIN, REGALITE R1125 HYDROCARBON RESIN ;

[0031] - résines aliphatiques de pentanediène telles que celles issues de la polymérisation majoritairement du monomère 1,3-pentanediène (trans ou cis pipérylène) et de monomère(s) minoritaire(s) choisi(s) parmi l'isoprène, le butène, le 2-méthyl-2-butène, le pentène, le 1,4-pentanediène et leurs mélanges. Ces résines peuvent présenter un poids moléculaire allant de 1 000 à 2 500 g/mol ;

De telles résines du 1,3-pentanediène sont commercialisées par exemple sous les références PICCOTAC 95 par la société Eastman Chemical, Escorez 1304 par la société

Exxon Chemicals, NevTAC 100 par la société Neville Chem. ou Wingtack 95 par la société Goodyear ;

- [0032] - résines mixtes de pentanediène et d'indène, qui sont issues de la polymérisation d'un mélange de monomères de pentanediène et d'indène tels que ceux décrits ci-dessus, comme par exemple les résines commercialisées sous la référence Escorez 2101 par la société Exxon Chemicals., Nevpene 9500 par la société Neville Chem., Hercotac 1148 par la société Hercules., Norsolene A 100 par la société Sartomer, Wingtack 86, Wingtack Extra et Wingtack Plus par la société Goodyear ;
- [0033] - résines diènes des dimères du cyclopentanediène telles que celles issues de la polymérisation de premier monomère choisi parmi l'indène et le styrène, et de deuxième monomère choisi parmi les dimères du cyclopentanediène tels que le dicyclopentanediène, le méthyldicyclopentanediène, les autres dimères du pentanediène, et leurs mélanges. Ces résines présentent généralement un poids moléculaire allant de 500 à 800 g/mol, telles que par exemple celles commercialisées sous la référence BETAPRENE BR 100 par la société Arizona Chemical Co., Neville LX-685-125 et Neville LX-1000 par la société Neville Chem., Piccodiene 2215 par la société Hercules, Petro-Rez 200 par la société Lawter ou Resinall 760 par la société Resinall Corp. ;
- [0034] - résines diènes des dimères de l'isoprène telles que les résines terpéniques issues de la polymérisation d'au moins un monomère choisi parmi α -pinène, le α -pinène, le limonène, et leurs mélanges. Ces résines peuvent présenter un poids moléculaire allant de 300 à 2 000 g/mol. De telles résines sont commercialisées par exemple sous la dénomination PICCOLYTE A115 et S125 par la société Hercules, ZONAREZ 7100 ou ZONATAC 105 LITE par la société ARIZONA Chem.
- [0035] Selon un mode préféré de réalisation, la résine hydrocarbonée est choisie parmi les résines hydrocarbonées solides à température ambiante (20°C).
- [0036] Selon un mode préféré de réalisation, la résine hydrocarbonée est choisie parmi les résines hydrocarbonées indéniques, les résines aliphatiques de pentanediène, les résines mixtes de pentanediène et d'indène, les résines diènes des dimères du cyclopentanediène, les résines diènes des dimères de l'isoprène et leurs mélanges.
- [0037] De façon préférée, la composition comprend au moins une résine hydrocarbonée telle que celles décrites précédemment, et notamment choisie parmi les résines hydrocarbonées indéniques, les résines aliphatiques de pentanediène, et leurs mélanges. Selon un mode préféré de réalisation, la résine hydrocarbonée est choisie parmi les résines hydrocarbonées indéniques.
- [0038] Selon un mode préféré de réalisation, la résine est choisie parmi les copolymères indène/méthylstyrène/styrène hydrogéné.
- [0039] En particulier, on peut utiliser les copolymères indène/méthylstyrène/styrène

hydrogéné, tels que ceux commercialisés sous la dénomination « REGALITE » par la société Eastman Chemical, tels que la REGALITE R 1100 CG HYDROCARBON RESIN, la REGALITE R 1100, la REGALITE R 1090, la REGALITE R-7100, la REGALITE R1010 HYDROCARBON RESIN, la REGALITE R1125 HYDROCARBON RESIN.

- [0040] De préférence, la ou les résines hydrocarbonées (a) sont choisies parmi les résines hydrocarbonées indéniques, les résines aliphatiques de pentanediène, les résines mixtes de pentanediène et d'indène, les résines diènes des dimères du cyclopentanediène, les résines diènes des dimères de l'isoprène et leurs mélanges, plus préférentiellement parmi les résines hydrocarbonées indéniques, les résines aliphatiques de pentanediène, et leurs mélanges, et mieux encore parmi les résines hydrocarbonées indéniques.
- [0041] Lorsque la composition comprend une ou plusieurs résines hydrocarbonées, la teneur totale de la ou des résine(s) hydrocarbonée(s) (a), présente(s) dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,1 à 20% en poids, préférentiellement de 1 à 15% en poids, et plus préférentiellement de 2 à 10% en poids, mieux de 3 à 8% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0042] Dans un autre mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend un ou plusieurs copolymères séquencés hydrocarbonés en tant que polymères filmogènes hydrophobes.
Par polymère « séquencé », on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences distinctes, de préférence au moins 3 séquences distinctes.
- [0043] Dans ce mode de réalisation, la composition selon l'invention comprend au moins un copolymère séquencé hydrocarboné appelé également copolymère bloc hydrocarboné, de préférence un copolymère séquencé soluble ou dispersible dans une phase grasse liquide.
- [0044] Le copolymère bloc hydrocarboné peut être notamment un copolymère dibloc, tribloc, multibloc, radial, étoile, ou leurs mélanges.
- [0045] Par polymère hydrocarboné, on entend au sens de l'invention un polymère constitué uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.
- [0046] De tels copolymères blocs hydrocarbonés sont décrits dans la demande US-A-2002/005562 et dans le brevet US-A-5,221,534.
- [0047] Le copolymère peut présenter au moins un bloc dont la température de transition vitreuse, est de préférence inférieure à 20 °C, de préférence inférieure ou égale à 0 °C, de préférence inférieure ou égale à -20 °C, de préférence encore inférieure ou égale à -40 °C. La température de transition vitreuse dudit bloc peut être comprise entre -150 °C et 20 °C, notamment entre 100 °C et 0 °C.
- [0048] Le copolymère bloc hydrocarboné présent dans la composition selon l'invention est un copolymère formé par polymérisation d'une oléfine. L'oléfine peut être notamment

un monomère à insaturation éthylénique.

[0049] Comme exemple d'oléfine, on peut citer les monomères de carbure éthylénique, ayant notamment une ou deux insaturations éthylénique, ayant de 2 à 5 atomes de carbone tels que l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'isoprène, ou le pentadiène.

[0050] Avantageusement, le copolymère bloc hydrocarboné est un copolymère bloc de styrène et d'oléfine.

[0051] On préfère notamment les copolymères séquencés comprenant au moins un bloc styrène et au moins un bloc comprenant des motifs choisis parmi le butadiène, l'éthylène, le propylène, le butylène, l'isoprène ou un de leurs mélanges.

[0052] Selon un mode préféré de réalisation, le copolymère bloc hydrocarboné est hydrogéné pour réduire les insaturations éthyléniques résiduelles après la polymérisation des monomères.

[0053] En particulier, le copolymère bloc hydrocarboné est un copolymère, éventuellement hydrogéné, à blocs styrène et à blocs éthylène/alkylène en C₃-C₄.

[0054] Comme copolymère dibloc, de préférence hydrogéné, on peut citer les copolymères de styrène-éthylène/propylène, les copolymères de styrène-éthylène/butadiène, les copolymères de styrène-éthylène/butylène. Des polymères diblocs sont notamment vendus sous la dénomination Kraton® G1701E par la société Kraton Polymers. Comme copolymère tribloc, de préférence hydrogéné, on peut citer les copolymères de styrène-éthylène/propylène-styrène, les copolymères de styrène-éthylène/butadiène-styrène, les copolymères de styrène-éthylène/butylène-styrène les copolymères de styrène-isoprène-styrène, les copolymères de styrène-butadiène-styrène. Des polymères triblocs sont notamment vendus sous les dénominations Kraton® G1650, Kraton® G1652, Kraton® D1101, Kraton® D1102, Kraton® D1160 par la société Kraton Polymers.

[0055] Selon un mode de réalisation de la présente invention, le copolymère bloc hydrocarboné est un copolymère dibloc styrène-éthylène/propylène, notamment tel que les polymères diblocs vendus sous la dénomination Kraton® G1701E par la société Kraton Polymers.

[0056] Lorsque la composition comprend un ou plusieurs copolymères séquencés hydrocarbonés, la teneur totale du ou des copolymères séquencés hydrocarbonés (a), présent(s) dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,1 à 20% en poids, préférentiellement de 1 à 15% en poids, et plus préférentiellement de 2 à 10% en poids, mieux de 3 à 8% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0057] La teneur totale du ou des polymères filmogènes hydrophobes (a), présent(s) dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,1 à 20% en poids, préférentiellement de 1 à 15% en poids, et plus préférentiellement de 2 à 10% en poids, mieux de 3 à 8% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0058] *Les silicones aminées*

La composition selon la présente invention comprend en outre (b) une ou plusieurs silicone(s) aminée(s).

On désigne par silicone aminée toute silicone comportant au moins une amine primaire, secondaire, tertiaire ou un groupement ammonium quaternaire.

[0059] Les masses moléculaires moyennes en poids de ces silicones aminées peuvent être mesurées par Chromatographie par Perméation de Gel (GPC) à température ambiante (25°C) en équivalent polystyrène. Les colonnes utilisées sont des colonnes μ styragel. L'éluant est le THF, le débit est de 1 ml/mn. On injecte 200 μ l d'une solution à 0,5 % en poids de silicone dans le THF. La détection se fait par réfractométrie et UVmétrie.

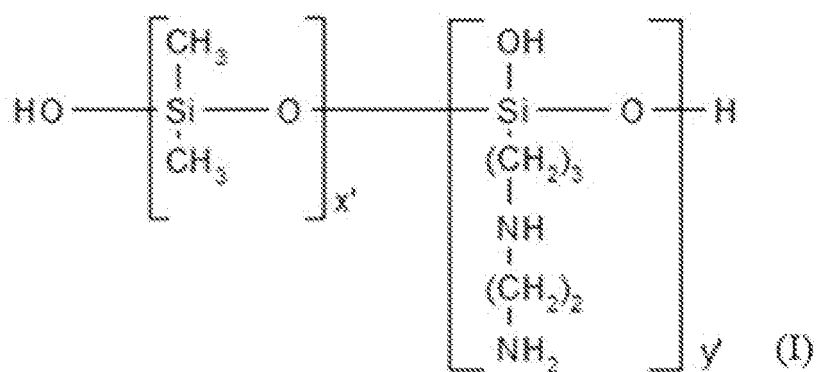
[0060] Dans tout ce qui suit, on entend désigner par silicone, en conformité avec l'acceptation générale, tous polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou par polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane - Si-O-Si-), des groupes hydrocarbonés éventuellement substitués, étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les groupes hydrocarbonés les plus courants sont les groupes alkyles, notamment en C₁-C₁₀, et en particulier méthyle, les groupes fluoroalkyles dont la partie alkyle est en C₁-C₁₀, les groupes aryles et en particulier phényle.

[0061] Les silicones aminées appropriées pouvant être utilisées conformément à la présente invention comprennent, sans s'y limiter, les silicones aminées volatiles et non volatiles, cycliques, linéaires et ramifiées, ayant une viscosité allant de 5*10⁻⁶ à 2,5 m²/s à 25°C, par exemple de 1*10⁻⁵ à 1 m²/s.

[0062] De préférence, la ou les silicones aminées sont choisies parmi :

a) les polysiloxanes répondant à la formule (I) :

[0063]



[0064] dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers tels que la masse moléculaire moyenne

en poids (Mw) est compris entre 5000 et 500000 g/mol ;

[0065] b) les silicones aminées répondant à la formule (II) :



dans laquelle :

- G, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en C₁-C₈, par exemple méthyle, ou alcoxy en C₁-C₈, par exemple méthoxy,
- a, a' identiques ou différents, désignent 0 ou un entier de 1 à 3, en particulier 0, sous réserve qu'au moins l'un de a ou a' soit égal à zéro,
- b désigne 0 ou 1, en particulier 1,
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10 ; et
- R', identique ou différent, désigne un radical monovalent de formule -C_qH_{2q}L dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

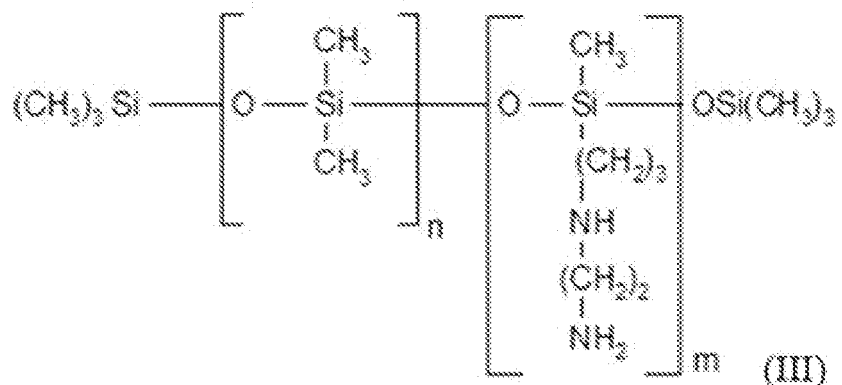
- -NR''-Q-N(R'')₂,
- -N(R'')₂,
- -N⁺(R'')₃ A⁻,
- -N⁺H(R'')₂ A⁻,
- -N⁺H₂(R'') A⁻,
- -NR''-Q-N⁺(R'')H₂ A⁻,
- -NR''-Q-N⁺(R'')₂H A⁻ et
- -NR''-Q-N⁺(R'')₃ A⁻,

dans lesquels R'', identique ou différent, désigne hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle en C₁-C₂₀ ; Q désigne un groupement de formule C_rH_{2r}, linéaire ou ramifié, r étant un entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4 ; et A⁻ représente un anion cosmétiquement acceptable, notamment halogénure tel que fluorure, chlorure, bromure ou iode.

