

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
10 juin 2010 (10.06.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/063967 A2

(51) Classification internationale des brevets :

A61K 8/58 (2006.01) *A61Q 1/10* (2006.01)
A61K 8/891 (2006.01) *A61Q 1/12* (2006.01)
A61Q 1/02 (2006.01) *A61K 8/89* (2006.01)
A61Q 1/06 (2006.01) *A61Q 1/08* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2009/052394

(22) Date de dépôt international :

2 décembre 2009 (02.12.2009)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0858195 2 décembre 2008 (02.12.2008) FR
61/120,863 9 décembre 2008 (09.12.2008) US

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

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
CAVAZZUTI, Roberto [FR/FR]; 12 rue Edmond Roger,
F-75015 Paris (FR). BARBA, Claudia [FR/FR]; 58 rue
Faubourg Poissonnière, F-75010 Paris (FR).

(74) Mandataire : KROMER, Christophe; L'oréal - DIPI,
25-29 Quai Aulagnier, F-92600 Asnieres (FR).

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

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

Publiée :

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

(54) Title : COSMETIC COMPOSITION FOR MAKING-UP AND/OR CARING FOR KERATIN MATERIAL AND MAKE-UP METHOD

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE DE MAQUILLAGE ET/OU DE SOIN DES MATIERES KERATINIQUES, ET PROCEDE DE MAQUILLAGE

(57) Abstract : The invention relates to a composition containing the following components in a physiologically acceptable medium, namely: a) a siloxane resin comprising at least 80 mole % of units (i) $(R'_3SiO_{1/2})_a$ and (ii) $(SiO_{4/2})_b$, wherein R' represents independently an alkyl group having between 1 and 8 carbon atoms, an aryl group, a carbinol group or an amino group, provided that at least 95 mole % of the R' groups are alkyl groups, a and b have values strictly greater than 0 and the a/b ratio is between 0.5 and 1.5; b) a propyl silsesquioxane resin comprising at least 80 mole % of $(R''SiO_{3/2})$ units, wherein R'' represents independently an alkyl group having between 1 and 8 carbon atoms, an aryl group, a carbinol group or an amino group, provided that at least 80 mole % of the R'' groups are propyl groups, whereby the weight ratio between resins (a) and (b) is between 1/99 and 99/1, in particular between 85/15 and 15/85, resins (a) and (b) are not linked by covalent bonds and the number of units M in the final mixture is strictly less than the number of units (T+Q); and c) at least one polycondensate which can be obtained by reacting: between 10 and 30 wt.-%, in relation to the total weight of the polycondensate, of at least one polyol having 3 to 6 hydroxyl groups; between 30 and 80 wt.-%, in relation to the total weight of the polycondensate, of at least one linear, branched and/or cyclic, saturated or unsaturated non-aromatic monocarboxylic acid having 6 to 32 carbon atoms; between 0.1 and 10 wt.-%, in relation to the total weight of the polycondensate, of at least one aromatic monocarboxylic acid having 7 to 11 carbon atoms, which may also be optionally substituted by 1 to 3 linear, branched and/or cyclic, saturated or unsaturated alkyl radicals having 1 to 32 carbon atoms; between 5 and 40 wt.-%, in relation to the total weight of the polycondensate, of at least one linear, branched and/or cyclic, saturated or unsaturated aromatic polycarboxylic acid having at least 2 COOH carboxylic groups, in particular 2 to 4 COOH groups; and/or a cyclic anhydride such as a polycarboxylic acid.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2010/063967 A2



La présente invention se rapporte à une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable : a) une résine de siloxane comprenant au moins 80% en moles d'unités : (i) $(R'_3SiO_{1/2})_a$ et (ii) $(SiO_{4/2})_b$ dans lesquelles R' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino, avec la condition qu'au moins 95% en moles des groupes R' sont des groupes alkyles; a et b ont des valeurs strictement supérieures à 0; et le rapport a/b est compris entre 0,5 et 1,5, et b) une résine propyl silsesquioxane comprenant au moins 80% en moles d'unités $(R''SiC_{3/2})$ dans lesquelles R'' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino, avec la condition qu'au moins 80% en moles des groupes R'' sont des groupes propyles, le rapport pondéral entre les résines a) et b) étant compris entre 1/99 et 99/1, en particulier entre 85/15 et 15/85, les résines a) et b) n'étant pas liées l'une avec l'autre par des liaisons covalentes, et le nombre d'unités M du mélange final étant strictement inférieur au nombre d'unités (T+Q), c) au moins un polycondensat susceptible d'être obtenu par réaction : de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un polyol comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles; de 30 à 80% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32 atomes de carbone; de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en outre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone; de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant au moins 2 groupes carboxyliques COOH, notamment 2 à 4 groupes COOH; et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique.

Composition cosmétique de maquillage et/ou de soin des matières kératiniques, et procédé de maquillage

5 L'invention concerne une composition cosmétique destinée aux matières kératiniques, notamment à la peau et aux lèvres, aux cheveux et aux ongles. L'invention concerne en particulier des compositions de maquillage desdites matières kératiniques comprenant une résine de siloxane et un polycondensat.

10 Un des objectifs de la demande est de réaliser des compositions de maquillage destinées aux matières kératiniques (peau, muqueuses, fibre, cils et phanères), permettant de déposer un film non transfert total, brillant, et présentant un bon confort et une bonne rémanence de la brillance.

15 Dans le domaine des rouges à lèvres, la bonne tenue est également une demande des consommatrices, elle est aujourd'hui obtenue en utilisant des polymères dits filmogènes dans les compositions de façon à limiter le transfert de couleur. La réalisation de films de polymère sur les lèvres peut être source d'inconfort en particulier du fait des tensions qu'exerce le filmogène sur la muqueuse labiale.

20 Egalement, les compositions de maquillage des lèvres sont pour la plupart brillantes ou présentent un effet brillant. Cette brillance qui permet de mettre les lèvres en valeur est généralement obtenue par la formulation d'huiles brillantes et/ou de particules à reflets. Lorsque qu'on formule avec des huiles brillantes, les formules de maquillage présentent alors la caractéristique d'être collantes. Ce caractère collant conduit ces formules à laisser des traces sur les supports comme les verres, les tasses à café.

Le formulateur est donc à la recherche de matières premières et/ou de systèmes permettant d'obtenir des compositions dont le dépôt se caractérise par le confort, la brillance et la tenue de la brillance dans le temps et un effet non transfert.

30 Il est connu de l'homme de l'art d'utiliser des polymères pour obtenir ces propriétés de tenue au cours de la journée.

Ces polymères sont de natures chimiques très différentes et sont véhiculés soit dans une phase grasse soit dans une phase aqueuse.

35 On peut citer à titre d'exemples les résines de silicones notamment de type MQ, les polyacrylates, les latex etc.

40 Si ces polymères apportent effectivement des propriétés de tenue, en particulier de non transfert, celles-ci s'accompagnent le plus souvent d'inconforts soit durant l'application du produit (étalement difficile, collant...) soit au cours de la journée (tiraillements, effet masque...).

Il est donc nécessaire de rechercher une solution technique permettant d'obtenir ces propriétés de tenue, de brillance et de tenue de la brillance, tout en conservant un usage confortable.

45 Ce but est atteint grâce aux compositions selon l'invention.

La présente invention a en effet pour objet une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable :

50 a) une résine de siloxane comprenant au moins 80% en moles d'unités :

(i) $(R'_3SiO_{1/2})_a$ (ci-après unités "M") et

(ii) $(SiO_{4/2})_b$ (ci-après unités « Q »)

dans lesquelles

- R' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,

55

avec la condition qu'au moins 95% en moles des groupes R' sont des groupes alkyles,

- a et b ont des valeurs strictement supérieures à 0 ;
- et le rapport a/b est compris entre 0,5 et 1,5,

et

b) une résine propyl silsesquioxane comprenant au moins 80% en moles d'unités (R''SiO_{3/2}) (ci-après unités "T") dans lesquelles R'' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino, avec la condition qu'au moins 80% en moles des groupes R'' sont des groupes propyles,

le rapport pondéral entre les résines a) et b) étant compris entre 1/99 et 99/1, en particulier entre 85/15 et 15/85,

les résines a) et b) n'étant pas liées l'une avec l'autre par des liaisons covalentes,

et le nombre d'unités M du mélange final étant strictement inférieur au nombre d'unités (T+Q),

et

c) au moins un polycondensat susceptible d'être obtenu par réaction :

- de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un polyol comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles;

- de 30 à 80% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32 atomes de carbone;

- de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en outre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone;

- de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant au moins 2 groupes carboxyliques COOH, notamment 2 à 4 groupes COOH;

et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique polyester susceptible d'être obtenu par réaction :

De façon préférée, le polycondensat est susceptible d'être obtenu par réaction :

- d'un tétraol ayant de 4 à 10 atomes de carbone ;

- d'un acide saturé monocarboxylique, linéaire ou ramifié, ayant de 9 à 23 atomes de carbone ;

- d'un diacide carboxylique cyclique ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

- d'un acide monocarboxylique aromatique ayant de 7 à 11 atomes de carbone.

Les compositions selon l'invention peuvent comprendre en outre un ingrédient additionnel choisi de préférence parmi les composés pâteux d'origine non animale, les agents rhéologiques épaississants ou gélifiants de phase grasse différents dudit polycondensat, les cires, les agents gélifiants hydrophiles, les charges, les polymères filmogènes, les tensioactifs ioniques, les fibres, et leurs mélanges.

De façon préférée, les compositions selon l'invention peuvent comprendre au moins un ingrédient additionnel choisi de préférence parmi les composés pâteux d'origine non animale, les agents rhéologiques épaississants ou gélifiants de phase grasse différents dudit polycondensat, à l'exception des diméthicone crosspolymers, les cires à l'exception de la

cire de candelilla, l'ozokérite et les cires siliconées, les agents gélifiants hydrophiles, les charges, les polymères filmogènes, les tensioactifs ioniques à l'exception du lauryl éther sulfate, les fibres, et leurs mélanges.

5 En particulier, selon un mode de réalisation, les cires sont choisies parmi la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire d'Ouricurry, la cire d'Alfa, la cire de fibres de liège, la cire de canne à sucre, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires microcristallines, les paraffines; les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, les cires obtenues par
10 hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C8-C32, les cires fluorées, la cire obtenue par hydrogénation d'huile d'olive estérifiée avec l'alcool stéarylique, les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique et les cires collantes.