[0066] Selon un premier mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (II) sont choisies parmi les silicones dénommées

« triméthylsilylamodiméthicone » répondant à la formule (III) :

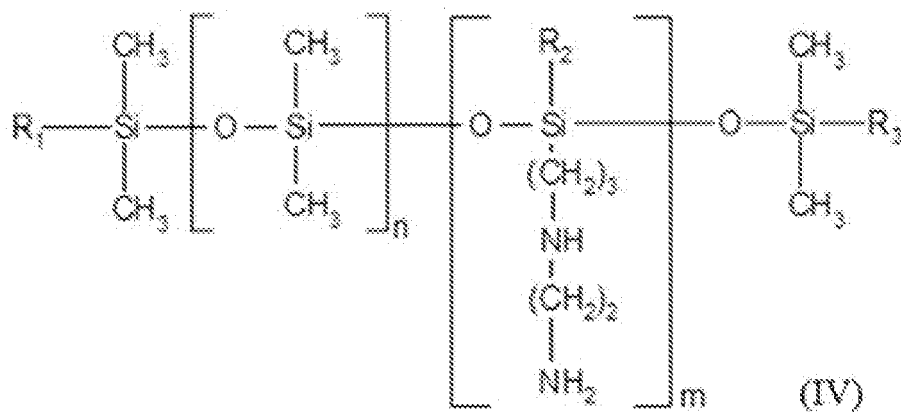
[0067]



[0068] dans laquelle m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10.

[0069] Selon un deuxième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (II) sont choisies parmi les silicones de formule (IV) suivante :

[0070]



[0071] dans laquelle :

- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 1000, en particulier de 50 à 250 et plus particulièrement de 100 à 200 ; n désignant un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 249 et plus particulièrement de 125 à 175 et m désignant un nombre de 1 à 1000, notamment de 1 à 10, plus particulièrement de 1 à 5 ; et

- R₁, R₂, R₃, identiques ou différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄, l'un au moins des radicaux R₁ à R₃ désignant un radical alcoxy.

De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

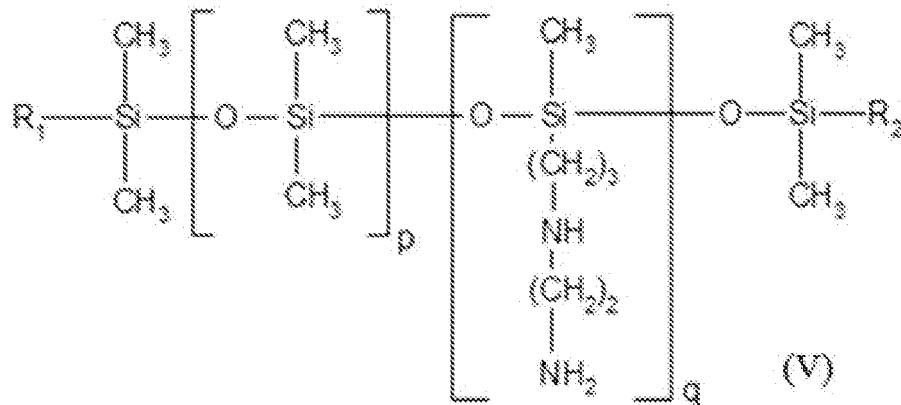
Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va de préférence de 0,2:1 à 0,4:1 et de préférence de 0,25:1 à 0,35:1 et plus particulièrement est égal à 0,3:1.

La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones va de préférence de 2000 à 1000000 g/mol, plus particulièrement de 3500 à 200000 g/mol.

[0072] Selon un troisième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la

formule (II) sont choisies parmi les silicones de formule (V) suivante :

[0073]



[0074] dans laquelle :

- p et q sont des nombres tels que la somme (p + q) varie de 1 à 1000, en particulier de 50 à 350, et plus particulièrement de 150 à 250 ; p désignant un nombre de 0 à 999 et notamment de 49 à 349 et plus particulièrement de 159 à 239 et q désignant un nombre de 1 à 1000, notamment de 1 à 10 et plus particulièrement de 1 à 5 ; et
- R₁, R₂, différents, représentent un radical hydroxy ou alcoxy en C₁-C₄, l'un au moins des radicaux R₁ ou R₂ désignant un radical alcoxy.

De préférence le radical alcoxy est un radical méthoxy.

Le rapport molaire hydroxy/alcoxy va généralement de 1:0,8 à 1:1,1 et de préférence de 1:0,9 à 1:1 et plus particulièrement est égal à 1:0,95.

La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone va de préférence de 2000 à 200000 g/mol, plus préférentiellement de 5000 à 100000 g/mol et en particulier de 10000 à 50000 g/mol.

[0075] Les produits commerciaux comprenant des silicones de structure (IV) ou (V) peuvent inclure dans leur composition une ou plusieurs autres silicones aminées dont la structure est différente des formules (IV) ou (V).

Un produit contenant des silicones aminées de structure (IV) est proposé par la société WACKER sous la dénomination BELSIL® ADM 652.

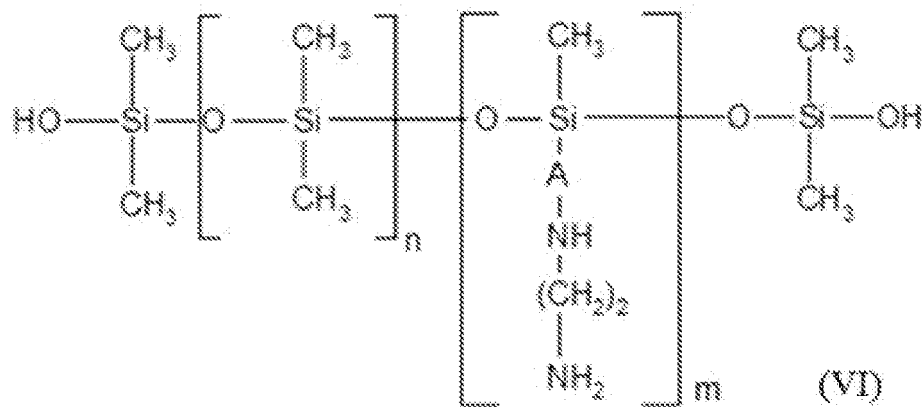
Un produit contenant des silicones aminées de structure (V) est proposé par WACKER sous la dénomination Fluid WR 1300®. Un autre produit contenant des silicones aminées de structure (XIV) est proposé par WACKER sous la dénomination Belsil ADM LOG 1®.

[0076] Lorsque ces silicones aminées sont mises en œuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation sous forme d'émulsion huile dans eau. L'émulsion huile dans eau peut comprendre un ou plusieurs tensioactifs. Les tensioactifs peuvent être de toute nature mais de préférence cationique et/ou non ionique. La taille moyenne en nombre des particules de silicone dans l'émulsion va géné-

ralement de 3 nm à 500 nanomètres. De préférence, notamment comme silicones aminées de formule (V), on utilise des microémulsions dont la taille moyenne des particules va de 5 nm à 60 nm (bornes incluses) et plus particulièrement de 10 nm à 50 nm (bornes incluses). Ainsi, on peut utiliser selon l'invention les microémulsions de silicone aminée de formule (V) proposées sous les dénominations FINISH CT 96 E® ou SLM 28020® par la société WACKER.

[0077] Selon un quatrième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (II) sont choisies parmi les silicones de formule suivante (VI) :

[0078]



[0079] dans laquelle :

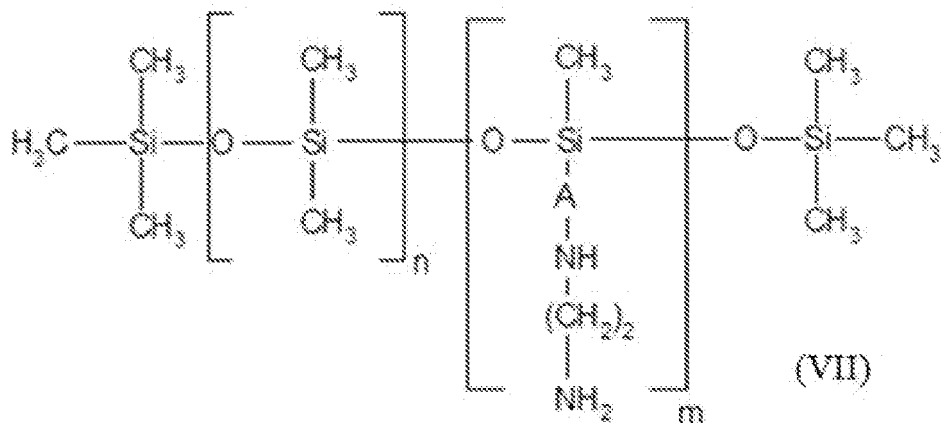
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n désignant un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149 et m désignant un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10 ; et
- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence linéaire.

La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 2000 à 1000000 g/mol et plus particulièrement de 3500 à 200000 g/mol.

Une silicone répondant à cette formule est par exemple la XIAMETER MEM 8299 EMULSION de DOW CORNING.

[0080] Selon un cinquième mode de réalisation, les silicones aminées correspondant à la formule (II) sont choisies parmi les silicones de formule suivante (VII) :

[0081]



[0082] dans laquelle :

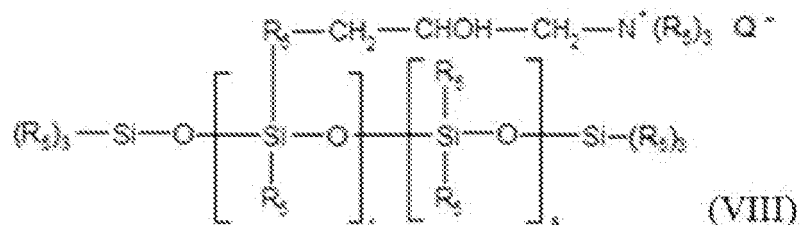
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000 et en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10 ; et
- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone et de préférence 4 atomes de carbone. Ce radical est de préférence ramifié.

La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de ces silicones aminées va de préférence de 500 à 1000000 g/mol et plus particulièrement de 1000 à 200000 g/mol.

Une silicone répondant à cette formule est par exemple la DC2-8566 Amino Fluid de DOW CORNING.

[0083] c) les silicones aminées répondant à la formule (VIII) :

[0084]



[0085] dans laquelle :

- R₅ représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C₁-C₁₈, ou alcényle en C₂-C₁₈, par exemple méthyle ;
- R₆ représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C₁-C₁₈ ou un radical alkylèneoxy divalent en C₁-C₁₈, par exemple en C₁-C₈ relié au Si par une liaison SiC ;
- Q⁻ est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate ;
- r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 20, en particulier de 2 à 8 ;

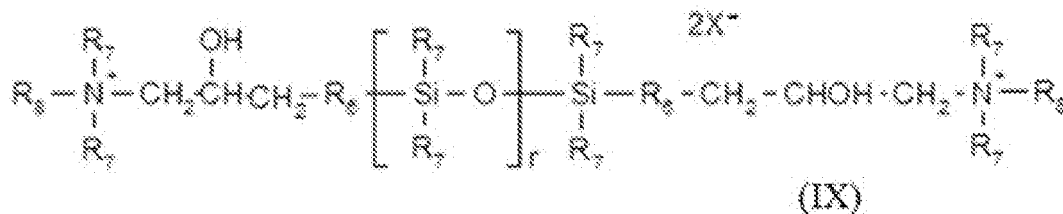
et

- s représente une valeur statistique moyenne allant de 20 à 200, en particulier de 20 à 50.

De telles silicones aminées sont notamment décrites dans le brevet US 4 185 087.