De préférence, les tensioactifs ioniques sont choisis parmi les tensioactifs cationiques, les
15 tensioactifs amphotères, les carboxylates, les taurates et N-acyl N-méthyltaurates, les alkylsulfoacétates, les polypeptides, les dérivés anioniques d'alkyl polyglycoside, les sels d'acides gras en C16-C30 dérivant des amines, les sels d'acides gras polyoxyéthylénés, les esters phosphoriques et leurs sels, les sulfosuccinates, les alkyl sulfates, les iséthionates et N-acyliséthionates, les acylglutamates, les dérivés de soja, les citrates, les dérivés de proline,
20 les lactylates, les sarcosinates, les sulfonates et les glycinates.

De préférence, les agents rhéologiques épaississants ou gélifiants de phase grasse sont choisis parmi les polymères cristallins, les agents structurants lipophiles minéraux, les polyamides lipophiles, les polyurées et polyuréthanes lipophiles, les polymères siliconés comprenant le cas échéant au moins un motif hydrocarboné comportant deux groupes
25 capables d'établir des interactions hydrogènes choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, les organogélateurs, les polymères blocs, les agents cristaux liquides cholestériques, les copolymères dimethicone/vinyldimethicone, et les copolymères vinyldimethicone/alkyl dimethicone, tels que les copolymères
30 vinyldimethicone/lauryl dimethicone.

La présente invention a également pour objet une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable :

a) une résine de siloxane comprenant au moins 80% en moles d'unités :

- 35 (i) $(R'_3SiO_{1/2})_a$ (ci-après unités "M") et
(ii) $(SiO_{4/2})_b$ (ci-après unités « Q »)

dans lesquelles

- R' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,

40 avec la condition qu'au moins 95% en moles des groupes R' sont des groupes alkyles,

- a et b ont des valeurs strictement supérieures à 0 ;
- et le rapport a/b est compris entre 0,5 et 1,5,

et

45 b) une résine propyl silsesquioxane filmogène comprenant au moins 80% en moles d'unités $(R''SiO_{3/2})$ (ci-après unités "T") dans lesquelles R'' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,
50 avec la condition qu'au moins 40% en moles des groupes R'' sont des groupes propyles,

le rapport pondéral entre les résines a) et b) étant compris entre 1/99 et 99/1, en particulier entre 85/15 et 15/85,

les résines a) et b) n'étant pas liées l'une avec l'autre par des liaisons covalentes,
et le nombre d'unités M du mélange final étant strictement inférieur au nombre d'unités (T+Q),
et

c) au moins un polycondensat susceptible d'être obtenu par réaction :

- de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un polyol comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles;

- de 30 à 80% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32 atomes de carbone;

- de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en outre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone;

- de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant au moins 2 groupes carboxyliques COOH, notamment 2 à 4 groupes COOH; et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique.

De façon préférée, le polycondensat est susceptible d'être obtenu par réaction :

- d'un tétraol ayant de 4 à 10 atomes de carbone ;

- d'un acide saturé monocarboxylique, linéaire ou ramifié, ayant de 9 à 23 atomes de carbone ;

- d'un diacide carboxylique cyclique ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

- d'un acide monocarboxylique aromatique ayant de 7 à 11 atomes de carbone.

La résine de siloxane a), appelée « résine MQ » par la suite, comprend de préférence des groupements silanols ($-\text{SiOH}$) résiduels. Dans ce cas, de préférence la quantité de groupements $-\text{OH}$ est comprise entre 2 et 10% en poids de la résine MQ, de préférence entre 2 et 5% en poids de la résine MQ.

De préférence, les groupes R' de la résine MQ sont des groupes Méthyle.

La résine b), appelée ci-après « résine T propyle », comprend de préférence des groupes résiduels silanols ($-\text{SiOH}$) et/ou des groupes alcoxy. Dans ce cas, de préférence la quantité de groupements $-\text{OH}$ est comprise entre 2 et 10% en poids de la résine T propyle, et/ou la quantité de groupes alcoxy est inférieure ou égale à 20% en poids de la résine T propyle. De préférence, la quantité de groupements $-\text{OH}$ est comprise entre 6 et 8% en poids de la résine T propyle, et/ou la quantité de groupes alcoxy est inférieure ou égale à 10% en poids de la résine T propyle.

La résine T propyle selon l'invention est telle qu'au moins 40% en moles des groupes R'' sont des groupes propyles, de préférence au moins 50% en moles, et plus préférentiellement au moins 90% en moles.

Par liaison covalente, on entend une liaison chimique entre au moins 2 atomes (carbone, silicium, oxygène, etc..) dans laquelle chacun des atomes liés met en commun un électron d'une de ses couches externes afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes.

La résine MQ selon l'invention comprend au moins 80% en moles d'unités :

(i) $(R'_3SiO_{1/2})_a$ (ci-après unités "M") et

(ii) $(SiO_{4/2})_b$ (ci-après unités « Q »),

dans lesquelles

• R' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,

avec la condition qu'au moins 95% en moles des groupes R' sont des groupes alkyles,

• a et b ont des valeurs strictement supérieures à 0 ;

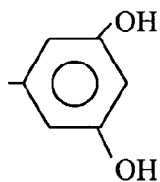
• et le rapport a/b est compris entre 0,5 et 1,5.

Le radical R' de la résine MQ représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino.

Les groupements alkyle peuvent notamment être choisis parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle et octyle. De préférence, le groupe alkyle est un groupe méthyle.

Les groupements aryle peuvent être choisis parmi les groupements phényle, naphthyle, benzyle, tolyle, xyle, xényle, méthylphényle, 2-phényléthyle, 2-phényl-2-méthyléthyle, chlorophényle, bromophényle et fluorophényle, le groupement aryle étant préférentiellement un groupement phényle.

Dans la présente invention, par « groupement carbinol », on entend tout groupement contenant au moins un radical hydroxyle lié à un carbone (COH). Les groupements carbinol peuvent ainsi contenir plus d'un radical COH, tel que par exemple



Si le groupement carbinol est exempt de groupements aryle, il comporte au moins 3 atomes de carbone. Si le groupement carbinol comprend au moins un groupement aryle, il comporte au moins 6 atomes de carbone.

Comme exemples de groupement carbinol exempt de groupements aryle comportant au moins 3 atomes de carbone, on peut citer les groupements de formule R^1OH dans laquelle R^1 représente un radical hydrocarboné bivalent comportant au moins 3 atomes de carbone ou un radical hydrocarbonoxy bivalent comportant au moins 3 atomes de carbone. Comme exemples de groupement R^1 , on peut citer des radicaux alkylène tels que $-(CH_2)_x-$, la valeur de x étant comprise entre 3 et 10, $-CH_2CH(CH_3)-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2-$ et $-OCH(CH_3)(CH_2)_x-$, la valeur de x étant comprise entre 1 et 10.

Comme exemples de groupement carbinol comportant des groupements aryle présentant au moins 6 atomes de carbone, on peut citer les groupements de formule R^2OH dans laquelle R^2 représente un radical arylène tel que $-(CH_2)_xC_6H_4-$, x ayant une valeur comprise entre 0 et 10, $-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_xC_6H_4-$, x ayant une valeur comprise entre 0 et 10, $-(CH_2)_xC_6H_4(CH_2)_x-$, x ayant une valeur comprise entre 1 et 10. Les groupements carbinol comportant des groupements aryle comportent généralement de 6 à 14 atomes.

Par groupement amino selon l'invention, on entend notamment des groupements de formule $-R^3NH_2$ ou $-R^3NHR^4NH_2$, R^3 représentant un radical hydrocarboné bivalent ayant au moins 2 atomes de carbone et R^4 représentant un radical hydrocarboné bivalent ayant au moins 2 atomes de carbone. Le groupement R^3 représente généralement un radical alkylène ayant de 2 à 20 atomes de carbone. Comme exemples de groupement R^3 , on peut citer les

groupements éthylène, propylène, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-$, butylène, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, pentaméthylène, hexaméthylène, 3-éthyl-hexaméthylène, octaméthylène et décaméthylène.

Le groupement R^4 représente généralement un radical alkylène ayant de 2 à 20 atomes de carbone. Comme exemples de groupement R^4 , on peut citer les groupements éthylène, propylène, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-$, butylène, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, pentaméthylène, hexaméthylène, 3-éthyl-hexaméthylène, octaméthylène et décaméthylène.

Les groupements amino sont généralement $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ et $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2(\text{H})\text{NCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_3\text{H}$ et $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}_4\text{H}_9$.

Des résines MQ convenant à une utilisation en tant que composant a), ainsi que leurs procédés de fabrication, sont connus dans l'état de la technique. Le brevet US 2 814 601, appartenant à Currie et al., daté du 26 novembre 1957, incorporé dans le présent document par référence, décrit un procédé de fabrication de résines MQ par transformation d'un silicate hydrosoluble en un monomère d'acide silicique ou un oligomère d'acide silicique en utilisant un acide. Une fois la polymérisation adéquate réalisée, des extrémités triméthylchlorosilane sont introduites pour obtenir la résine MQ. Un autre procédé de préparation de résines MQ est décrit dans le brevet US 2 857 356 appartenant à Goodwin, daté du 21 octobre 1958, incorporé dans le présent document par référence. Goodwin décrit un procédé de fabrication d'une résine MQ par cohydrolyse d'un mélange d'un silicate d'alkyle et d'un organopolysiloxane trialkylsilane hydrolysable avec de l'eau.

Les résines MQ convenant en tant que composant a) dans la présente invention peuvent contenir des unités D et T, à condition d'au moins 80 % en moles, voire 90 % en moles des unités de siloxane totales soient des unités M et Q. Les résines MQ peuvent également contenir des groupements hydroxy résiduels comme cela est mentionné ci-dessus. Les résines MQ peuvent également comporter des extrémités supplémentaires, des groupements hydroxy résiduels étant pour cela mis en réaction avec des groupements M appropriés.

La résine T propyle b) selon l'invention comprend au moins 80% en moles d'unités $(\text{R}''\text{SiO}_{3/2})$ dans lesquelles R'' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino, avec la condition qu'au moins 40% en moles des groupes R'' sont des groupes propyles.

De préférence, la résine T propyle selon l'invention est telle qu'au moins 50% en moles des groupes R'' sont des groupes propyles, de préférence au moins 90% en moles.