[0086] d) les silicones à ammonium quaternaire de formule (IX)

[0087]



[0088] dans laquelle :

- R_7 , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C_1 - C_{18} , un radical alcényle en C_2 - C_{18} ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone, par exemple méthyle ;

- R_6 représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C_1 - C_{18} ou un radical alkylèneoxy divalent en C_1 - C_{18} , par exemple en C_1 - C_8 relié au Si par une liaison SiC ;

- R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C_1 - C_{18} , un radical alcényle en C_2 - C_{18} , un radical $-R_6-NHCOR_7$;

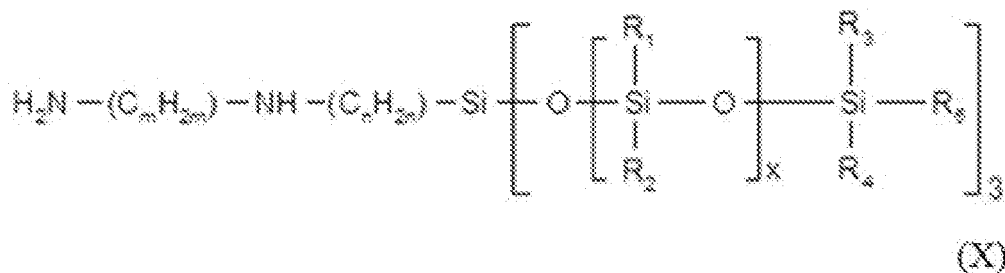
- X^- est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate ; et

- r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 200, en particulier de 5 à 100.

De telles silicones aminées sont notamment décrites dans la demande de brevet EP-A 0 530 974.

[0089] e) les silicones aminées de formule (X) :

[0090]

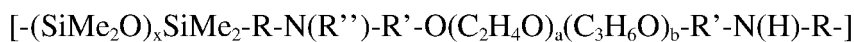


[0091] dans laquelle :

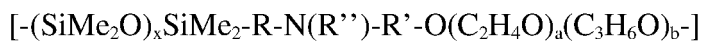
- R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C₁-C₄ ou un groupement phényle,
- R₅ désigne un radical alkyle en C₁-C₄ ou un groupement hydroxyle,
- n est un entier variant de 1 à 5,
- m est un entier variant de 1 à 5, et
- x est choisi de manière telle que l'indice d'amine varie de 0,01 à 1 meq/g ;

[0092] f) les silicones aminées polyoxyalkylénées multibloc, de type (AB)_n, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc polyoxyalkyléné comportant au moins un groupement amine.

[0093] Lesdites silicones sont de préférence constituées d'unités répétitives de formules générales suivantes :



ou bien



dans lesquelles :

- a est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence allant de 5 à 200, plus particulièrement allant de 10 à 100 ;
- b est un nombre entier compris entre 0 et 200, de préférence allant de 4 et 100, plus particulièrement entre 5 et 30 ;
- x est un nombre entier allant de 1 à 10000, plus particulièrement de 10 à 5000 ;
- R'' est un atome d'hydrogène ou un méthyl ;
- R, identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en C₂-C₁₂, linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène ; de préférence, R, identiques ou différents, désignent un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂- ; préférentiellement R désignent un radical CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂- ; et
- R', identiques ou différents, représentent un radical divalent hydrocarboné en C₂-C₁₂, linéaire ou ramifié, comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène ; de préférence, R', identiques ou différents, désignent un radical éthylène, un radical propylène linéaire ou ramifié, un radical butylène linéaire ou ramifié, ou un radical CH₂CH₂CH₂OCH₂CH(OH)CH₂- ; préférentiellement R' désignent -CH(CH₃)-CH₂-.

[0094] Les blocs siloxane représentent de préférence 50 et 95 % en moles du poids total de la silicone, plus particulièrement de 70 à 85 % en moles.

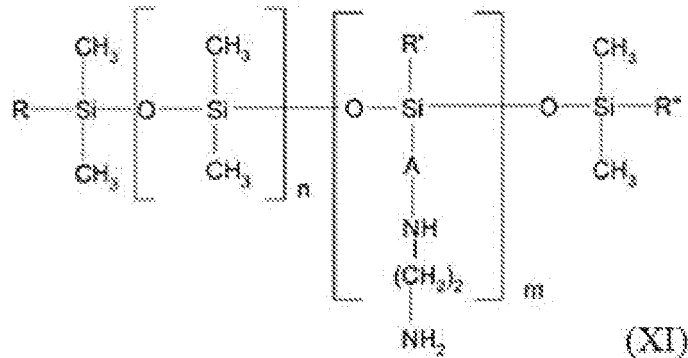
Le taux d'amine est de préférence compris entre 0,02 et 0,5 meq/g de copolymère dans une solution à 30 % dans le dipropylèneglycol, plus particulièrement entre 0,05 et 0,2.

La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone est de préférence comprise entre 5000 et 1000000 g/mol, plus particulièrement entre 10000 et 200000 g/mol.

On peut notamment citer les silicones commercialisées sous les dénominations Silsoft A-843 ou Silsoft A+ par Momentive.

[0095] g) les silicones aminées de formules (XI) et (XII) :

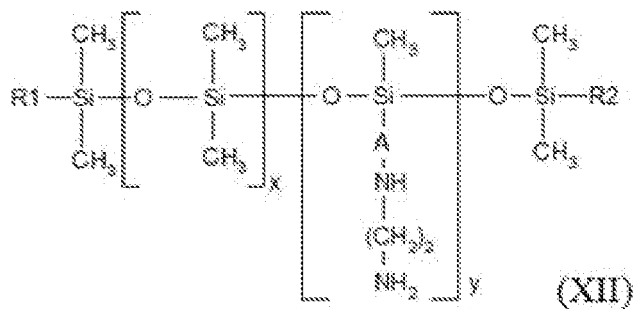
[0096]



[0097] dans laquelle :

- R, R' et R'', identiques ou différents, désignent un groupe alkyle en C₁-C₄ ou un groupe hydroxyle,
- A désigne un radical alkylène en C₃ ; et
- m et n sont des nombres tels que la masse moléculaire moyenne en poids du composé est comprise entre 5000 et 500000.

[0098]



[0099] dans laquelle :

- x et y sont des nombres allant de 1 à 5000 ; de préférence x va de 10 à 2000, et plus préférentiellement de 100 à 1000 ; de préférence y va de 1 à 100 ;
- R₁ et R₂, identiques ou différents, de préférence identiques, désignent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 12 à 20 atomes de carbone ; et
- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 2 à 8 atomes de carbone.

[0100] De préférence, A comprend de 3 à 6 atomes de carbone, plus préférentiellement 4 atomes de carbone ; de préférence A est ramifié.

[0101] On peut citer en particulier les groupes divalents suivants:

[0102] -CH₂CH₂CH₂- et -CH₂CH(CH₃)CH₂-.

[0103] De préférence, R₁ et R₂ sont des groupes alkyle linéaires saturés indépendants comprenant 6 à 30 atomes de carbone, de préférence 8 à 24 atomes de carbone et en particulier de 12 à 20 atomes de carbone; on peut citer en particulier les groupes dodécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, nonadécyle et éicosyle; et préférentiellement, R₁ et R₂, identiques ou différents, sont choisis parmi les groupes hexadécyle (cétyle) et octadécyle (stéaryle).

[0104] La ou les silicones aminées sont de préférence de formule (XII) avec:

- x allant de 10 à 2 000, et en particulier de 100 à 1 000;

- y allant de 1 à 100;

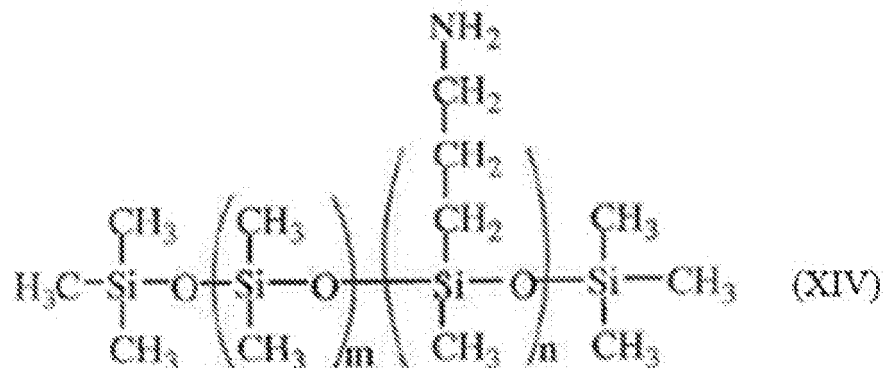
- A comprenant de 3 à 6 atomes de carbone et notamment 4 atomes de carbone; de préférence, A est ramifié; et plus particulièrement, A est choisi parmi les groupes divalents suivants: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$; et

- R₁ et R₂ étant indépendamment des groupes alkyles linéaires saturés comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 24 atomes de carbone et en particulier de 12 à 20 atomes de carbone; choisis notamment parmi les groupes dodécyle, tétradécyle, pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle, nonadécyle et éicosyle; préférentiellement, R₁ et R₂, identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes hexadécyle (cétyle) et octadécyle (stéaryle).

[0105] Une silicone préférée de formule (XII) est la bis-céarylmodiméthicone. On peut citer en particulier la silicone aminée vendu sous le nom SILSOFT AX par Momentive.

[0106] h) les polysiloxanes et notamment les polydiméthylsiloxanes, comportant des groupes amines primaires à une seule extrémité de chaîne ou sur les chaînes latérales, tels que ceux de formule (XIV), (XV) ou (XVI) :

[0107]

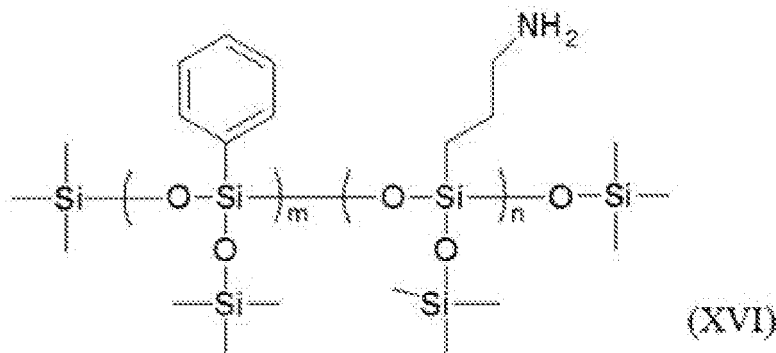


[0108] ou

[0109] $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (XV)

[0110] ou

[0111]



[0112] Dans la formule (XIV), les valeurs de n et m sont telles que la masse moléculaire moyenne en poids de la silicone aminée est comprise entre 1000 et 55000.

A titre d'exemples de silicones aminées de formule (XIV), on peut citer les produits vendus sous les dénominations AMS-132, AMS-152, AMS-162, AMS-163, AMS-191 et AMS-1203 par la société Gelest et KF-8015 par la société Shin Etsu.

[0113] Dans la formule (XV), la valeur de n est telle que la masse moléculaire moyenne en poids de la silicone aminée est comprise entre 500 et 3000.

A titre d'exemple de silicones aminées de formule (XV), on peut citer les produits vendus sous les dénominations MCR-A11 et MCR-A12 par la société Gelest.

[0114] Dans la formule (XVI), les valeurs de n et m sont telles que la masse moléculaire moyenne en poids de la silicone aminée est comprise entre 500 et 50000.

A titre d'exemple de silicones aminées de formule (XVI), on peut citer l'aminopropyl phenyl triméthicone vendue sous la dénomination DC 2-2078 fluid par la société Dow Corning.

[0115] i) et leurs mélanges.

[0116] De préférence, la ou les silicones aminées (b) sont choisie(s) parmi les silicones aminées de formules (II), (XII), (XVI) et leurs mélanges, plus préférentiellement choisies parmi les silicones aminées de formules (XII), et leurs mélanges, et mieux encore la silicone aminée (b) est la bis-cétéaryl amodiméthicone.

[0117] La teneur de la ou des silicone(s) aminée(s) (b), présente(s) dans la composition selon la présente invention, va de préférence de 0,05 à 10% en poids, préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, et plus préférentiellement de 0,2 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0118] Le rapport pondéral (Ra) entre la teneur totale en polymère(s) filmogène(s) hydrophobe(s) (a) et la teneur totale de la ou des silicone(s) aminée(s) (b) est de préférence supérieur ou égal à 1, plus préférentiellement supérieur ou égal à 2, et mieux encore ce rapport pondéral (Ra) va de 5 à 15.

[0119] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, Le rapport pondéral (Ra) entre la teneur totale en résine(s) hydrocarbonée(s) (a) et la teneur de la ou des silicone(s)

aminée(s) (b) est de préférence supérieur ou égal à 1, plus préférentiellement supérieur ou égal à 2, et mieux encore ce rapport pondéral (Ra) va de 5 à 15.

[0120] *Les solvants organiques*

La composition selon la présente invention comprend en outre (c) un ou plusieurs solvant(s) organique(s).

[0121] Le ou les solvants organiques selon l'invention peuvent être choisis parmi les alcools en C₁ à C₄, tels que l'éthanol ou l'isopropanol, les polyols et éthers de polyols, tels que la glycérine, le 2-butoxyéthanol, le propylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol, le monométhyléther de propylène glycol, le monoéthyléther de propylène glycol, les alcools ou les éthers aromatiques, comme l'alcool benzylique et le phénoxyéthanol, les huiles hydrocarbonées et leurs mélanges.

[0122] De préférence, le ou les solvants organiques (c) sont choisis parmi les huiles hydrocarbonées. En d'autres termes, la composition selon l'invention comprend une ou plusieurs huiles hydrocarbonées.

[0123] Cette huile peut être volatile (pression de vapeur supérieure ou égale à 0,13 Pa mesurée à 25°C) ou non volatile (pression de vapeur inférieure à 0,13 Pa, mesurée à 25°C).

[0124] De préférence, l'huile hydrocarbonée est volatile.

[0125] L'huile hydrocarbonée est une huile (composé non aqueux) liquide à température ambiante (25°C) et à pression atmosphérique.

[0126] Par « huile hydrocarbonée », on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

[0127] Par « hydrocarbure », on entend un composé constitué uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

[0128] L'huile hydrocarbonée est de préférence choisie parmi :

- les alcanes ramifiés en C₈ à C₁₆ tels que les isoalcanes en C₈ à C₁₆ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls ;

- les alcanes linéaires en C₈ à C₁₆, par exemple tels que le n-dodécane (C₁₂) et le n-tétradécane (C₁₄) vendus par Sasol respectivement sous les références PARAFOL 12-97 et PARAFOL 14-97, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C₁₁) et de n-tridécane (C₁₃) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis, et leurs mélanges ;

- les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle ;

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C_4 à C_{24} , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment des triglycérides d'acide heptanoïque ou d'acide octanoïque, ou bien encore 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 sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; le beurre de karité ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810®, 812® et 818® par la société Dynamit Nobel ;
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés comprenant plus de 16 atomes de carbone, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parleam®, le squalane, les huiles de paraffine, et leurs mélanges ;
- les esters de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que $R_1 + R_2$ soit ≥ 10 , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, les benzoates d'alcools en C_{12} à C_{15} , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyl-dodécyle, des heptanoates, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle, le lactate de 2-octyl-dodécyle ; les esters de polyols et les esters du pentaérythritol ;
- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, et le 2-undécylpentadécanol ; et
- leurs mélanges.

- [0129] Avantageusement, l'huile hydrocarbonée est apolaire (donc formée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène), et mieux, elle est choisie par les hydrocarbures.
- [0130] L'huile hydrocarbonée est de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées

ayant de 8 à 16 atomes de carbone, plus préférentiellement de 10 à 16 atomes de carbone, et mieux encore les huiles apolaires.

- [0131] Préférentiellement, l'huile hydrocarbonée est choisie parmi les alcanes linéaires ou ramifiés en C₈ à C₁₆, et de préférence en C₁₀ à C₁₆, plus préférentiellement choisie parmi les alcanes ramifiés en C₈ à C₁₆, et de préférence en C₁₀ à C₁₆. De manière particulièrement préféré, l'huile hydrocarbonée est choisie parmi l'isododécane, le undécane, le tridécane et leurs mélanges. Plus préférentiellement, la composition selon l'invention comprend de l'isododécane.
- [0132] De préférence lorsque la composition comprend une ou plusieurs huiles hydrocarbonées, ces dernières constituent la ou les seules huiles de la composition, ou sont présentes en une teneur majoritaire par rapport aux huiles additionnelles éventuellement présentes dans la composition.
- [0133] La teneur totale du ou des solvants organiques (c), présents dans la composition selon l'invention, va de préférence de 10 à 99% en poids, préférentiellement de 70 à 98% en poids, et plus préférentiellement de 80 à 95% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0134] La composition selon l'invention peut-être aqueuse ou anhydre.
- [0135] Dans un mode de réalisation préféré, la composition est anhydre. Au sens de la présente invention, on entend par « composition anhydre » une composition comprenant une teneur en eau inférieure ou égale à 1% en poids, de préférence inférieure ou égale à 0,5% en poids, plus préférentiellement encore inférieure ou égale à 0,1% en poids, par rapport au poids total de la composition. Mieux encore, la composition anhydre selon l'invention est totalement exempte d'eau (0%).
- [0136] Dans un autre mode de réalisation préféré, la composition est aqueuse. Au sens de la présente invention, on entend par « composition aqueuse » une composition comprenant de l'eau, à une teneur allant de préférence de 50 à 99% en poids, plus préférentiellement de 60 à 95% en poids, plus préférentiellement encore de 65 à 90% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0137] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, la composition peut comprendre au moins deux phases distinctes, et notamment peut se présenter sous forme d'un biphasé, notamment d'un biphasé comprenant une phase aqueuse et une phase anhydre, les deux phases distinctes se situant de préférence l'une au-dessus de l'autre ; en particulier la phase aqueuse en-dessous de la phase anhydre.
- [0138] *Les silicones phénylées*
La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre une ou plusieurs silicones différentes des silicones aminées (b) et comprenant un ou plusieurs groupe(s) phényle(s), éventuellement substitué, dans leur structure, c'est-à-dire une ou plusieurs silicones phénylées.

- [0139] Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend en outre une ou plusieurs silicones différentes des silicones aminées (b) et comprenant un ou plusieurs groupe(s) phényle(s), éventuellement substitué, dans leur structure.
- [0140] De préférence, la ou les silicones différentes des silicones aminées (b) et comprenant un ou plusieurs groupe(s) phényle(s) sont non volatiles ; elles sont préférentiellement choisies parmi les silicones comprenant deux groupes phényles, les silicones comprenant trois groupes phényles, les silicones comprenant quatre groupes phényles, les silicones comprenant cinq groupes phényles, les silicones comprenant six groupes phényles et leurs mélanges.
- [0141] Une silicone comprenant un ou plusieurs groupes phényles particulièrement préférée est la pentaphényldiméthicone, également connue sous le nom de triméthyl pentaphényl trisiloxane, comme le produit proposé par Dow Corning sous la dénomination commerciale DOW CORNING PH-1555 HRI COSMETIC FLUID®.
- [0142] D'autres silicones comprenant un ou plusieurs groupe(s) phényle(s) utilisables sont les phényltriméthicone et les polyphényltriméthicone ayant de préférence des poids moléculaires d'au moins 3000 Da et/ou des viscosités d'au moins 100 cSt telles que :
- la phényltriméthicone en particulier commercialisée par Evonik Goldschmidt sous les noms commerciaux ABIL AV 350 (300 ± 30 cSt) et ABIL AV 1000 (925-1075 cSt) et également disponible dans le commerce auprès de Dow Corning sous la marque déposée DOW CORNING DC1-0648 (au moins 5000 cSt),
 - la triméthylsiloxylphényl diméthicone, en particulier commercialisée par la société Wacker sous la marque WACKER-BELSIL PDM 1000 (925-1075 cSt), et
 - la diphenylsiloxyl phényltriméthicone, en particulier commercialisée par la société Facconier.
- [0143] La teneur totale de la ou des silicones différentes des silicones aminées (b) et comprenant un ou plusieurs groupe(s) phényle(s), lorsqu'elles sont présentes dans la composition selon l'invention, va de préférence de 0,1 à 10% en poids, préférentiellement de 0,2 à 7% en poids, et plus préférentiellement de 0,5 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0144] Le rapport pondéral (Rb) entre la teneur totale du ou des polymères filmogènes hydrophobes (a) et la teneur totale de la ou des silicone(s) différentes des silicones aminées (b) et comprenant un ou plusieurs groupe(s) phényle(s) est de préférence supérieur ou égal à 1, plus préférentiellement supérieur ou égal à 2, et mieux encore ce rapport pondéral (Rb) va de 2 à 10, et encore plus préférentiellement de 2 à 5.
- [0145] Selon un mode particulier, le rapport pondéral (Rb) entre la teneur totale en résine(s) hydrocarbonée(s) (a) et la teneur totale de la ou des silicone(s) différentes des silicones aminées (b) et comprenant un ou plusieurs groupe(s) phényle(s) est de préférence supérieur ou égal à 1, plus préférentiellement supérieur ou égal à 2, et mieux encore ce

rapport pondéral (Rb) va de 2 à 10, et encore plus préférentiellement de 2 à 5.

[0146] *Les matières colorantes*

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre une ou plusieurs matières colorantes, de préférence choisies parmi les pigments.

[0147] Par « pigment », on entend désigner une particule solide, blanche ou colorée, naturellement insoluble dans les phases hydrophiles et lipophiles liquides usuellement employées en cosmétique ou rendue insoluble par formulation sous forme de laque, le cas échéant. Plus particulièrement le pigment est peu ou pas soluble dans les milieux hydro alcoolique.

[0148] On peut citer comme pigment, les pigments organiques et inorganiques tels que ceux définis et décrits dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry « Pigment organics », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a20 371 et ibid, "Pigments, Inorganic, 1. General" 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a20_243.pub3.

[0149] On peut notamment citer les pigments azoïques qui contiennent un ou plusieurs groupes azoïques A-N=N-B avec A représentant un (hétéro)aryle éventuellement substitué, B représentant (hétéro)aryle éventuellement substitués ou $-\text{CH}[\text{C}(\text{O})-\text{R}]-\text{C}(\text{O})-\text{X}_1-\text{A}'$, A' représentant un (hétéro)aryle éventuellement substitué et R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, avec les groupes A, A' et B (hétéro)aryles qui ne contiennent pas de groupe solubilisants tels que $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$.

[0150] Ils peuvent être particulièrement monoazoïques dont les β -Naphthols, les pigments monoazopyrrolones, les pigments Benzimidazolone ; les pigments diazoïques tels que les pigments diazodiarylides et les Bis(N-acétoacétarylide), les pigments triazoïques ou tétra- azoïques.

[0151] On peut également citer les Pigments Azoïques à Complexes Métalliques « azo metal complex pigment ».

[0152] D'autres pigments sont également intéressants, il s'agit des pigments Isoindolinones et Isoindolines, les pigments Phthalocyanine ; les pigments Quinacridone ; les pigments Perinones ; les pigments Perylène ; les pigments Anthraquinones telles que les Pigments Hydroxyanthraquinones ; les pigments Aminoanthraquinones dont les Acylaminoanthraquinones et les pigments Anthraquinones Azoïques ; les Anthraquinones Hétérocycliques ; les pigments polycarbocycliques Anthraquinones, les Pigments Pyranthrones ; les pigments Anthanthrones ; les pigments Dicotépyrrolopyrroles (DPP) ; les pigments Thioindigo ; les pigments Dioxazines ; les pigments Triphénylmethanes ; les pigments Quinophthalones ; et les pigments Fluorescents.

[0153] Lorsque les colorants comprennent un ou plusieurs groupes solubilisants tels que $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, ces colorants sont rendus insolubles et par conséquent pigments par

formation de laque i.e. par salification (ex. Na, Ca, St, Ba...) et divisé principalement en pigment β -naphthol et acide 2-hydroxy-3-naphthoïque « (BON) pigment lakes ».

- [0154] Dans le cadre de la présente invention, le pigment peut être au moins en partie organique.
- [0155] Selon un mode de réalisation de l'invention, le pigment est un pigment organique.
- [0156] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le pigment est un pigment minéral.
- [0157] Les microcapsules selon l'invention comprennent au plus 80% en poids du pigment par rapport au poids de la matrice polymérique. En particulier, elles peuvent comprendre de 0,5 à 75% en poids, par exemple de 1 à 70% en poids, notamment de 20 à 65% en poids, voire de 30 à 60% en poids du pigment par rapport au poids de la matrice polymérique.
- [0158] Bien entendu, le taux d'encapsulation dépend de la modulation de la teinte recherchée et peut donc varier significativement selon l'effet que l'on souhaite obtenir.
- [0159] A titre illustratif des pigments utilisables dans la présente invention, on peut citer le noir de carbone, l'oxyde de titane, l'oxyde de chrome, les pigments de type D&C, FD&C et leurs laques, et notamment ceux connus sous les dénominations D&C Blue n°4, D&C Brown n°1, FD&C Green n°3, D&C Green n°5, D&C Green n°6, FD&C Green n°8, 20 D&C Orange n°4, D&C Orange n°5, D&C Orange n°10, D&C Orange n°11, FD&C Red n°4, D&C Red n°6, D&C Red n°7 (CI 15850), D&C Red n°17, D&C Red n°21, D&C Red n°22, D&C Red n°27, D&C Red n°28, D&C Red n°30, D&C Red n°31, D&C Red n°33, D&C Red n°34, D&C Red n°36, FD&C Red n°40, FD&C Red 40 lake, D&C Violet n°2, Ext. D&C Violet n°2, FD & C Blue n° 1, D&C Yellow n°6, FD&C Yellow n°6, D&C Yellow n°7, 25 Ext. D&C Yellow n°7, D&C Yellow n°8, D&C Yellow n°10 ou D&C Yellow n°11, étant entendu que lorsque ledit pigment n'est pas naturellement insoluble dans les phases hydrophiles et lipophiles usuellement employées en cosmétique, il est utilisé sous forme d'une laque correspondante comme expliqué précédemment.
- [0160] A titre d'exemple de laques, on peut notamment citer les laques à base de baryum, strontium, calcium, aluminium, ou encore les dicéto pyrrolopyrrole.
- [0161] Comme autre exemple de pigments utilisables dans la présente invention, on peut notamment citer les pigments minéraux, éventuellement traités en surface et/ou 14 enrobes, et notamment le dioxyde de titane, 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, ou encore les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre, la poudre d'or et la poudre d'argent.
- [0162] On peut également citer les pigments à effet optique tels que les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le

verre, les résines acrylique, le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphtalate, les céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, ou l'oxyde de chrome.