De préférence, la résine T propyle b) est filmogène. Par « résine filmogène », on entend une résine apte à former à elle seule ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film macroscopiquement continu et adhérent sur les matières kératiniques, et de préférence un film cohésif, et mieux encore un film dont la cohésion et les propriétés mécaniques sont telles que ledit film peut être isolable et manipulable isolément, par exemple lorsque ledit film est réalisé par coulage sur une surface antiadhérente comme une surface téflonnée ou siliconnée.

La définition du radical R'' est la même que celle du radical R' . Les définitions mentionnées ci-dessus applicables à R' sont donc applicables à R'' .

La résine T propyle b) selon l'invention est une résine de silsesquioxane. Les résines de silsesquioxane sont bien connues dans l'état de la technique et sont généralement obtenues par hydrolyse d'un organosilane comportant trois groupements hydrolysables, tels que des groupements halogène ou alcoxy, présents dans la molécule. La résine T propyle b) peut ainsi être obtenue par hydrolyse de propyltriméthoxysilane, propyltriéthoxysilane, propyltripropoxysilane, ou par cohydrolyse des propylalcoxysilanes susmentionnés avec divers alcoxysilanes. Comme exemples de ces alcoxysilanes, on peut citer le méthyltriméthoxysilane, le méthyltriéthoxysilane, le méthyltriisopropoxysilane, le diméthyltriméthoxysilane et le phényltriméthoxysilane. Le propyltrichlorosilane peut

également être hydrolysé seul, ou en présence d'alcool. Dans ce cas, la cohydrolyse peut être réalisée en ajoutant du méthyltrichlorosilane, du diméthylchlorosilane, du phényltrichlorosilane ou des chlorosilanes similaires et du méthyltriméthoxysilane, du méthyltriéthoxysilane, du méthyltriisopropoxysilane ou des méthylalcoxysilanes similaires.

5 Comme alcools convenant en ce but, on peut citer le méthanol, l'éthanol, l'alcool n-propylique, l'alcool isopropylique, le butanol, le méthoxy éthanol, l'éthoxy éthanol ou des alcools similaires. Comme exemples de solvants de type hydrocarbures pouvant être utilisés simultanément, on peut citer le toluène, le xylène ou des hydrocarbures aromatiques similaires, l'hexane, l'heptane, l'isooctane ou des hydrocarbures saturés linéaires ou en
10 partie ramifiés similaires ; ainsi que le cyclohexane ou des hydrocarbures aliphatiques similaires.

Les résines de T propyle b) selon l'invention peuvent contenir des unités M, D et Q, à condition qu'au moins 80 % en moles, voire 90 % en moles des unités de siloxane totales
15 soient des unités T. Les résines de propyle T peuvent également contenir des groupements hydroxy et/ou alcoxy résiduels, comme cela est mentionné précédemment.

La composition selon l'invention comprend également un milieu physiologiquement acceptable. Par milieu physiologiquement acceptable, on entend un milieu compatible avec
20 la peau, les muqueuses et les phanères.

Ce milieu peut comprendre au moins un solvant volatil siliconé ou organique, ce solvant étant de préférence compatible avec les résines a/ et b/ et compatible avec une utilisation cosmétique.

25 Comme solvant volatil siliconé, on peut citer les polysiloxanes cycliques, les polysiloxanes linéaires et leurs mélanges.

Comme polysiloxanes volatiles linéaires, on peut citer l'hexamethyldisiloxane, l'octamethyltrisiloxane, le decamethyltetrasiloxane, le tetradecamethylhexasiloxane et l'hexadecamethylheptasiloxane.

30 Comme polysiloxanes volatiles cycliques, on peut citer l'hexamethylcyclotrisiloxane, l'octamethylcyclotetrasiloxane, le decamethylcyclopentasiloxane et le dodecamethylcyclohexasiloxane.

Le solvant organique peut également être un alcool comme, l'éthanol, l'isopropanol, le butanol, le n-propanol ; une cétone comme l'acétone, la méthyléthylcétone, ou la méthyl
35 isobutyl cétone ; un hydrocarbure aliphatique comme l'heptane, l'hexane, l'octane ou l'isododécane ; un éther de glycol comme le propylène glycol méthyl éther, le dipropylène glycol méthyl éther, le propylène glycol n-butyl éther, le propylène glycol n-propyl éther, l'éthylène glycol n-butyl éther.

40 Le mélange de résines a/ et b/ peut être obtenu à partir de chacune des résines en solution dans un solvant.

En général, en fin de synthèse de la résine MQ selon l'invention, on obtient directement cette résine en solution dans du xylène.

45 De même, en fin de synthèse de la résine T propyle b) selon l'invention, on obtient cette résine en solution dans du toluène.

Chacune de ces résines en solution est mélangée à l'autre selon le protocole suivant :

1) Mélange sous agitation des deux solutions de résines, puis chauffage, notamment dans un réacteur ou dans un autoclave (pour pouvoir opérer éventuellement sous
50 pression ou, au contraire, en établissant un vide partiel), voire dans un extrudeur équipé ou non d'un système de « dévolatilisation » des solvants, sous les conditions spécifiques suivantes :

- on chauffe de façon homogène : la température de chauffage doit être supérieure à 90°C, et inférieure ou égale à 250°C, et de
55 préférence comprise entre 90°C et 190°C.

Soit on peut chauffer à une seule température, comprise entre 90°C et 250°C,

Soit on peut chauffer en faisant des paliers de températures successifs :

d'abord entre 90°C et T1°C,

T1°C étant une température de valeur intermédiaire entre 90°C et T2°C qui est la température finale,

pendant une durée comprise entre 10 minutes à 2 heures, puis

entre T1°C et T2°C, pendant une durée comprise entre 10 minutes à 4 heures,

la température T2°C correspondant à la température maximale choisie pour la réaction.

Cette valeur de T2°C est variable selon le mode opératoire choisi et le type de réacteur choisi : réacteur classique ou autoclave ou extrudeur, mais T2°C reste inférieure ou égale à 250°C. On peut également faire des paliers de températures intermédiaires entre T1°C et T2°C ;

- la durée de chauffage est d'au moins une heure en réacteur ou en autoclave et au moins 10 minutes en extrudeur, de préférence entre 1h et 5h en réacteur ou en autoclave, et de préférence entre 10 minutes et 2 heures en extrudeur ;
- à la condition que ces traitements thermiques se fassent sans présence d'un catalyseur de condensation chimique entre les 2 résines MQ et T propyle. Un tel catalyseur est notamment une base minérale, en particulier NaOH, KOH ou ammoniacque.

2) De manière optionnelle, après, ou même pendant, l'étape 1) de traitement thermique des 2 résines dans la plage de température indiquée, on effectue une distillation partielle ou totale des solvants aromatiques, en les remplaçant par un solvant volatil cosmétiquement acceptable. Un tel solvant volatil peut notamment être une silicone volatile ou non, de préférence la décaméthylcyclopentasiloxane, ou un solvant organique volatil ou non, de préférence isododécane.

3) De manière optionnelle encore, après mélange des 2 solutions initiales de chaque résine dans un solvant volatil, on traite le mélange des solutions dans un malaxeur à vis ou double vis de type extrudeur à « dévolatilisation », dans une plage de températures entre 90° et 250°C, permettant de volatiliser les solvants volatils en établissant un vide partiel, en travaillant en continu, puis de passer dans une filière le mélange fondu et sans solvant. Le mélange fondu est alors refroidi en sortie de filière et découpé en granulés solides ou sous forme de poudre. Dans ce cas le mélange est directement sous forme solide et sera remis en solution dans les solvants choisis au moment de la formulation.

Aussi la présente invention a également pour objet une composition telle que décrite ci-dessus comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable :

1) le mélange entre une résine de siloxane a) et une résine propyl silsesquioxane b), le mélange étant tel que décrit ci-dessus, et

2) au moins un polycondensat susceptible d'être obtenu par réaction :

- de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un polyol comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles;

- de 30 à 80% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32 atomes de carbone;

- de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en

autre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone;

- de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant au moins 2 groupes carboxyliques COOH, notamment 2 à 4 groupes COOH; et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique,

les résines de siloxane a) et propyl silsesquioxane b) étant formulées dans la composition via un mélange susceptible d'être obtenu selon le procédé suivant :

- Mélange, de préférence sous agitation, d'une solution de résine de siloxane avec une solution de résine propyl silsesquioxane, le solvant présent dans chacune des solutions étant de préférence volatil, puis
- Chauffage, notamment dans un réacteur ou dans un autoclave ou dans un extrudeur, sous les conditions spécifiques suivantes :
 - on chauffe de façon homogène à une température supérieure à 90°C, et inférieure ou égale à 250°C, de préférence comprise entre 90°C et 190°C ; le chauffage peut se faire à une seule température, ou à des paliers de température, comme indiqué ci-dessus ;
 - la durée de chauffage est d'au moins 1 heure en réacteur ou en autoclave et au moins 10 minutes en extrudeur, de préférence entre 1h et 5h en réacteur ou en autoclave et de préférence entre 10 minutes et 2 heures en extrudeur ;
 - à la condition que ces traitements thermiques se fassent sans présence d'un catalyseur de condensation chimique entre les 2 résines MQ et T propyle. Un tel catalyseur est notamment une base minérale, en particulier NaOH, KOH ou ammoniacque.

Ce procédé peut comprendre, après ou même pendant l'étape de mélange, une étape supplémentaire de distillation partielle ou totale des solvants aromatiques, en les remplaçant par un solvant volatil cosmétiquement acceptable.

Dans le cas où on utilise un extrudeur, ce procédé peut comprendre, après ou même pendant l'étape de mélange, une étape supplémentaire de distillation partielle ou totale des solvants aromatiques, en sortant directement le mélange à l'état solide.

L'étape finale du traitement thermique, ou même le traitement thermique lui-même peuvent être réalisés dans un malaxeur prévu pour l'agitation de milieux très visqueux tels que :

- un malaxeur de type « bras en Z » (« Zigma blender »), en particulier un malaxeur Brabender,
- un malaxeur à vis type extrudeur, en particulier un extrudeur mono-vis ou un extrudeur double vis (avec ou non étape de « dévolatilisation » des solvants volatils de départ) ou dans un knider qui permet de dévolatiliser en établissant un film mince sur les parois.