[0163] Il peut également s'agir de nacres.

Par « nacres », on entend des pigments irisés, notamment produits par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisés.

[0164] Les pigments nacres peuvent être choisis parmi le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacres à base d'oxychlorure de bismuth. On peut également utiliser des pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

[0165] Il peut également s'agir de pigments ayant une structure qui peut être par exemple de type sericite/oxyde de fer brun/dioxyde de titane/silice.

[0166] Il peut également s'agir de pigments ayant une structure qui peut être par exemple de type microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer.

[0167] A titre d'exemples de pigments convenant tout particulièrement à la mise en œuvre de la présente invention, on peut notamment citer le D&C Red n°7, l'oxyde de titane, l'oxyde de chrome, les laques des pigments de type D&C et FD&C cites ci-dessus, et notamment le D&C Red n°22 lake, le Yellow n°6 lake, le FD&C Blue n°1 lake.

[0168] Les pigments conformes à l'invention peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.

[0169] Les pigments conformes à l'invention peuvent par exemple être choisis parmi les pigments blancs ou colorés, les laques, les pigments à effets spéciaux tels que les nacres ou les paillettes, et leurs mélanges.

[0170] A titre d'exemples de pigments minéraux blancs ou colorés, on peut citer les oxydes de zirconium ou de cérium, les oxydes de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique.

[0171] A titres d'exemples de pigments organiques blancs ou colorés, on peut citer les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.

[0172] En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi le carmin, les noirs de carbone tels que le Black 2, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés

dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les 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, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

[0173] De préférence, les noirs de carbone tels que le Black 2 ou les laques telles que le D&C Red 7.

[0174] On peut utiliser des pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

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

[0175] Les pigments conformes à l'invention peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant :

- un noyau inorganique,
- au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le noyau, et
- au moins un pigment organique recouvrant au moins partiellement le noyau.

[0176] Par « laque », on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation. Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium. Parmi les colorants organiques, on peut citer le carmin de cochenille.

[0177] A titre d'exemples de laques, on peut citer les produits connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 7 (CI 15 850:1), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C

Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090).

- [0178] Par « pigments à effets spéciaux », on entend les pigments qui créent d'une manière générale une apparence colorée (caractérisée par une certaine nuance, une certaine vivacité et une certaine clarté) non uniforme et changeante en fonction des conditions d'observation (lumière, température, angles d'observation...). Ils s'opposent par-là même aux pigments blancs ou colorés qui procurent une teinte uniforme opaque, semi-transparente ou transparente classique.
- [0179] A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica recouvert de titane et d'oxydes de fer, le mica recouvert de titane et notamment de bleu ferrique ou d'oxyde de chrome, le mica recouvert de titane et d'un pigment organique tel que défini précédemment ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.
- [0180] On peut également citer les pigments à effet interférentiel non fixés sur un substrat comme les cristaux liquides (Helicones HC de Wacker), les paillettes holographiques interférentielles (Geometric Pigments ou Spectra f/x de Spectratek). Les pigments à effets spéciaux comprennent aussi les pigments fluorescents, que ce soit les substances fluorescentes à la lumière du jour ou qui produisent une fluorescence ultraviolette, les pigments phosphorescents, les pigments photochromiques, les pigments thermo-chromiques et les quantum dots, commercialisés par exemple par la société Quantum Dots Corporation.
- [0181] Les quantum dots sont des nanoparticules semi conductrices luminescentes capables d'émettre, sous excitation lumineuse, un rayonnement présentant une longueur d'onde comprise entre 400 nm et 700 nm. Ces nanoparticules sont connues de la littérature. En particulier, elles peuvent être fabriquées selon les procédés décrits par exemple dans le US 6 225 198 ou US 5 990 479, dans les publications qui y sont citées, ainsi que dans les publications suivantes : Dabboussi B.O. et al "(CdSe)ZnS core-shell quantum dots : synthesis and characterisation of a size series of highly luminescent nanocrystallites" *Journal of physical chemistry B*, vol 101, 1997, pp 9463-9475. et Peng, Xiaogang et al, "Epitaxial Growth of highly Luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility" *Journal of the American Chemical Society*, vol 119, N°30, pp 7019-7029.
- [0182] Les pigments conformes à l'invention sont de préférence des pigments colorés.
- [0183] La variété des pigments mis en jeu permet d'obtenir une riche palette de couleurs, ainsi que des effets optiques particuliers tels que des effets métalliques, interférentiels.
- [0184] La taille d'un pigment autre que les nacrés en solution est généralement comprise entre 10 nm et 10 µm, de préférence entre 50 nm et 5 µm, et encore plus préféren-

tiellement entre 100 nm et 3 µm. La taille d'une nacre en solution est généralement comprise entre 1 et 200 µm, de préférence entre 1 et 80 µm, et encore plus préférentiellement entre 1 et 50 µm.

- [0185] Parmi les pigments minéraux, on peut citer à titre d'exemple le dioxyde de titane (rutile ou anastase) éventuellement traité en surface et codifié dans le Color Index sous la référence CI77891 ; les oxydes de fer noir, jaune rouge et brun, codifiés sous les références CI77499, 77492, 77491 ; le violet de manganèse (CI77742) ; le bleu outremer (CI77007) ; l'oxyde de chrome hydraté (CI77289) ; le bleu ferrique (CI77510).
- [0186] Parmi les pigments organiques, on peut citer à titre d'exemple, le pigment YELLOW 3 vendu notamment sous la dénomination commerciale "JAUNE COVANOR W 1603" par la société WACKHERR (CI 17710), le "D & C RED n° 19" (CI 45170), le "D & C RED n° 9" (CI 15585), le "D & C RED n° 21" (CI 45380), le "D & C ORANGE n° 4" (CI 15510), le "D & C ORANGE n° 5" (CI 45370), le "D & C RED n° 27" (CI45410), le "D & C RED n° 13" (CI 15630), le "D & C RED n° 7" (CI 15850-1), le "D & C RED n° 6" (CI 15850-2), le "D & C YELLOW n° 5" (CI 19140), le "D & C RED n° 36" (CI 12085), le "D & C ORANGE n° 10" (CI 45425), le "D & C YELLOW n° 6" (CI 15985), le "D & C RED n° 30" (CI 73360), le "D & C RED n° 3" (CI 45430), le noir de carbone (CI 77266), et les laques à base de carmin de cochenille (CI 75470).
- [0187] On peut également utiliser des pigments nacrés qui peuvent être notamment choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert d'oxyde de titane, l'oxyde de bismuth ; les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique de type précipité, ainsi que ceux à base d'oxychlorure de bismuth.
- [0188] On utilise plus particulièrement les pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :
- JAUNE COSMENYL 1OG : Pigment YELLOW 3 (CI 11710),
 - JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (CI 11680),
 - ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (CI 71105),
 - ROUGE COSMENYL R° : Pigment RED 4 (CI 12085),
 - CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (CI 12490),
 - VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (CI 51319),
 - BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (CI 74260),
 - VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (CI 74260),
 - NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (CI 77266).
- [0189] La ou les matière(s) colorante(s) est(sont) avantageusement choisie(s) parmi les pigments et leurs mélanges, et de préférence parmi les nacres et leurs mélanges.
- [0190] La teneur totale de la ou des matières colorantes, si présentes dans la composition

selon la présente invention, va de préférence de 0,1 à 15% en poids, plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids, et mieux encore de 1 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0191] *Les particules de polymères*

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre des particules, de préférence sphériques, d'au moins un polymère stabilisé en surface.

[0192] De préférence, les particules sont introduites dans la composition sous la forme d'une dispersion de particules, généralement sphériques, d'au moins un polymère stabilisé en surface, dans un milieu huileux, contenant avantageusement au moins une huile hydrocarbonée, telle que précédemment définie.

[0193] Le polymère des particules est de préférence un polymère obtenu à partir de monomères choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C_1 à C_4 . Il peut s'agir d'un homo- ou d'un co-polymère obtenu par polymérisation d'un seul ou de plusieurs monomères différents.

[0194] Les monomères de (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_4 peuvent être choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle.

[0195] Avantageusement, on utilise un monomère d'acrylate d'alkyle en C_1 à C_4 . Préférentiellement, le polymère des particules est obtenu à partir d'acrylate de méthyle et/ou d'acrylate d'éthyle.

[0196] Le polymère des particules peut comprendre en outre un monomère acide à insaturation éthylénique ou un de leur anhydride, notamment choisi parmi les monomères acides à insaturation éthylénique comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tel que l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléïque, l'anhydride maléïque, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide acrylamidoglycolique, et leurs sels.

[0197] De préférence, le monomère acide à insaturation éthylénique est choisi parmi l'acide (méth)acrylique, l'acide maléïque et l'anhydride maléïque.

[0198] Les sels peuvent être choisis parmi les sels de métal alcalin, par exemple sodium, potassium ; les sels de métal alcalino-terreux, par exemple calcium, magnésium, strontium, les sels métalliques, par exemple zinc, aluminium, manganèse, cuivre ; les sels d'ammonium de formule NH_4^+ ; les sels d'ammonium quaternaires ; les sels d'amines organiques, comme par exemple les sels de méthylamine, de diméthylamine, de triméthylamine, de triéthylamine, d'éthylamine, de 2-hydroxyéthylamine, de bis-(2-hydroxyéthyl)amine, de la tri-(2-hydroxyéthyl)amine ; les sels de lysine, et

d'arginine.

- [0199] Le polymère des particules peut ainsi comprendre, ou consiste essentiellement en, de 80 à 100% en poids, de (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_4 et de 0 à 20% en poids de monomère acide à insaturation éthylénique, par rapport au poids total du polymère.
- [0200] Selon un premier mode de réalisation de l'invention, le polymère consiste essentiellement en un polymère obtenu à partir d'un ou plusieurs monomères choisis parmi les (méth)acrylate(s) d'alkyle en C_1 à C_4 .
- [0201] Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, le polymère consiste essentiellement en un copolymère de (méth)acrylate(s) C_1 à C_4 et d'acide (méth)acrylique ou d'anhydride maléique.
- [0202] Le polymère des particules peut être choisi parmi :
- les homopolymères d'acrylate de méthyle,
 - les homopolymères d'acrylate d'éthyle,
 - les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle,
 - les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique,
 - les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/ anhydride maléique,
 - les copolymères acrylate de méthyle/acide acrylique,
 - les copolymères acrylate d'éthyle/acide acrylique,
 - les copolymères acrylate de méthyle/anhydride maléique et
 - les copolymères acrylate d'éthyle/anhydride maléique.
- [0203] Le polymère des particules est peut également être un polymère obtenu à partir de monomères choisis parmi les (méth)acrylates d'aryle, et plus particulièrement l'acrylate de benzyle.
- [0204] Avantageusement, le polymère des particules est un polymère non réticulé.
- [0205] Le polymère des particules a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre (M_n) allant de 2000 à 10000000, de préférence allant de 150 000 à 500 000.
- [0206] Dans le cas de dispersion de particules, le(les) polymère(s) des particules peut(peuvent) être de préférence présent(s) dans la dispersion en une teneur allant de 20 à 60% en poids, plus préférentiellement de 21 à 58,5% en poids, mieux de 30 à 50% en poids, et mieux encore de 36 à 42% en poids, par rapport au poids total de la dispersion.
- [0207] Le polymère est stabilisé en surface, par exemple à l'aide d'un agent stabilisant, qui est de préférence un homo- ou un co-polymère obtenu à partir notamment de (méth)acrylates d'isobornyle, et mieux choisi parmi l'homopolymère de (méth)acrylate d'isobornyle et les copolymères statistiques de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_4 présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle/ (méth)acrylate d'alkyle en C_1 à C_4 supérieur ou égal à 4, de préférence supérieur à 4,5, et encore plus avantageusement supérieur ou égal à 5. Avanta-

geusement, ledit rapport pondéral va de 4,5 à 19, de préférence de 5 à 19 et plus particulièrement de 5 à 12.