Les mélanges de résines 1) utilisables selon l'invention sont notamment ceux décrits dans la demande WO 2005/075567 dont le contenu est incorporé ici par référence, en particulier ceux décrits dans les tableaux 1 et 3 de ladite demande. On peut également utiliser les mélanges de résines 1) décrits dans la demande WO2007/145765, en particulier ceux décrits dans les exemples 12 à 14 de cette demande, dans lesquels le rapport pondéral entre les résines a) et b) sont respectivement de 50/50, 60/40 et 71/29 (70/30).

Selon un mode particulier, on utilise le mélange de résines 1) décrit à l'exemple 22 de ladite demande WO2005/075567, dans lequel le rapport pondéral entre les résines a) et b) est de 85/15.

Selon un mode particulier, on utilise le mélange de résines 1) décrit à l'exemple 13 de ladite demande WO2007/145765, dans lequel le rapport pondéral entre les résines a) et b) est de 60/40.

De façon préférée, la résine de siloxane est présente dans la composition en une teneur totale en matière sèche de résine allant de 1 % à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 70 % en poids, et mieux allant de 6 % à 60 % en poids.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous diverses formes, notamment sous forme de poudre, de dispersion anhydre, émulsion eau/huile ou eau/cire, huile/eau, multiples ou cire/eau, ou gel.

De façon préférée, la composition selon l'invention comprend moins de 3%, ou mieux, moins de 1% d'eau en poids par rapport au poids total de la composition. De façon encore préférée la composition est totalement anhydre. Par anhydre, on entend notamment que l'eau n'est de préférence pas ajoutée délibérément dans la composition mais peut être présente à l'état de trace dans les différents composés utilisés dans la composition.

Polycondensats (également appelé Polyester)

La composition selon l'invention comprend au moins un polyester (appelé également polycondensat). Les polycondensats sont également appelés polyesters dans le cadre de la présente invention.

Le polycondensat utilisable peut être susceptible d'être obtenu par réaction :

- de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un polyol comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles;

- de 30 à 80% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32 atomes de carbone;

- de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en outre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone;

- de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant au moins 2 groupes carboxyliques COOH, notamment 2 à 4 groupes COOH; et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique.

De préférence, le polycondensat est susceptible d'être obtenu par réaction:

- de 10% en poids d'au moins un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en outre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone; et

- de 15 à 30% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un polyol comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles; et

- de 30 à 40% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32 atomes de carbone; et

- de 10 à 25% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant au moins 2 groupes carboxyliques COOH, notamment 2 à 4 groupes COOH; et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique;

ces conditions étant cumulatives,
alors le rapport entre le nombre de mole d'acide monocarboxylique aromatique et le nombre de mole d'acide monocarboxylique non aromatique est compris entre 0,08 et 0,70.

- 5 Le polycondensat peut également être susceptible d'être obtenu par réaction :
- de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un polyol comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles;
 - de 45 à 80% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique saturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32
- 10 atomes de carbone;
- de 0,1 à 10% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en outre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone;
- 15 - de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant au moins 2 groupes carboxyliques COOH, notamment 2 à 4 groupes COOH; et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique.
- 20 Selon un autre mode de réalisation, le polyester est susceptible d'être obtenu par réaction :
- d'un tétraol ayant de 4 à 10 atomes de carbone ;
 - d'un acide saturé monocarboxylique, linéaire ou ramifié, ayant de 9 à 23 atomes de carbone ;
 - d'un diacide carboxylique cyclique ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;
- 25 -d'un acide monocarboxylique aromatique ayant de 7 à 11 atomes de carbone.

- Selon un mode de réalisation, le polyester est susceptible d'être obtenu par réaction :
- de 10 à 30 % en poids de tétraol ayant de 4 à 10 atomes de carbone ;
 - de 40 à 80 % en poids d'acide saturé monocarboxylique, linéaire ou ramifié, ayant de 9 à
- 30 23 atomes de carbone ;
- de 5 à 30 % en poids de diacide carboxylique cyclique ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;
 - de 0,1 à 10 % en poids d'acide monocarboxylique aromatique ayant de 7 à 11 atomes de carbone,
- 35 les teneurs étant exprimées en pourcentage en poids par rapport au poids total du polymère.

- De façon préférée, le polyester est susceptible d'être obtenu par réaction :
- de 10 à 30 % en poids d'un tétraol choisi parmi le glycérol et le pentaérythritol;
 - de 40 à 80 % en poids d'un acide monocarboxylique non aromatique saturé comprenant 9
- 40 à 29 atomes de carbone choisi parmi l'acide stéarique et l'acide isostéarique;
- de 0,1 à 10 % en poids d'un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone choisi parmi l'acide benzoïque et l'acide 4-tert-butyl benzoïque, et
 - de 5 à 30 % en poids d'acide isophthalique.

- 45 L'un des constituants nécessaires pour la préparation des polycondensats selon l'invention est un composé comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles (polyol), notamment 3 à 4 groupes hydroxyles. On peut bien évidemment utiliser un mélange de tels polyols. Ledit polyol peut notamment être un composé carboné, notamment hydrocarboné, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant 3 à 18 atomes de carbone, notamment 3 à 12,
- 50 voire 4 à 10 atomes de carbone, et 3 à 6 groupes hydroxy (OH), et pouvant comprendre en outre un ou plusieurs atomes d'oxygène intercalés dans la chaîne (fonction éther). Ledit polyol est de préférence un composé hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, comprenant 3 à 18 atomes de carbone, notamment 3 à 12, voire 4 à 10 atomes de carbone, et 3 à 6 groupes hydroxy (OH). Il peut être choisi parmi, seul ou en mélange :
- 55 - les triols, tels que le 1,2,4-butanetriol, le 1,2,6-hexanetriol, le triméthyloléthane, le

triméthylolpropane, le glycérol;

- les tétraols, tels que le pentaérythritol (tétraméthylolméthane), l'érythritol, le diglycérol ou le ditriméthylolpropane;

- les pentols tels que le xylitol,

5 - les hexols tels que le sorbitol et le mannitol; ou encore le dipentaérythritol ou le triglycérol.

De préférence, le polyol est choisi parmi le glycérol, le pentaérythritol, le diglycérol, le sorbitol et leurs mélanges; et encore mieux est du pentaérythritol. Le polyol, ou le mélange de polyol, représente de préférence 10 à 30% en poids, notamment 12 à 25% en poids, et mieux 14 à 22% en poids, du poids total du polycondensat final.

10

Un autre constituant nécessaire pour la préparation des polycondensats selon l'invention est un acide monocarboxylique non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32 atomes de carbone, notamment 8 à 28 atomes de carbone et encore mieux 10 à 24, voire 12 à 20, atomes de carbone. On peut bien évidemment utiliser un mélange de tels acides monocarboxyliques non aromatiques. Par

15 acide monocarboxylique non aromatique, on entend un composé de formule RCOOH, dans laquelle R est un radical hydrocarboné saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 5 à 31 atomes de carbone, notamment 7 à 27 atomes de carbone, et encore mieux 9 à 23 atomes de carbone, voire 11 à 19 atomes de carbone. De préférence, le radical

20 R est saturé. Encore mieux, ledit radical R est linéaire ou ramifié, et préférentiellement en C5-C31, voire en C11-C21.

20

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, l'acide monocarboxylique non aromatique présente une température de fusion supérieure ou égale à 25°C, notamment supérieure ou égale à 28°C, voire à 30°C; on a en effet constaté que lorsque l'on emploie un

25 tel acide, en particulier en quantité importante, il est possible, d'une part d'obtenir une bonne brillance et la tenue de ladite brillance, et d'autre part de réduire la quantité de cires usuellement présente dans la composition envisagée.

25

Parmi les acides monocarboxyliques non aromatiques susceptibles d'être employés, on peut citer, seul ou en mélange :

30

- les acides monocarboxyliques saturés tels que l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide isoheptanoïque, l'acide 4-éthylpentanoïque, l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide 4,5-diméthylhexanoïque, l'acide 2-heptylheptanoïque, l'acide 3,5,5-triméthylhexanoïque, l'acide octanoïque, l'acide isooctanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide isononanoïque, l'acide laurique, l'acide tridécanoïque, l'acide myristique, l'acide palmitique,

35 l'acide stéarique, l'acide isostéarique, l'acide arachidique, l'acide béhénique, l'acide cérotique (hexacosanoïque); l'acide cyclopentanecarboxylique, l'acide cyclopentaneacétique, l'acide 3-cyclopentyl-propionique, l'acide cyclohexanecarboxylique, l'acide cyclohexylacétique, l'acide 4-cyclohexylbutyrique;

35

- les acides monocarboxyliques insaturés mais non aromatiques, tels que l'acide caproléique, l'acide obtusilique, l'acide undécylénique, l'acide dodécylénique, l'acide lindérique, l'acide myristoléique, l'acide physétérique, l'acide tsuzuique, l'acide palmitoléique, l'acide oléique, l'acide pétrosélinique, l'acide vaccénique, l'acide élaidique, l'acide gondoïque, l'acide gadoléique, l'acide érucique, l'acide cétoléique, l'acide nervonique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide arachidonique.

45

Parmi les acides monocarboxyliques non aromatiques ayant une température de fusion supérieure ou égale à 25°C, on peut citer, seul ou en mélange :

- parmi les acides monocarboxyliques saturés : l'acide décanoïque (caprique), l'acide laurique, l'acide tridécanoïque, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide arachidique, l'acide béhénique, l'acide cérotique (hexacosanoïque);

50

- parmi les acides monocarboxyliques insaturés mais non aromatiques : l'acide pétrosélinique, l'acide vaccénique, l'acide élaidique, l'acide gondoïque, l'acide gadoléique, l'acide érucique, l'acide nervonique.

55

De préférence, on peut utiliser l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide isooctanoïque, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide isoheptanoïque, l'acide isononanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide palmitique, l'acide isostéarique, l'acide stéarique, l'acide béhénique et

leurs mélanges, et encore mieux l'acide isostéarique seul ou l'acide stéarique seul.

Ledit acide monocarboxylique non aromatique, ou le mélange desdits acides, représente de préférence 30 à 80% en poids, notamment 40 à 75% en poids, voire 45 à 70% en poids, et mieux 50 à 65% en poids, du poids total du polycondensat final.

Un autre constituant nécessaire pour la préparation des polycondensats selon l'invention est un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en outre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone, notamment 2 à 12, voire 3 à 8 atomes de carbone. On peut bien évidemment utiliser un mélange de tels acides monocarboxyliques aromatiques.