- [0208] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent stabilisant est un copolymère statistique de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C₁ à C₄ présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle/ (méth)acrylate d'alkyle en C₁ à C₄ supérieur ou égal à 5.
- [0209] Avantageusement, l'agent stabilisant est choisi parmi :
 - les homopolymères d'acrylate d'isobornyle,
 - les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle,
 - les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle, et
 - les copolymères statistiques de méthacrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle, selon le rapport pondéral décrit précédemment.
- [0210] L'agent stabilisant a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre (Mn) allant de 10 000 à 400 000, de préférence allant de 20 000 à 200 000.
- [0211] L'agent stabilisant est en contact avec la surface des particules de polymère et permet ainsi de stabiliser ces particules en surface, en particulier pour le maintien de ces particules en dispersion dans le milieu non aqueux de la dispersion.
- [0212] Avantageusement, l'ensemble agent(s) stabilisant(s) + polymère(s) des particules, en particulier présent dans la dispersion, comprend au total de 10 à 50% en poids de (méth)acrylate d'isobornyle polymérisé et de 50 à 90% en poids de (méth)acrylate d'alkyle en C₁ à C₄ polymérisé, par rapport au poids total de l'ensemble agent(s) stabilisant(s) + polymère(s) des particules.
- [0213] Préférentiellement, l'ensemble agent(s) stabilisant(s) + polymère(s) des particules, en particulier présent dans la dispersion, comprend au total de 15 à 30% en poids de (méth)acrylate d'isobornyle polymérisé et de 70 à 85% en poids de (méth)acrylate d'alkyle en C₁ à C₄ polymérisé, par rapport au poids total de l'ensemble stabilisant(s) + polymère(s) des particules.
- [0214] De préférence, le ou les agents stabilisants sont solubles dans les huiles hydrocarbonées telles que définies précédemment, et en particulier solubles dans l'isododécane.
- [0215] Lorsque les particules de polymère sont apportées dans la composition sous la forme d'une dispersion préalablement préparée, le milieu huileux de cette dispersion de polymère comprend au moins une huile hydrocarbonée, telle que définie précédemment.
- [0216] Avantageusement, l'huile hydrocarbonée est apolaire et de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, en particulier les huiles apolaires, décrites précédemment.

- [0217] Préférentiellement, l'huile hydrocarbonée est l'isododécane.
- [0218] Les particules de polymère, en particulier dans la dispersion ont de préférence une taille moyenne, notamment en nombre, en allant de 50 à 500 nm, notamment allant de 75 à 400 nm, et mieux allant de 100 à 250 nm.
- [0219] D'une manière générale, une dispersion de particules de polymère convenable à l'invention peut être préparée de la manière suivante, donnée à titre d'exemple.
- [0220] La polymérisation peut être effectuée en dispersion, c'est-à-dire par précipitation du polymère en cours de formation, avec protection des particules formées avec un stabilisant.
- [0221] Dans une première étape, on prépare le polymère stabilisant en mélangeant le ou les monomères constituant le polymère stabilisant, avec un amorceur radicalaire, dans un solvant appelé solvant de synthèse, et en polymérisant ces monomères. Dans une deuxième étape, on ajoute au polymère stabilisant formé le ou les monomères constituant le polymère des particules et on effectue la polymérisation de ces monomères ajoutés en présence de l'amorceur radicalaire.
- [0222] Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée non volatile, on peut effectuer la polymérisation dans un solvant organique apolaire (solvant de synthèse) puis ajouter l'huile hydrocarbonée non volatile (qui doit être miscible avec ledit solvant de synthèse) et distiller sélectivement le solvant de synthèse.
- [0223] On choisit donc un solvant de synthèse tel que les monomères du polymère stabilisant, et l'amorceur radicalaire, y sont solubles, et les particules de polymère obtenu y sont insolubles afin qu'elles y précipitent lors de leur formation.
- [0224] En particulier, on peut choisir le solvant de synthèse parmi les alcanes tels que l'heptane ou le cyclohexane.
- [0225] Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée volatile, on peut directement effectuer la polymérisation dans ladite huile qui joue donc également le rôle de solvant de synthèse. Les monomères doivent également y être solubles, ainsi que l'amorceur radicalaire, et le polymère des particules obtenu doit y être insoluble.
- [0226] Les monomères sont de préférence présents dans le solvant de synthèse, avant polymérisation, à raison de 5 à 20% en poids. La totalité des monomères peut être présente dans le solvant avant le début de la réaction, ou une partie des monomères peut être ajoutée au fur et à mesure de l'évolution de la réaction de polymérisation.
- [0227] L'amorceur radicalaire peut être notamment l'azo-bis-isobutyronitrile ou le tertio-butylperoxy-2-éthyl hexanoate.
- [0228] La polymérisation peut être effectuée à une température allant de 70 à 110°C.
- [0229] Les particules de polymère sont stabilisées en surface, lorsqu'elles se forment lors de la polymérisation, grâce à l'agent stabilisant.
- [0230] La stabilisation peut être effectuée par tout moyen connu, et en particulier par ajout

direct de l'agent stabilisant, lors de la polymérisation.

[0231] Le stabilisant est de préférence également présent dans le mélange avant polymérisation des monomères du polymère des particules. Toutefois, il est également possible de l'ajouter en continu, notamment lorsque l'on ajoute également en continu les monomères du polymère des particules.

[0232] On peut utiliser de 10 à 30% en poids de stabilisant par rapport au poids total de monomères mis en œuvre.

[0233] *Les silicones additionnelles non aminées*

La composition selon la présente invention peut éventuellement comprendre en outre une ou plusieurs silicone(s) additionnelle(s) non aminée(s) et non phénylée(s).

[0234] Par silicone non aminée, on entend toute silicone ne comportant aucun groupement amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, à savoir toute silicone différente des silicones aminées (b) mentionnées ci-dessus.

[0235] Les silicones additionnelles non aminées, non phénylées utilisables dans la composition selon l'invention sont en particulier des polyorganosiloxanes qui peuvent se présenter sous forme de solutions aqueuses, c'est-à-dire solubilisées, ou éventuellement sous forme de dispersions ou micro-dispersions, ou d'émulsions aqueuses. Les polyorganosiloxanes peuvent également se présenter sous forme d'huiles, de cires ou de gommes.

[0236] Les organopolysiloxanes sont définis plus en détail dans l'ouvrage de Walter NOLL « Chemistry and Technology of Silicones » (1968) Academie Press.

[0237] Les silicones additionnelles non aminées, non phénylées peuvent être volatiles ou non volatiles.

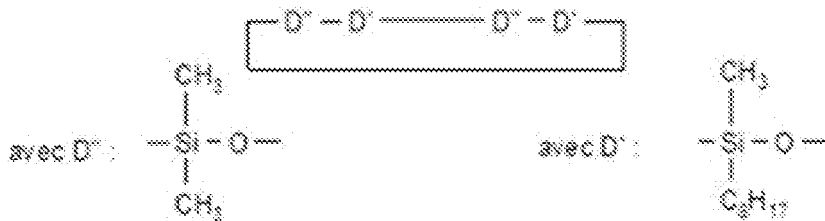
[0238] Lorsqu'elles sont volatiles, les silicones non aminées sont plus particulièrement choisies parmi celles possédant un point d'ébullition compris entre 60° C et 260°C, et plus particulièrement encore parmi :

[0239] (i) les silicones cycliques comportant de 3 à 7 atomes de silicium et de préférence 4 à 5.

Il s'agit, par exemple, de l'octaméthylcyclotétrasiloxane commercialisé notamment sous le nom de « VOLATILE SILICONE 7207 » par la société UNION CARBIDE ou « SILBIONE 70045 V 2 » par la société RHODIA, le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom de « VOLATILE SILICONE 7158 » par la société UNION CARBIDE, « SILBIONE 70045 V 5 » par la société RHODIA, ainsi que leurs mélanges.

On peut également citer les cyclocopolymères du type diméthylsiloxanes/méthylalkylsiloxane, tel que la « SILICONE VOLATILE FZ 3109 » commercialisée par la société UNION CARBIDE, de structure chimique :

[0240]



- [0241] On peut également citer les mélanges de silicones cycliques avec des composés organiques dérivés du silicium, tels que le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et de tétratriméthylsilylpentaérythritol (50/50) et le mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'oxy-1,1'(hexa-2,2,2',2',3,3'-triméthylsilyloxy) bis-néopentane.
- [0242] (ii) les silicones volatiles linéaires ayant 2 à 9 atomes de silicium et possédant une viscosité inférieure ou égale à $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C . Il s'agit, par exemple, du décaméthyl-tétrasiloxane commercialisé notamment sous la dénomination « SH 200 » par la société TORAY SILICONE. Des silicones entrant dans cette classe sont également décrites dans l'article publié dans *Cosmetics and toilettries*, Vol. 91, Jan. 76, P. 27-32 - TODD & BYERS « Volatile Silicone fluids for cosmetics ».
- [0243] Lorsque les silicones non aminées non phénylées sont non-volatiles, on utilise de préférence des polyalkylsiloxanes, des gommages de silicones, des polyorganosiloxanes modifiés par des groupements organofonctionnels ainsi que leurs mélanges.
- [0244] Ces silicones non aminées sont plus particulièrement choisies parmi les polyalkylsiloxanes parmi lesquels on peut citer principalement les polydiméthylsiloxanes à groupements terminaux triméthylsilyle (Diméthicone selon la dénomination CTFA) ayant une viscosité de $5 \cdot 10^{-6}$ à $2,5 \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C et de préférence $1 \cdot 10^{-5}$ à $1 \text{ m}^2/\text{s}$. La viscosité des silicones est par exemple mesurée à 25°C selon la norme ASTM 445 Appendice C.
- [0245] Parmi ces polyalkylsiloxanes, on peut citer à titre non limitatif, les produits commerciaux suivants :
- les huiles SILBIONE des séries 47 et 70 047 ou les huiles MIRASIL commercialisées par la société RHODIA telles que par exemple l'huile 70 047 V 500 000,
 - les huiles de la série MIRASIL commercialisées par la société RHODIA,
 - les huiles de la série 200 de la société DOW CORNING telles que plus particulièrement la DC200 de viscosité 60 000 Cst,
 - les huiles VISCASIL de la société GENERAL ELECTRIC et certaines huiles des séries SF (SF 96, SF 18) de la société GENERAL ELECTRIC.
- [0246] On peut également citer les polydiméthylsiloxanes à groupements alpha-oméga silanols (Dimethiconol selon la dénomination CTFA) tels que les huiles de la série 48 de la société RHODIA.
- [0247] Dans cette classe de polyalkylsiloxanes, on peut également citer les produits commercialisés sous les dénominations « ABIL WAX 9800 et 9801 » par la société

GOLDSCHMIDT qui sont des polyalkyl (C_1 - C_{20}) siloxanes.

- [0248] Les gommages de silicone pouvant être présentes dans la composition selon l'invention sont notamment des polydiorganosiloxanes ayant des masses moléculaires moyennes en nombre élevées comprises entre 200 000 et 1 000 000, utilisés seuls ou en mélange dans un solvant. Ce solvant peut être choisi parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles polyphénylméthylsiloxanes (PPMS), les isoparaffines, les polyisobutylènes, le chlorure de méthylène, le pentane, le dodécane, le tridécanes ou leurs mélanges.
- [0249] On peut plus particulièrement citer les produits suivants :
- les gommages de polydiméthylsiloxane,
 - les gommages polydiméthylsiloxanes/méthylvinylsiloxane,
 - les gommages de polydiméthylsiloxane/diphénylsiloxane,
 - les gommages de polydiméthylsiloxane/phénylméthylsiloxane,
 - les gommages de polydiméthylsiloxane / diphénylsiloxane / méthylvinylsiloxane.
- [0250] Des produits plus particulièrement utilisables sont les mélanges suivants:
- les mélanges formés à partir d'un polydiméthylsiloxane hydroxylé en bout de chaîne (dénommé diméthiconol selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) et d'un polydiméthylsiloxane cyclique (dénommé cyclométhicone selon la nomenclature du dictionnaire CTFA) tel que le produit Q2 1401 commercialisé par la société DOW CORNING,
 - les mélanges formés à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane avec une silicone cyclique tel que le produit SF 1214 Silicone Fluid de la société GENERAL ELECTRIC, ce produit est une gomme SF 30 correspondant à une diméthicone, ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 500 000, solubilisée dans l'huile SF 1202 Silicone Fluid correspondant au décaméthylcyclopentasiloxane,
 - les mélanges de deux PDMS de viscosités différentes, et plus particulièrement d'une gomme PDMS et d'une huile PDMS, tels que le produit SF 1236 de la société GENERAL ELECTRIC. Le produit SF 1236 est le mélange d'une gomme SE 30 définie ci-dessus ayant une viscosité de 20 m²/s et d'une huile SF 96 d'une viscosité de 5*10⁻⁶m²/s. Ce produit comporte de préférence 15% de gomme SE 30 et 85% d'une huile SF 96.
- [0251] Les silicones non aminées organomodifiées éventuellement présentes dans la composition selon l'invention sont des silicones non aminées telles que définies précédemment et comportant dans leur structure un ou plusieurs groupements organofonctionnels fixés par l'intermédiaire d'un groupe hydrocarboné.
- [0252] Parmi les silicones non aminées organomodifiées, on peut citer les polyorganosiloxanes comportant :
- des groupements polyéthylèneoxy et/ou polypropylèneoxy comportant éven-

tuellement des groupements alkyle en C₆ à C₂₄ tels que les produits dénommés diméthicone copolyol commercialisé par la société DOW CORNING sous la dénomination DC 1248 ou les huiles SILWET L 722, L 7500, L 77, L 711 de la société UNION CARBIDE et l'alkyl (C₁₂) méthicone copolyol commercialisée par la société DOW CORNING sous la dénomination Q2 5200,

- des groupements thiols comme les produits commercialisés sous les dénominations "GP 72 A" et "GP 71" de la société GENESEE,

- des groupements alcoylés comme le produit commercialisé sous la dénomination "SILICONE COPOLYMER F-755" par SWS SILICONES et ABIL WAX 2428, 2434 et 2440 par la société GOLDSCHMIDT,

- des groupements hydroxylés comme les polyorganosiloxanes à fonction hydroxyalkyle décrits dans la demande de brevet français FR 2 589 476,

- des groupements acyloxyalkyle tels que, par exemple, les polyorganosiloxanes décrits dans le brevet US-A-4957732,

- des groupements anioniques du type carboxylique comme, par exemple, dans les produits décrits dans le brevet EP 186 507 de la société CHISSO CORPORATION, ou de type alkylcarboxyliques comme ceux présents dans le produit X-22-3701E de la société SHIN-ETSU, 2-hydroxyalkylsulfonate, 2-hydroxyalkylthiosulfate tels que les produits commercialisés par la société GOLDSCHMIDT sous les dénominations "ABIL S201" et "ABIL S255",

- des groupements hydroxyacylamino, comme les polyorganosiloxanes décrits dans la demande EP 342 834. On peut citer par exemple le produit Q2-8413 de la société DOW CORNING.