Par acide monocarboxylique aromatique, on entend un composé de formule $R'COOH$, dans laquelle R' est un radical hydrocarboné aromatique, comprenant 6 à 10 atomes de carbone, et en particulier les radicaux benzoïque et naphthoïque. Ledit radical R' peut en outre être substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, notamment 2 à 12, voire 3 à 8 atomes de carbone; et notamment choisis parmi méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tertiairebutyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, cyclopentyle, hexyle, cyclohexyle, heptyle, isoheptyle, octyle ou isooctyle. Parmi les acides monocarboxyliques aromatiques susceptibles d'être employés, on peut citer, seul ou en mélange, l'acide benzoïque, l'acide o-toluïque, l'acide m-toluïque, l'acide p-toluïque, l'acide 1-naphthoïque, l'acide 2-naphthoïque, l'acide 4-tert-butyl-benzoïque, l'acide 1-méthyl-2-naphthoïque, l'acide 2-isopropyl-1-naphthoïque. De préférence, on peut utiliser l'acide benzoïque, l'acide 4-tert-butyl-benzoïque, l'acide o-toluïque, l'acide m-toluïque, l'acide 1-naphthoïque, seuls ou en mélanges; et encore mieux l'acide benzoïque seul. Ledit acide monocarboxylique aromatique, ou le mélange desdits acides, représente de préférence 0,1 à 10% en poids, notamment 0,5 à 9,95% en poids, mieux encore de 1 à 9,5% en poids, voire 1,5 à 8% en poids, du poids total du polycondensat final.

Un autre constituant nécessaire pour la préparation des polycondensats selon l'invention est un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant au moins 2 groupes carboxyliques $COOH$, notamment 2 à 4 groupes $COOH$; et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique. On peut bien évidemment utiliser un mélange de tels acides polycarboxyliques et/ou d'anhydrides. Ledit acide polycarboxylique peut notamment être choisi parmi les acides polycarboxyliques linéaires, ramifiés et/ou cycliques, saturés ou insaturés, voire aromatiques, comprenant 2 à 50, notamment 2 à 40, atomes de carbone, en particulier 3 à 36, voire 3 à 18, et encore mieux 4 à 12 atomes de carbone, voire 4 à 10 atomes de carbone; ledit acide comprend au moins deux groupes carboxyliques $COOH$, de préférence de 2 à 4 groupes $COOH$.

De préférence, ledit acide polycarboxylique est aliphatique saturé, linéaire et comprend 2 à 36 atomes de carbone, notamment 3 à 18 atomes de carbone, voire 4 à 12 atomes de carbone; ou bien est aromatique et comprend 8 à 12 atomes de carbone. Il comprend de préférence 2 à 4 groupes $COOH$. Ledit anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique peut notamment répondre à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles les groupements A et B sont, indépendamment l'un de l'autre, :

- un atome d'hydrogène,
- un radical carboné, aliphatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, ou bien aromatique; comprenant 1 à 16 atomes de carbone, notamment 2 à 10 atomes de carbone, voire 4 à 8 atomes de carbone, notamment méthyle ou éthyle;

- ou bien A et B pris ensemble forment un cycle comprenant au total 5 à 7, notamment 6 atomes de carbone, saturé ou insaturé, voire aromatique.

De préférence, A et B représentent un atome d'hydrogène ou forment ensemble un cycle aromatique comprenant au total 6 atomes de carbone.

5 Parmi les acides polycarboxyliques ou leurs anhydrides, susceptibles d'être employés, on peut citer, seul ou en mélange :

- les acides dicarboxyliques tels que l'acide décanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide cyclopropanedicarboxylique, l'acide cyclohexanedicarboxylique, l'acide cyclobutanedicarboxylique, l'acide naphthalène-1,4-dicarboxylique, l'acide naphthalène-2,3-dicarboxylique, l'acide naphthalène-2,6-dicarboxylique, l'acide subérique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide phthalique, l'acide téréphthalique, l'acide isophthalique, l'acide tétrahydrophthalique, l'acide hexahydrophthalique, l'acide pimélique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide fumarique, l'acide maléïque, l'acide itaconique, les dimères d'acides gras (notamment en C36) tels que

15 les produits commercialisés sous les dénominations Pripol 1006, 1009, 1013 et 1017, par Uniqema;

- les acides tricarboxyliques tels que l'acide cyclohexanetricarboxylique, l'acide trimellitique, l'acide 1,2,3-benzènetricarboxylique, l'acide 1,3,5-benzènetricarboxylique;

20 - les acides tétracarboxyliques tels que l'acide butanetétracarboxylique et l'acide pyroméllitique,

- les anhydrides cycliques de ces acides et notamment l'anhydride phthalique, l'anhydride trimellitique, l'anhydride maléïque et l'anhydride succinique.

De préférence, on peut utiliser l'acide adipique, l'anhydride phthalique et/ou l'acide isophthalique, et encore mieux l'acide isophthalique seul.

25 Ledit acide polycarboxylique et/ou son anhydride cyclique, représente de préférence 5 à 40% en poids, notamment 10 à 30% en poids, et mieux 14 à 25% en poids, du poids total du polycondensat final.

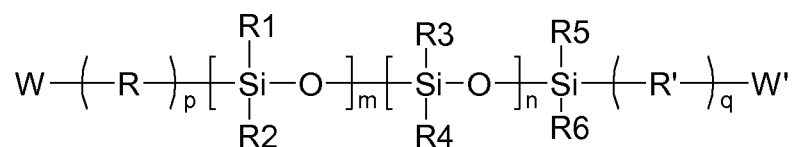
30 Le polycondensat selon l'invention peut en outre comprendre une silicone à fonction hydroxyle (OH) et/ou carboxylique (COOH).

Elle peut comprendre 1 à 3 fonctions hydroxyle et/ou carboxylique, et comprend de préférence deux fonctions hydroxyle ou bien deux fonctions carboxyliques.

Ces fonctions peuvent être situées en bout de chaîne ou dans la chaîne, mais avantagusement en bout de chaîne.

35 On emploie de préférence des silicones ayant une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 300 et 20000, notamment 400 et 10 000, voire 800 et 4000.

Cette silicone peut être de formule :



40 dans laquelle :

- W et W' sont, indépendamment l'un de l'autre, OH ou COOH; de préférence W=W';

- p et q sont, indépendamment l'un de l'autre, égaux à 0 ou 1,

- R et R' sont, indépendamment l'un de l'autre, un radical divalent carboné, notamment hydrocarboné, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique; 45 comprenant 1 à 12 atomes de carbone, notamment 2 à 8 atomes de carbone, et comprenant éventuellement en outre 1 ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, S et N, notamment O (éther);

notamment R et/ou R' peuvent être de formule $-(CH_2)_a-$ avec $a=1-12$, et notamment méthylène, éthylène, propylène, phénylène;

50 ou bien de formule $-[(CH_2)_x O]_z-$ avec $x = 1, 2$ ou 3 et $z = 1-10$; en particulier $x=2$ ou 3 et $z=1-4$; et mieux $x=3$ et $z=1$.

- R1 à R6 sont, indépendamment l'un de l'autre, un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé voire aromatique; comprenant 1 à 20 atomes de carbone, notamment 2 à 12 atomes de carbone; de préférence, R1 à R6 sont saturés ou bien aromatiques, et peuvent notamment être choisis parmi les radicaux alkyles, en particulier les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, pentyle, hexyle, octyle, décyle, dodécyle et octadécyle, les radicaux cycloalkyles, en particulier le radical cyclohexyle, les radicaux aryles, notamment phényle et naphtyle, les radicaux arylalkyles, notamment benzyle et phényléthyle, ainsi que les radicaux tolyle et xyle.

- m et n sont, indépendamment l'un de l'autre, des entiers compris entre 1 et 140, et sont tels que la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de la silicone est comprise entre 300 et 20 000, notamment entre 400 et 10 000, voire entre 800 et 4000.

On peut notamment citer les polyalkylsiloxanes α,ω -diol ou α,ω -dicarboxylique, et notamment les polydiméthylsiloxanes α,ω -diol et les polydiméthylsiloxanes α,ω -dicarboxylique; les polyarylsiloxanes α,ω -diol ou α,ω -dicarboxylique et notamment les polyphénylsiloxanes α,ω -diol ou α,ω -dicarboxylique; les polyarylsiloxanes à fonctions silanol tels que le polyphénylsiloxane; les polyalkylsiloxanes à fonctions silanol tels que le polydiméthylsiloxane; les polyaryl/alkylsiloxanes à fonctions silanol tels que le polyphényl/méthylsiloxane ou encore le polyphényl/propylsiloxane.

Tout particulièrement, on utilisera les polydiméthylsiloxanes α,ω -diol de masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 400 et 10 000, voire entre 500 et 5000, et notamment entre 800 et 4000.

Lorsqu'elle est présente, ladite silicone peut de préférence représenter 0,1 à 15% en poids, notamment 1 à 10% en poids, voire 2 à 8% en poids, du poids du polycondensat.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'acide monocarboxylique aromatique est présent en quantité molaire inférieure ou égale à celle de l'acide monocarboxylique non aromatique; notamment le rapport entre le nombre de mole d'acide monocarboxylique aromatique et le nombre de mole d'acide monocarboxylique non aromatique est de préférence compris entre 0,08 et 0,70, notamment entre 0,10 et 0,60, en particulier entre 0,12 et 0,40.

De préférence, le polycondensat selon l'invention est susceptible d'être obtenu par réaction :

- d'au moins un polyol choisi parmi, seul ou en mélange, le 1,2,6-hexanetriol, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le glycérol; le pentaérythritol, l'érythritol, le diglycérol, le ditriméthylolpropane; le xylitol, le sorbitol, le mannitol, le dipentaérythritol et/ou le triglycérol;

présent de préférence en une quantité de 10 à 30% en poids, notamment 12 à 25% en poids, et mieux 14 à 22% en poids, par rapport au poids total du polycondensat final;

- d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique choisi parmi, seul ou en mélange, l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide isoheptanoïque, l'acide 4-éthylpentanoïque, l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide 4,5-diméthylhexanoïque, l'acide 2-heptylheptanoïque, l'acide 3,5,5-triméthylhexanoïque, l'acide octanoïque, l'acide isooctanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide isononanoïque, l'acide laurique, l'acide tridécanoïque, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide isostéarique, l'acide arachidique, l'acide béhénique, l'acide cérotique (hexacosanoïque); l'acide cyclopentanecarboxylique, l'acide cyclopentaneacétique, l'acide 3-cyclopentylpropionique, l'acide cyclohexanecarboxylique, l'acide cyclohexylacétique, l'acide 4-cyclohexylbutyrique;

présent de préférence en une quantité de 30 à 80% en poids, notamment 40 à 75% en poids, et mieux 45 à 70% en poids, par rapport au poids total du polycondensat final;

- d'au moins un acide monocarboxylique aromatique choisi parmi, seul ou en mélange, l'acide benzoïque, l'acide o-toluique, l'acide m-toluique, l'acide p-toluique, l'acide 1-naphtoïque, l'acide 2-naphtoïque, l'acide 4-tert-butyl benzoïque, l'acide 1-méthyl-2-naphtoïque, l'acide 2-isopropyl-1-naphtoïque;

présent de préférence en une quantité de 0,1 à 10% en poids, notamment 1 à 9,5% en poids, voire 1,5 à 8% en poids, par rapport au poids total du polycondensat final; et

- d'au moins un acide polycarboxylique ou un de ses anhydrides, choisi parmi, seul ou en mélange, l'acide décanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide cyclopropanedicarboxylique, l'acide cyclohexanedicarboxylique, l'acide cyclobutanedicarboxylique, l'acide naphtalène-1,4-dicarboxylique, l'acide naphtalène-2,3-dicarboxylique, l'acide naphtalène-2,6-dicarboxylique, l'acide subérique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide succinique, l'acide phthalique, l'acide téréphthalique, l'acide isophthalique, l'acide pimérique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide fumarique, l'acide maléïque; l'acide cyclohexanetricarboxylique, l'acide trimellitique, l'acide 1,2,3-benzènetricarboxylique, l'acide 1,3,5-benzènetricarboxylique; l'acide butanetétracarboxylique, l'acide pyroméllitique, l'anhydride phthalique, l'anhydride trimellitique, l'anhydride maléïque et l'anhydride succinique; présent de préférence en une quantité de 5 à 40% en poids, notamment 10 à 30% en poids, et mieux 14 à 25% en poids, par rapport au poids total du polycondensat final.

Préférentiellement, le polycondensat selon l'invention est susceptible d'être obtenu par réaction :

- d'au moins un polyol choisi parmi, seul ou en mélange, le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol et leurs mélanges, et encore mieux le pentaérythritol seul; présent en une quantité de 10 à 30% en poids, notamment 12 à 25% en poids, et mieux 14 à 22% en poids, par rapport au poids total du polycondensat final;

- d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique choisi parmi, seul ou en mélange, l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide isooctanoïque, l'acide laurique, l'acide palmitique, l'acide isostéarique, l'acide isononanoïque, l'acide stéarique, l'acide béhénique et leurs mélanges, et encore mieux l'acide isostéarique seul ou l'acide stéarique seul;

présent en une quantité de 30 à 80% en poids, notamment 40 à 75% en poids, et mieux 45 à 70% en poids, par rapport au poids total du polycondensat final;

- d'au moins un acide monocarboxylique aromatique choisi parmi, seul ou en mélange, l'acide benzoïque, l'acide o-toluique, l'acide m-toluique, l'acide 1-naphtoïque, et encore mieux l'acide benzoïque seul; présent en une quantité de 0,1 à 10% en poids, notamment 1 à 9,5% en poids, voire 1,5 à 8% en poids par rapport au poids total du polycondensat final; et

- d'au moins un acide polycarboxylique ou un de ses anhydrides, choisi parmi, seul ou en mélange, l'anhydride phthalique et l'acide isophthalique, et encore mieux l'acide isophthalique seul; présent en une quantité de 5 à 40% en poids, notamment 10 à 30% en poids, et mieux 14 à 25% en poids, par rapport au poids total du polycondensat final.

Le polycondensat selon l'invention peut être préparé par les procédés d'estérification/polycondensation usuellement employés par l'homme du métier. A titre d'illustration, un procédé général de préparation consiste :

- à mélanger le polyol et les acides monocarboxyliques aromatiques et non aromatiques,

- à chauffer le mélange sous atmosphère inerte, d'abord jusqu'à la température de fusion (généralement 100-130°C) et ensuite à une température comprise entre 150 et 220°C jusqu'à consommation complète des acides monocarboxyliques (atteint lorsque l'indice d'acide est inférieur ou égal à 1), de préférence en distillant au fur et à mesure l'eau formée, puis

- à éventuellement refroidir le mélange à une température comprise entre 90 et 150°C,

- à ajouter l'acide polycarboxylique et/ou l'anhydride cyclique, et optionnellement la silicone à fonctions hydroxyles ou carboxyliques, en une seule fois ou de façon séquentielle, puis

- à chauffer à nouveau à une température inférieure ou égale à 220°C, notamment comprise entre 170 et 220°C, de préférence en continuant à éliminer l'eau formée, jusqu'à l'obtention des caractéristiques requises en terme d'indice d'acide, de viscosité, d'indice d'hydroxyle et de solubilité.

Il est possible d'ajouter des catalyseurs d'estérification conventionnels, par exemple de type acide sulfonique (notamment à une concentration pondérale comprise entre 1 et 10%) ou type titanate (notamment à une concentration pondérale comprise entre 5 et 100 ppm).

Il est également possible de réaliser la réaction, en tout ou en partie, dans un solvant inerte

tel que le xylène et/ou sous une pression réduite, pour faciliter l'élimination de l'eau.
Avantageusement, on n'utilise ni catalyseur ni solvant.

Ledit procédé de préparation peut comprendre en outre une étape d'addition d'au moins un agent antioxydant dans le milieu réactionnel, notamment à une concentration pondérale comprise entre 0,01 et 1%, par rapport au poids total de monomères, de façon à limiter les éventuelles dégradations liées à un chauffage prolongé.

L'agent antioxydant peut être de type primaire ou de type secondaire, et peut être choisi parmi les phénols encombrés, les amines secondaires aromatiques, les composés organophosphorés, les composés soufrés, les lactones, les bisphénols acrylés; et leurs mélanges.

Selon un autre mode de réalisation préféré, ledit polyester est obtenu par réaction :

- de 14 à 22 % en poids de tétraol ayant de 4 à 10 atomes de carbone ;

- de 50 à 65 % en poids d'acide saturé monocarboxylique, linéaire ou ramifié, ayant de 9 à 23 atomes de carbone ;

- de 15 à 25 % en poids de diacide carboxylique cyclique ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;

- de 1,5 à 8 % en poids d'acide monocarboxylique aromatique ayant de 7 à 11 atomes de carbone,

les teneurs étant exprimées en pourcentage en poids par rapport au poids total du polymère.

Dans un mode de réalisation préféré du polyester utilisé selon l'invention, l'acide monocarboxylique aromatique est présent en quantité molaire inférieure ou égale à celle de l'acide saturé monocarboxylique linéaire ou ramifié; notamment le rapport entre le nombre de mole d'acide monocarboxylique aromatique et le nombre de mole d'acide saturé monocarboxylique linéaire ou ramifié est de préférence compris entre 0,08 et 0,70. Ledit rapport pondéral est de préférence compris entre 0,10 et 0,60. Ledit rapport pondéral est préférentiellement compris entre 0,12 et 0,40.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyester décrit précédemment est choisi parmi les polyesters d'acide benzoïque/acide isophtalique/acide isostéarique/pentaérythritol, les polyesters d'acide benzoïque/acide isophtalique/acide stéarique/pentaérythritol et leurs mélanges, ces monomères étant notamment selon les plages de concentrations en monomères décrites précédemment.

De préférence, le polyester présente :

- un indice d'acide, exprimé en mg d'hydroxyde de potassium par g de polycondensat, supérieur ou égal à 1; notamment compris entre 2 et 30, et encore mieux compris entre 2,5 et 15; et/ou

- un indice d'hydroxyle exprimé en mg d'hydroxyde de potassium par g de polycondensat, supérieur ou égal à 40; notamment compris entre 40 et 120, et encore mieux compris entre 40 et 80.

Ces indices d'acide et d'hydroxyle peuvent être aisément déterminés par l'homme du métier par les méthodes analytiques habituelles.

De préférence, le polyester présente une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 3000 et 1 000 000, voire entre 3000 et 300 000.

Le poids moléculaire moyen peut être déterminé par chromatographie par perméation sur gel ou par diffusion de la lumière, selon la solubilité du polymère considéré.

De préférence, le polyester présente une viscosité, mesurée à 110°C, comprise entre 20 et 4000 mPa.s, notamment entre 30 et 3500 mPa.s, voire entre 40 et 3000 mPa.s et encore

mieux entre 50 et 2500 mPa.s. Cette viscosité est mesurée de la manière décrite plus loin.

Avantageusement, le polyester peut être sous forme liquide à la température ambiante (pas de point de fusion à TA). Le polyester liquide peut avoir une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 40 000 à 1 000 000, de préférence allant de 50 000 à 300 000.

Le polyester liquide peut avoir une viscosité, mesurée à 110 °C, allant de 1000 à 4000 mPa.s, et de préférence allant de 1500 à 3000 mPa.s.

En particulier, le polyester liquide est un polyester d'acide benzoïque/acide isophtalique/acide isostéarique/pentaérythritol, ces monomères étant notamment selon les plages de concentrations en monomères décrites précédemment.

Le polyester peut également être sous forme solide à la température ambiante. Le polyester solide peut avoir une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 3 000 à 30 000, de préférence allant de 8 000 à 15 000.

Le polyester solide peut avoir une viscosité, mesurée à 80 °C, allant de 20 à 1000 mPa.s, et de préférence allant de 50 à 600 mPa.s.

En particulier, le polyester solide est un polyester d'acide benzoïque/acide isophtalique/acide stéarique/pentaérythritol, ces monomères étant notamment selon les plages de concentrations en monomères décrites précédemment.

Le polyester peut être préparé selon le procédé de synthèse décrit dans la demande EP-A-1870082.

La viscosité du polyester est mesurée de la manière décrite ci-après :

Méthode de mesure de la viscosité

La viscosité à 80°C ou à 110°C du polymère est mesurée à l'aide d'un viscosimètre à cône plan de type BROOKFIELD CAP 1000+.