[0253] De préférence, les silicones additionnelles sont choisies parmi les polydiméthylsiloxanes (nom INCI : diméthicone), en particulier à groupe terminal triméthoxy.

[0254] Lorsque les silicones non aminées non phénylées sont non-volatiles, elles peuvent également être choisies parmi les résines de silicone.

[0255] A titre d'exemple, on peut citer :

- les siloxysilicates qui peuvent être des triméthylsiloxysilicate de formule $[(CH_3)_3SiO]_x(SiO_{4/2})_y$ (unités MQ) dans laquelle x et y sont des entiers allant de 50 à 80,

- les polysilsesquioxanes de formule $(CH_3SiO_{3/2})_x$ (unités T) dans laquelle x est supérieur à 100 et dont au moins un des radicaux méthyle peut être substitué par un groupement R tel que défini plus haut,

les polyméthylsilsesquioxanes qui sont des polysilsesquioxanes dans lesquels aucun des radicaux méthyle n'est substitué par un autre groupement. De tels polyméthylsilsesquioxanes sont décrits dans le document US 5,246,694 dont le contenu est incorporé par référence.

[0256] A titre d'exemples de résines polyméthylsilsesquioxanes commercialement dis-

ponibles, on peut citer celles qui sont commercialisés :

- par la société Wacker sous la référence Resin MK tels que la Belsil PMS MK : polymère comprenant des unités répétitives $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ (unités T), pouvant aussi comprendre jusqu'à 1% en poids d'unités $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ (unités D) et présentant un poids moléculaire moyen d'environ 10000,
- par la société SHIN-ETSU sous les références KR-220L qui sont composés d'unités T de formule $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ et ont des groupes terminaux Si-OH (silanol), sous la référence KR-242A qui comprennent 98% d'unités T et 2% d'unités diméthyle D et ont des groupes terminaux Si-OH ou encore sous la référence KR-251 comprenant 88% d'unités T et 12% d'unités diméthyl D et ont des groupes terminaux Si-OH,
- par la société Dow Corning sous la référence Dow Corning 680 ID fluid.

[0257] Comme résines siloxysilicates, on peut citer les résines triméthylsiloxysilicate (TMS) éventuellement sous forme de poudres. De telles résines sont commercialisées sous la référence SR1000 par la société General Electric ou sous la référence TMS 803 par la société Wacker. On peut encore citer les résines triméthylsiloxysilicate commercialisées dans un solvant tel que la cyclométhicone, vendues sous la dénomination "KF-7312J" par la société Shin-Etsu, "DC 749", "DC 593" par la société Dow Corning.

[0258] La composition selon l'invention peut comprendre en outre un ou plusieurs composés additionnels.

A titre de composés additionnels, notamment usuellement employés dans le domaine cosmétique, et donc utilisables conformément à l'invention, on peut citer les polymères cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères et leurs mélanges, les tensioactifs cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères et/ou zwitterioniques et leurs mélanges, les agents antipelliculaires, les agents antiséborrhéïques, les agents antichute et/ou repousse des cheveux, les corps gras différents des huiles hydrocarbonées et des silicones définies ci-avant, les vitamines et pro-vitamines dont le panthénol, les filtres solaires, les agents séquestrants, les agents plastifiants, les agents solubilisants, les agents acidifiants, les agents anti-oxydants, les oxyacides, les parfums, les agents conservateurs et les céramides.

[0259] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0260] Les additifs ci-dessus peuvent être en général présents en quantité comprise pour chacun d'entre eux entre 0 et 20% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0261] Le traitement cosmétique des fibres kératiniques

La présente invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique

des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique telle que définie précédemment.

La composition peut être appliquée sur des fibres kératiniques sèches ou humides, ayant éventuellement subi un lavage avec un shampoing. De préférence, la composition selon l'invention est appliquée sur des fibres kératiniques humides.

[0262] A l'issue du traitement cosmétique, les fibres kératiniques sont éventuellement rincées à l'eau, subissent éventuellement un lavage avec un shampoing suivi d'un rinçage à l'eau, avant d'être séchées ou laissées à sécher.

La composition selon la présente invention est appliquée selon un temps de pose pouvant aller de 1 à 15 minutes, de préférence de 2 à 10 minutes.

Lorsque la composition de présente sous forme d'un biphase (ie contient deux phases distinctes l'une de l'autre), elle est agitée mécaniquement de manière à réaliser un mélange extemporané des deux phases immédiatement avant l'application.

[0263] L'utilisation

La présente invention porte en outre sur l'utilisation d'une composition cosmétique telle que définie précédemment pour le conditionnement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

[0264] Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

Exemples

[0265] Dans les exemples qui suivent, toutes les quantités sont indiquées, à moins d'une autre indication, en pourcentage massique de matière active par rapport au poids total de la composition.

[0266] Exemple 1

a) Compositions testées

Les compositions (A1) et (A2), selon l'invention, et les compositions comparatives (B1) et (B2) suivantes ont été préparées à partir des ingrédients dont les teneurs sont indiquées dans le tableau ci-dessous en pourcentage massique de matière première par rapport au poids total de la composition.

[0267]

[Tableaux1]

	A1 invention	A2 invention	B1 comparatif	B2 comparatif
Copolymère de styrène/ méthyle styrène/ indène hydrogéné ⁽¹⁾	7	5	-	-
Bis-cétéaryl amodi- méthicone ⁽²⁾	0,5	0,5	-	0,5
Trimethyl pentaphenyl trisiloxane ⁽³⁾	1,75	1,75	1,75	1,75
Isododécane	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100	Qsp 100

[0268] ⁽¹⁾ Regalite R1100 CG hydrocarbon resin – Eastman Chemical

⁽²⁾ Silsoft AX – Momentive

⁽³⁾ DOW CORNING PH-1555 HRI COSMETIC FLUID – Dow Corning

[0269] *b) Mode opératoire*

Des mèches de cheveux naturels châains ont préalablement subi un traitement de défrisage, pour simuler une dégradation du cheveu sans changer la couleur, avant d'être lavées avec shampoing, puis rincées.

A l'issue du rinçage, les compositions (A1), (A2), (B1) et (B2) ci-dessus ont été appliquées sur les mèches de cheveux « dégradés » humides à raison de 0,15g de composition par gramme de mèche.

Les mèches ainsi traitées ont directement été séchées au sèche-cheveux sans rinçage intermédiaire.

[0270] La brillance de chacune des mèches, ainsi que celle de mèches de cheveux naturels et de cheveux « dégradés », i.e. ayant subi un traitement de défrisage, mais non traités selon l'invention a été mesurée à l'aide d'un équipement Samba (Bossa Nova Technologies) composé d'une source lumineuse polarisée, d'une caméra polarisée et d'un support à mèches cylindrique. Un logiciel traduit les paramètres mesurés par le système en unités arbitraires de brillance (BNT).

[0271] *c) Résultats*

Les résultats des mesures de brillance obtenues pour chacune des mèches traitées avec les compositions (A1) et (A2) selon l'invention et les compositions comparatives (B1) et (B2), ainsi que celles de mèches naturelles et dégradées sont donnés dans la [fig.1].

Les résultats obtenus montrent que les compositions selon la présente invention (A1) et (A2), comprenant l'association d'une résine hydrocarbonée et d'une silicone aminée,

confèrent plus de brillance aux cheveux que les compositions comparatives (B1) et (B2) ne comprenant pas cette association particulière.

Les compositions (A1) et (A2) améliorent significativement la brillance des cheveux dégradés. La composition (A1) permet même de restaurer une brillance d'un niveau similaire à celui des cheveux naturels, voire de l'améliorer.

Revendications

[Revendication 1]

Composition cosmétique comprenant :

(a) un ou plusieurs polymère(s) filmogène(s) hydrophobe(s), choisi(s) parmi les résines hydrocarbonées indéniques, les résines aliphatiques de pentanediène, les résines mixtes de pentanediène et d'indène, les résines diènes des dimères du cyclopentanediène, les résines diènes des dimères de l'isoprène et leurs mélanges,

(b) une ou plusieurs silicone(s) aminée(s), et

(c) un ou plusieurs solvant(s) organique(s).

[Revendication 2]

Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le ou les polymère(s) filmogène(s) hydrophobe(s) (a) sont choisis parmi les résines hydrocarbonées indéniques, les résines aliphatiques de pentanediène et leurs mélanges ; et plus préférentiellement parmi les résines hydrocarbonées indéniques.

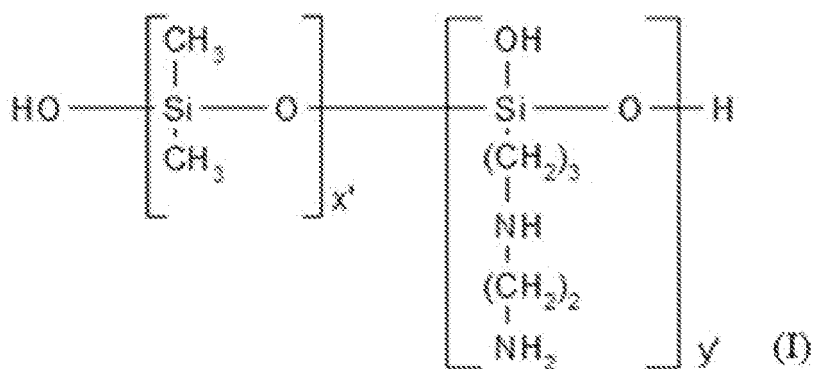
[Revendication 3]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur totale du ou des polymère(s) filmogène(s) hydrophobe(s) (a) va de 0,1 à 20% en poids, préférentiellement de 1 à 15% en poids, et plus préférentiellement de 2 à 10% en poids, et mieux de 3 à 8% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 4]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la ou les silicone(s) aminée(s) (b) sont choisies parmi :

a) les polysiloxanes répondant à la formule (I) :



dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers tels que la masse molaire moyenne en poids (M_w) est compris entre 5000 et 500000 g/mol ;

b) les silicones aminées répondant à la formule (II) :



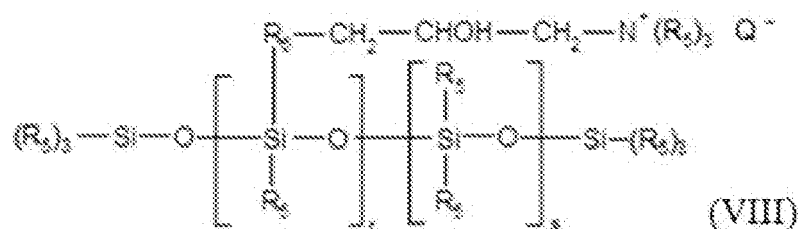
dans laquelle :

- G, identique ou différent, désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, OH, alkyle en C₁-C₈, par exemple méthyle, ou alcoxy en C₁-C₈, par exemple méthoxy,
- a, a' identiques ou différents, désignent 0 ou un entier de 1 à 3, en particulier 0, sous réserve qu'au moins l'un de a ou a' soit égal à zéro
- b désigne 0 ou 1, en particulier 1,
- m et n sont des nombres tels que la somme (n + m) varie de 1 à 2000, en particulier de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999, et notamment de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre de 1 à 2000, et notamment de 1 à 10 ;
- R', identique ou différent, désigne un radical monovalent de formule - C_qH_{2q}L dans laquelle q est un nombre allant de 2 à 8, et L est un groupement aminé éventuellement quaternisé choisi parmi les groupements :