Le cône-plan adapté est déterminé par l'homme du métier, sur la base de ses connaissances; notamment :

- entre 50 et 500 mPa.s, on peut utiliser un cône 02

- entre 500 et 1000 mPa.s : cône 03

- entre 1000 et 4000 mPa.s : cône 05

- entre 4000 et 10000 mPa.s : cône 06

La quantité de polyester présente dans les compositions dépend bien entendu du type de composition et des propriétés recherchées et peut varier à l'intérieur d'une gamme très large, comprise généralement entre 0,1 et 70 % en poids, de préférence entre 1 et 50 % en poids, notamment entre 10 et 45 % en poids, voire entre 20 et 40 % en poids, et mieux entre 25 et 35% en poids, par rapport au poids de la composition cosmétique.

La quantité de polyester présente dans les compositions dépend bien entendu du type de composition et des propriétés recherchées et peut varier à l'intérieur d'une gamme très large, comprise généralement entre 0,1 et 70% en poids, de préférence entre 1 et 50% en poids, notamment entre 2 et 40% en poids, par rapport au poids de la composition cosmétique.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend un mélange de deux polycondensats, chacun susceptibles d'être obtenu par réaction :

- de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un polyol comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles;

- de 30 à 80% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32 atomes de carbone;

- 5 - de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en outre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone;
- 10 - de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant au moins 2 groupes carboxyliques COOH, notamment 2 à 4 groupes COOH; et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique

Pâteux d'origine non animale

- 15 Les compositions selon l'invention peuvent comprendre au moins un pâteux d'origine non animale.
Les compositions selon l'invention peuvent ainsi comprendre au moins un pâteux d'origine non animale, et le mélange 1) décrit ci-dessus.
- 20 Par "composé pâteux" au sens de la présente invention, on entend un composé gras lipophile à changement d'état solide/liquide réversible et comportant à la température de 23°C une fraction liquide et une fraction solide.
Un composé pâteux est à la température de 23°C, sous la forme d'une fraction liquide et d'une fraction solide. En d'autres termes, la température de fusion commençante du
- 25 composé pâteux est inférieure à 23°C. La fraction liquide du composé pâteux, mesurée à 23°C, représente de 20 à 97% en poids du composé pâteux. Cette fraction liquide à 23°C représente plus préférentiellement de 25 à 85%, et mieux de 30 à 60% en poids du composé pâteux.
- 30 La fraction liquide en poids du composé pâteux à 23°C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 23°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux.
L'enthalpie de fusion consommée à 23°C est la quantité d'énergie absorbée par l'échantillon pour passer de l'état solide à l'état qu'il présente à 23°C constitué d'une fraction liquide et d'une fraction solide.
- 35 L'enthalpie de fusion du composé pâteux est l'enthalpie consommée par le composé pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le composé pâteux est dit à l'état solide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme solide. Le composé pâteux est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide.
L'enthalpie de fusion du composé pâteux est égale à l'aire sous la courbe du thermogramme
- 40 obtenu à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D. S. C), tel que le calorimètre vendu sous la dénomination MDSC 2920 par la société TA instrument, avec une montée en température de 5 ou 10°C par minute, selon la norme ISO 11357-3:1999. L'enthalpie de fusion du composé pâteux est la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le composé de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.
- 45 La fraction liquide du composé pâteux, mesurée à 32°C, représente de préférence de 40 à 100% en poids du composé pâteux, mieux encore de 50 à 100% en poids du composé pâteux. Lorsque la fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32°C est égale à 100%, la température de la fin de la plage de fusion du composé pâteux est inférieure ou égale à 32°C.
- 50 La fraction liquide du composé pâteux, mesurée à 32°C, est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 32°C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux. L'enthalpie de fusion consommée à 32°C est calculée de la même façon que l'enthalpie de fusion consommée à 23°C.

Par « d'origine non animale », on entend un composé pâteux choisi parmi les composés pâteux synthétiques et d'origine végétale (produit ou dérivé de végétaux).

Le composé pâteux a de préférence une dureté à 20°C allant de 0,001 à 0,5 MPa, de préférence de 0,002 à 0,4 MPa.

La dureté est mesurée selon une méthode de pénétration d'une sonde dans un échantillon de composé et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple le TA-XT2i de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en inox de 2 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon, la profondeur de pénétration étant de 0,3 mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum.

Le composé pâteux d'origine non animale est choisi parmi les composés synthétiques et les composés d'origine végétale. Un composé pâteux d'origine non animale peut être obtenu par synthèse à partir de produits de départ d'origine végétale.

Le composé pâteux est avantageusement choisi parmi :

- les composés siliconés polymères ou non-polymères comme les polydiméthysiloxanes de masses moléculaires élevées, les polydiméthysiloxanes à chaînes latérales et/ou terminales du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, notamment les stéaryl diméthicones,
- les composés fluorés polymères ou non-polymères,
- les polymères vinyliques, notamment
 - o les homopolymères d'oléfines,
 - o les copolymères d'oléfines,
 - o les homopolymères et copolymères de diènes hydrogénés,
 - o les oligomères linéaires ou ramifiés, homo ou copolymères de (méth)acrylates d'alkyle ayant de préférence un groupement alkyle en C₈-C₃₀
 - o les oligomères homo et copolymères d'esters vinyliques ayant des groupements alkyles en C₈-C₃₀,
 - o les oligomères homo et copolymères de vinyléthers ayant des groupements alkyles en C₈-C₃₀,
- les polyéthers liposolubles résultant de la polyéthérification entre un ou plusieurs diols en C₂-C₁₀₀, de préférence en C₂-C₅₀,
- les esters et les polyesters,
- et leurs mélanges.

Le composé pâteux peut être un polymère, notamment hydrocarboné.

Un composé pâteux siliconé et fluoré préféré est le polyméthyl-trifluoropropyl-méthylalkyl-diméthylsiloxane, fabriqué sous la dénomination X22-1088 par SHIN ETSU.

Lorsque le composé pâteux est un polymère siliconé et/ou fluoré, la composition comprend avantageusement un agent compatibilisant tel que les esters à courte chaîne comme le néopentanoate d'isodécyle.

Parmi les polyéthers liposolubles, on peut notamment citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène avec des oxydes d'alkylène en C₆-C₃₀. De préférence, le rapport pondéral de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène avec les oxydes d'alkylène dans le copolymère est de 5:95 à 70:30. Dans cette famille, on citera notamment les copolymères blocs comprenant des blocs d'oxydes d'alkylène en C₆-C₃₀ ayant un poids moléculaire allant de 1 000 à 10 000, par exemple un copolymère bloc polyoxyéthylène/polydodécylène glycol tel que les éthers de dodécanediol (22 mol) et de polyéthylène glycol (45 motifs oxyéthylène ou OE) commercialisés sous la marque ELFACOS ST9 par Akzo Nobel.

Parmi les esters, on préfère notamment :

- les esters d'un glycérol oligomère, notamment les esters de diglycérol, en particulier les condensats d'acide adipique et de glycérol, pour lesquels une partie des groupes hydroxyles des glycérols ont réagi avec un mélange d'acides gras comme l'acide stéarique, l'acide caprique, l'acide stéarique, l'acide isostéarique et l'acide 12-hydroxystéarique, tels que ceux notamment commercialisés sous la marque Softisan 649 par la société Sasol ;
- les esters de phytostérol ;
- les esters de pentaérythritol ;
- les esters formés à partir :
 - d'au moins un alcool en C₁₆₋₄₀, l'un au moins des alcools étant un alcool de Guerbet et
 - d'un dimère diacide formé à partir d'au moins un acide gras insaturé en C₁₈₋₄₀, comme l'ester de dimère d'acides gras de tallol comprenant 36 atomes de carbone et d'un mélange i) d'alcools de Guerbet comprenant 32 atomes de carbone et ii) d'alcool béhénylique ; l'ester de dimère d'acide linoléique et d'un mélange de deux alcools de Guerbet, le 2-tétradécyl-octadécanol (32 atomes de carbone) et le 2-hexadécyl-eicosanol (36 atomes de carbone) ;
- les polyesters non réticulés résultant de la polycondensation entre un acide dicarboxylique ou un acide polycarboxylique, linéaire ou ramifié, en C_{4-C50}, et un diol ou un polyol en C_{2-C50} ;
- les polyesters qui résultent de l'estérification entre un acide polycarboxylique et un ester d'acide carboxylique hydroxylé aliphatique comme le Risocast DA-L et le Risocast DA-H commercialisés par la société japonaise KOKYU ALCOHOL KOGYO, qui sont des esters résultant de la réaction d'estérification de l'huile de ricin hydrogénée avec l'acide dilinoléique ou l'acide isostéarique ; et
- les esters aliphatiques d'ester résultant de l'estérification entre un ester d'acide carboxylique hydroxylé aliphatique et un acide carboxylique aliphatique, par exemple celui vendu sous la dénomination commerciale Salacos HCIS (V)-L par la société Nishing Oil.

Un alcool de Guerbet est le produit réactionnel de la réaction de Guerbet bien connue de l'homme du métier. Il s'agit d'une réaction transformant un alcool aliphatique primaire en son alcool dimère -alkylé avec perte d'un équivalent d'eau.

Les acides carboxyliques aliphatiques décrits ci-dessus comprennent généralement de 4 à 30 et de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Ils sont choisis de préférence parmi l'acide hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide tridécanoïque, l'acide tétradécanoïque, l'acide pentadécanoïque, l'acide hexadécanoïque, l'acide hexyldécanoïque, l'acide heptadécanoïque, l'acide octadécanoïque, l'acide isostéarique, l'acide nonadécanoïque, l'acide eicosanoïque, l'acide isoarachidique, l'acide octyldodécanoïque, l'acide henéicosanoïque, l'acide docosanoïque, et leurs mélanges.

Les acides carboxyliques aliphatiques sont de préférence ramifiés.