- -NR''-Q-N(R'')₂,
- -N(R'')₂,
- -N⁺(R'')₃ A⁻,
- -N⁺H(R'')₂ A⁻,
- -N⁺H₂(R'') A⁻,
- -NR''-Q-N⁺(R'')H₂ A⁻,
- -NR''-Q-N⁺(R'')₂H A⁻ et
- -NR''-Q-N⁺(R'')₃ A⁻,

dans lesquels R'', identique ou différent, désigne hydrogène, phényle, benzyle, ou un radical hydrocarboné saturé monovalent, par exemple un radical alkyle en C₁-C₂₀ ; Q désigne un groupement de formule C_rH_{2r}, linéaire ou ramifié, r étant un entier allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4 ; et A⁻ représente un anion cosmétiquement acceptable, notamment halogénure tel que fluorure, chlorure, bromure ou iodure ;

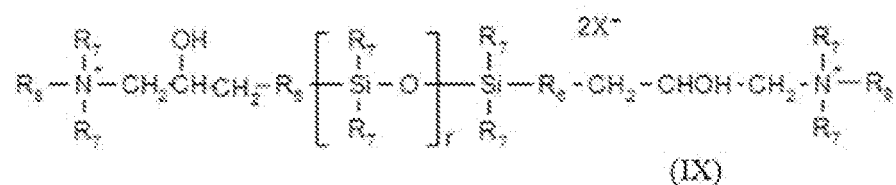
c) les silicones aminées répondant à la formule (VIII) :



dans laquelle :

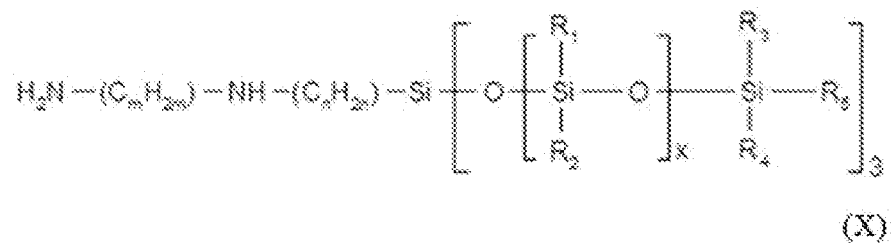
- R_5 représente un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C_1-C_{18} , ou alcényle en C_2-C_{18} , par exemple méthyle ;
- R_6 représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C_1-C_{18} ou un radical alkylèneoxy divalent en C_1-C_{18} , par exemple en C_1-C_8 relié au Si par une liaison SiC ;
- Q est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate ;
- r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 20, en particulier de 2 à 8 ;
- s représente une valeur statistique moyenne allant de 20 à 200, en particulier de 20 à 50 ;

d) les silicones à ammonium quaternaire de formule (IX) :



dans laquelle :

- R_7 , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C_1-C_{18} , un radical alcényle en C_2-C_{18} ou un cycle comprenant 5 ou 6 atomes de carbone, par exemple méthyle ;
 - R_6 représente un radical hydrocarboné divalent, notamment un radical alkylène en C_1-C_{18} ou un radical alkylèneoxy divalent en C_1-C_{18} , par exemple en C_1-C_8 relié au Si par une liaison SiC ;
 - R_8 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone, et en particulier un radical alkyle en C_1-C_{18} , un radical alcényle en C_2-C_{18} , un radical $-R_6-NHCOR_7$;
 - X est un anion tel qu'un ion halogénure, notamment chlorure ou un sel d'acide organique, notamment acétate ;
 - r représente une valeur statistique moyenne allant de 2 à 200, en particulier de 5 à 100 ;
- e) les silicones aminées de formule (X) :

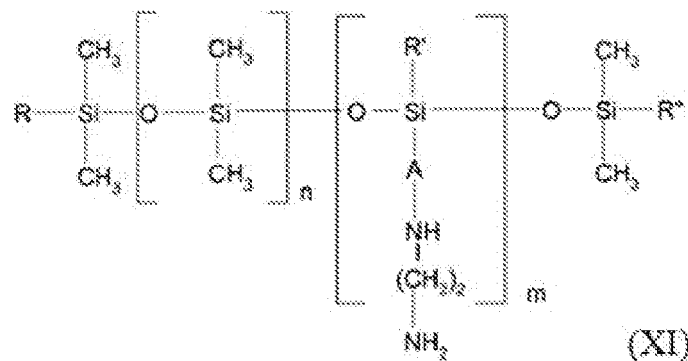


dans laquelle :

- R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en C_1 - C_4 ou un groupement phényle,
- R_5 désigne un radical alkyle en C_1 - C_4 ou un groupement hydroxyle,
- n est un entier variant de 1 à 5,
- m est un entier variant de 1 à 5, et
- x est choisi de manière telle que l'indice d'ammine varie de 0,01 à 1 meq/g ;

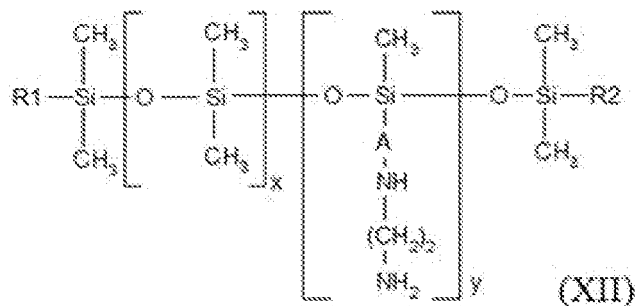
f) les silicones aminées polyoxyalkylénées multibloc, de type $(\text{AB})_n$, A étant un bloc polysiloxane et B étant un bloc polyoxyalkyléné comportant au moins un groupement amine,

g) les silicones aminées de formules (XI) et (XII) :



dans laquelle :

- R , R' et R'' , identiques ou différents, désignent un groupe alkyle en C_1 - C_4 ou un groupe hydroxyle,
- A désigne un radical alkylène en C_3 ; et
- m et n sont des nombres tels que la masse moléculaire moyenne en poids du composé est comprise entre 5000 et 500000 ;



dans laquelle :

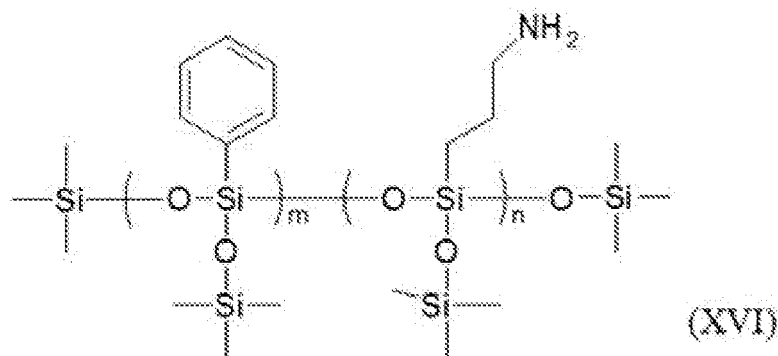
- x et y sont des nombres allant de 1 à 5000 ; de préférence x va de 10 à 2000, et plus préférentiellement de 100 à 1000 ; de préférence y va de 1 à 100 ;
- R₁ et R₂, identiques ou différents, de préférence identiques, désignent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, de préférence de 8 à 24 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 12 à 20 atomes de carbone ; et
- A désigne un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 2 à 8 atomes de carbone.

h) les polysiloxanes et notamment les polydiméthylsiloxanes comportant des groupes amines primaires sur une seule extrémité de chaîne ou sur les chaînes latérales,

i) et leurs mélanges.

[Revendication 5]

Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la ou les silicone(s) aminée(s) (b) sont choisie(s) parmi les silicones aminées de formules (II) et (XII) et les polysiloxanes de formule (XVI) :



[Revendication 6]

Composition selon la revendication 4 ou 5, caractérisée en ce que la ou les silicone(s) aminée(s) (b) sont choisie(s) parmi les silicones aminées de formules (XII), et leurs mélanges, et de préférence la silicone aminée (b) est la bis-cétéaryl amodiméthicone.

[Revendication 7]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-

ractérisée en ce que la teneur de la ou des silicone(s) aminée(s) (b) va de 0,05 à 10% en poids, préférentiellement de 0,1 à 5% en poids, et de préférence de 0,2 à 2% en poids, par rapport au poids total de la composition.

[Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral (Ra) entre la teneur totale du ou des polymère(s) filmogène(s) hydrophobe(s) (a) et la teneur totale de la ou des silicone(s) aminée(s) (b) est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 2, et plus préférentiellement va de 5 à 15.

[Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les solvant(s) organique(s) sont choisi(s) parmi les huiles hydrocarbonées et leurs mélanges, de préférence parmi les alcanes ramifiés en C₈ à C₁₆, les alcanes linéaires en C₈ à C₁₆, les esters à chaîne courte, ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone, les hydrocarbures linéaires ou ramifiés de plus de 16 atomes de carbone, d'origine minérale ou synthétique, les esters de synthèse, les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone, et leurs mélanges.

[Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur du ou des solvant(s) organique(s) va de 10 à 99% en poids, préférentiellement de 70 à 98% en poids, et de préférence de 80 à 95% en poids, par rapport au poids total de la composition.

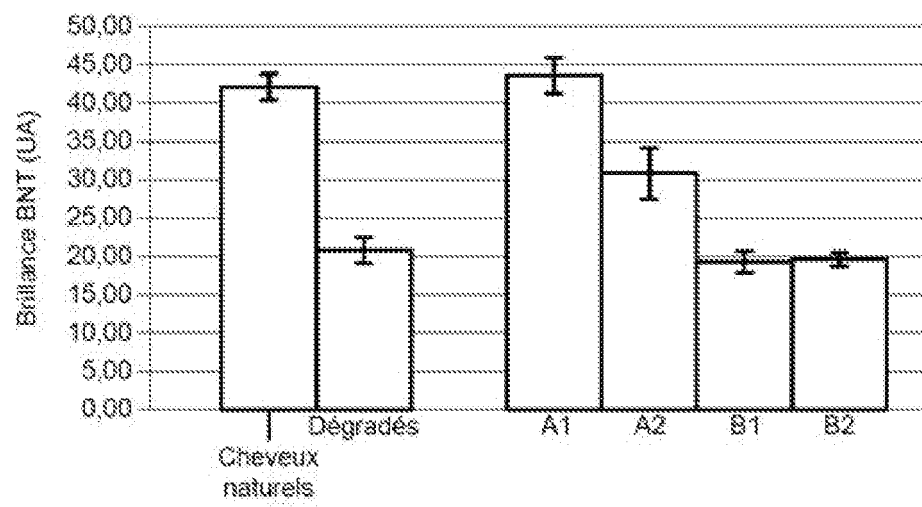
[Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une ou plusieurs silicone(s) différentes de la ou des silicone(s) aminée(s) (b) et comprenant un ou plusieurs groupe(s) phényle(s), de préférence non volatiles, et plus préférentiellement choisie parmi les silicones non volatiles comprenant deux groupes phényles, les silicones non volatiles comprenant trois groupes phényles, les silicones non volatiles comprenant quatre groupes phényles, les silicones non volatiles comprenant cinq groupes phényles, les silicones non volatiles comprenant six groupes phényles, et leurs mélanges.

[Revendication 12] Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la teneur de la ou des silicone(s) différentes de la ou des silicone(s) aminée(s) (b) et comprenant un ou plusieurs groupe(s) phényle(s) va de

0,1 à 10% en poids, préférentiellement de 0,2 à 7% en poids, et de préférence de 0,5 et 2% en poids, par rapport au poids total de la composition.

- [Revendication 13] Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que le rapport pondéral (Rb) entre la teneur totale du ou des polymères filmogènes hydrophobes (a) et la teneur de la ou des silicone(s) différentes des silicones aminées (b) et comprenant un ou plusieurs groupe(s) phényle(s) est supérieur ou égal à 1, de préférence supérieur ou égal à 2, plus préférentiellement va de 2 à 10, et mieux encore de 2 à 5.
- [Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle est anhydre.
- [Revendication 15] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une ou plusieurs matière(s) colorante(s), et de préférence choisie(s) parmi les pigments et leurs mélanges, et plus préférentiellement parmi les nacrés et leurs mélanges.
- [Revendication 16] Procédé de traitement cosmétique des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant l'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition cosmétique telle que définie à l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 17] Utilisation d'une composition cosmétique telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15 pour le conditionnement des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

[Fig. 1]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

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

WO 2017/021274 A1 (UNILEVER PLC [GB];
UNILEVER NV [NL]; CONOPCO INC D/B/A
UNILEVER [US]) 9 février 2017 (2017-02-09)

WO 2018/109971 A1 (OREAL [FR]; SHIMATANI
MITSURU [JP]; KAESER ADRIEN [JP])
21 juin 2018 (2018-06-21)

DE 10 2008 036717 A1 (HENKEL AG & CO KGAA
[DE]) 11 février 2010 (2010-02-11)

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

NEANT

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

NEANT