Les esters d'acide carboxylique aliphatique hydroxylé sont avantageusement issus d'un acide carboxylique aliphatique hydroxylé comportant de 2 à 40 atomes de carbone, de préférence de 10 à 34 atomes de carbone et mieux de 12 à 28 atomes de carbone, et de 1 à 20 groupes hydroxyle, de préférence de 1 à 10 groupes hydroxyle et mieux de 1 à 6 groupes hydroxyle. Les esters d'acide carboxylique aliphatique hydroxylé sont notamment choisis parmi :

a) les esters, partiels ou totaux, d'acides monocarboxyliques aliphatiques monohydroxylés linéaires, saturés ;

- b) les esters, partiels ou totaux, d'acides monocarboxyliques aliphatiques monohydroxylés insaturés ;
c) les esters, partiels ou totaux, de polyacides carboxyliques aliphatiques monohydroxylés saturés ;
5 d) les esters, partiels ou totaux, de polyacides carboxyliques aliphatiques polyhydroxylés saturés ;
e) les esters, partiels ou totaux, de polyols aliphatiques en C₂ à C₁₆ ayant réagi avec un acide mono- ou un polycarboxylique aliphatique mono- ou polyhydroxylé,
10 f) et leurs mélanges.

Les esters aliphatiques d'ester sont avantageusement choisis parmi :

- l'ester résultant de la réaction d'estérification de l'huile de ricin hydrogénée avec l'acide isostéarique dans les proportions 1 pour 1 (1/1), qui est appelé monoisostéarate d'huile de ricin hydrogénée,
- 15 - l'ester résultant de la réaction d'estérification de l'huile de ricin hydrogénée avec l'acide isostéarique dans les proportions 1 pour 2 (1/2), qui est appelé le diisostéarate d'huile de ricin hydrogénée,
- l'ester résultant de la réaction d'estérification de l'huile de ricin hydrogénée avec l'acide isostéarique dans les proportions 1 pour 3 (1/3), qui est appelé le triisostéarate d'huile de ricin hydrogénée,
- 20 - et leurs mélanges.
-

De préférence, le composé pâteux est choisi parmi les composés d'origine végétale.

Parmi ceux-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba isomérisée telle que l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans fabriquée ou commercialisée par la société Desert Whale sous la référence commerciale Iso-Jojoba-50®, la cire d'orange comme, par exemple, celle qui est commercialisée sous la référence Orange Peel Wax par la société Koster Keunen, le beurre de karité, l'huile d'olive partiellement hydrogénée comme, par exemple, le composé commercialisé sous la référence Beurrolive par la société Soliance, le beurre de cacao, l'huile de mangue comme, par exemple, la Lipex 302 de la société Aarhuskarlshamn.

Le ou les composés pâteux sont présents de préférence en une quantité supérieure ou égale à 1% en poids par rapport au poids total de la composition, par exemple de 1 à 15% en poids, mieux en une quantité supérieure ou égale à 2% en poids, allant par exemple de 2 à 10 % en poids, et encore plus préférentiellement de 3 à 8 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Agent rhéologique épaississant ou gélifiant de phase grasse

La composition selon l'invention peut comprendre un agent rhéologique épaississant ou gélifiant de phase grasse, différent du polycondensat.

On entend par « agent rhéologique épaississant ou gélifiant de phase grasse » un composé apte à augmenter la viscosité de la phase grasse de la composition. L'agent rhéologique épaississant ou gélifiant de phase grasse permet notamment d'obtenir une composition pouvant présenter une texture allant des textures fluides à solides.

L'agent rhéologique épaississant ou gélifiant de phase grasse peut être choisi parmi :

- les polymères cristallins, de préférence choisis parmi les polymères semi-cristallins, les esters de dextrine et d'acide gras, les polysaccharides modifiés hydrophobes, les copolymères d'oléfines cristallins;

- les agents structurants lipophiles minéraux, comme les argiles lipophiles et les silices hydrophobes, comme la silice pyrogénée traitée hydrophobe,

- les polymères de type polyamide lipophiles,
- les polyurées et les polyuréthanes lipophiles,
- les polymères siliconés comprenant le cas échéant au moins un motif hydrocarboné comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons, de préférence des groupes amides,

- les organogélateurs ;

- les polymères blocs ;

- les agents cristaux liquides cholestériques ;

- les élastomères de silicone ;

- et leurs mélanges.

De préférence, l'agent rhéologique de phase grasse est choisi parmi les polymères semi-cristallins, les polymères blocs, les polymères de type polyamide lipophiles, et les polymères siliconés comprenant au moins un motif hydrocarboné comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes choisis parmi les groupes amides, les agents structurants lipophiles minéraux, en particulier les argiles lipophiles et les silices hydrophobes, et les élastomères de silicone.

On précise que, selon l'invention, dans le cas des associations d'un agent rhéologique de phase grasse avec une huile, on entend par « huile », un corps gras liquide à température ambiante.

On précise en outre que par « composé volatil » par exemple « huile volatile », on entend, au sens de l'invention, tout composé (ou milieu non aqueux) susceptible de s'évaporer au contact de la peau ou de la fibre kératinique en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le composé volatil est un composé cosmétique volatil, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, notamment ayant une pression de vapeur allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1 300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg).

Par opposition, on entend par « composé non volatil » par exemple « huile non volatile », un composé restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique, au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa).

L'huile peut être choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées volatiles et non volatiles et leurs mélanges. Ces huiles peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Par « huile hydrocarbonée », on entend une huile comportant principalement des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique. A titre d'exemple d'huile utilisable dans l'invention, on peut citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ;

- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 24 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, l'huile de jojoba, de beurre de karité ;

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, les polybutènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parleam ;

- les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone avec $R_1 + R_2 \geq 10$ comme par exemple l'huile de Purcellin, l'isononanoate d'isononyl, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, le stéarate d'octyl 2-dodécyle, l'érucate d'octyl 2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le tridecyl trimellitate ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octyl hydroxy stéarate, l'hydroxy stéarate d'octyl dodécyle, le diisostéaryl malate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentyl glycol, le diisononanoate de diéthylène glycol ; et les esters du pentaérythritol comme le tétra-isostéarate de pentaérythrityle ;

- des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyl décanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool oléique ;

- les huiles fluorées éventuellement partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ;

- les huiles siliconées comme les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphényl siloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényl éthyl triméthyl-siloxysilicates ;

- leurs mélanges.

De préférence, l'huile a une masse moléculaire supérieure ou égale à 250 g/mol notamment entre 250 et 10000 g/mol, de préférence supérieure ou égale à 300g/mol, notamment entre 300 et 8000 g/mol et mieux, supérieure ou égale à 400 g/mol, notamment entre 400 et 5000 g/mol.

Généralement dans la phase grasse, le rapport du ou des huile(s) au(x) composé(s) particulier(s) est de 10/90 à 90/10, de préférence de 20/80 à 80/20 et de préférence encore de 30/70 à 70/30.

Cette huile peut être choisie parmi :

- les polybutylènes tels que l'INDOPOL H-100 (de masse molaire ou MM=965 g/mol), l'INDOPOL H-300 (MM=1340 g/mol), l'INDOPOL H-1500 (MM=2160g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société AMOCO ;

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

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

- les esters tels que

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

- les esters hydroxylés tels que le malate de diisostéaryle (MM= 639 g/mol),

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

- les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C24-C28 tels que ceux décrits dans la demande EP-A-0 955 039, et notamment le citrate de triisocétyle (MM= 865 g/mol), le tétraisononanoate de pentaérythrityle (MM=697,05g/mol), le triisostéarate de glycéryle (MM=891,51 g/mol), le tri décyl-2 tétradécanoate de glycéryle (MM=1143,98 g/mol), le tétraisostéarate de pentaérythrityle (MM=1202,02 g/mol), le tétraisostéarate de polyglycéryle -2 (MM=1232,04 g/mol) ou encore le tétra décyl -2 tétradécanoate de pentaérythrityle (MM=1538,66 g/mol),

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

Polymères cristallins

5

La composition selon l'invention peut comprendre, outre le polycondensat, au moins un polymère cristallin additionnel choisi parmi les esters de dextrine et d'acide gras, les polysaccharides modifiés hydrophobes, les copolymères d'oléfines cristallins, et les polymères semi-cristallins

10

a) Polymères semi-cristallins

15

On précise que, selon l'invention, dans le cas des associations susmentionnées, on entend par "polymère semi-cristallin", des polymères comportant une partie cristallisable, chaîne pendante et/ou terminale cristallisable ou séquence cristallisable dans le squelette et/ou aux extrémités, et une partie amorphe dans le squelette et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide). Lorsque la partie cristallisable est sous forme d'une séquence cristallisable du squelette polymérique, la partie amorphe du polymère est sous forme de séquence amorphe ; le polymère semi-cristallin est dans ce cas un copolymère séquencé par exemple du type dibloc, tribloc ou multibloc, comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe. Par "séquence", on entend généralement au moins 5 motifs de répétition identiques. La ou les séquences cristallisables sont alors de nature chimique différente de la ou des séquences amorphes.

20

25

Le polymère semi-cristallin selon l'invention a une température de fusion supérieure ou égale à 30 °C (notamment allant de 30 °C à 80 °C), de préférence allant de 30 °C à 60 °C. Cette température de fusion est une température de changement d'état du premier ordre.

30

Cette température de fusion peut être mesurée par toute méthode connue et en particulier à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C).

De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins auxquelles s'applique l'invention présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 1 000.

35

De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention ont une masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$ allant de 2 000 à 800 000, de préférence de 3 000 à 500 000, mieux de 4 000 à 150 000, notamment inférieure à 100 000, et mieux de 4 000 à 99 000. De préférence, ils présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 5 600, allant par exemple de 5 700 à 99 000.

40

Par "chaîne ou séquence cristallisable", on entend au sens de l'invention une chaîne ou séquence qui si elle était seule passerait de l'état amorphe à l'état cristallin, de façon réversible, selon qu'on est au-dessus ou en dessous de la température de fusion. Une chaîne au sens de l'invention est un groupement d'atomes, pendant ou latéral par rapport au squelette du polymère. Une séquence est un groupement d'atomes appartenant au squelette, groupement constituant un des motifs répétitif du polymère. Avantagusement, la "chaîne pendante cristallisable" peut être chaîne comportant au moins 6 atomes de carbone.

45

De préférence, la ou les séquences ou chaînes cristallisables des polymères semi-cristallins représentent au moins 30 % du poids total de chaque polymère et mieux au moins 40 %. Les polymères semi-cristallins de l'invention à séquences cristallisables sont des polymères, séquencés ou multiséquencés. Ils peuvent être obtenus par polymérisation de monomère à double liaisons réactives (ou éthyléniques) ou par polycondensation. Lorsque les polymères de l'invention sont des polymères à chaînes latérales cristallisables, ces derniers sont avantagusement sous forme aléatoire ou statistique.

50

De préférence, les polymères semi-cristallins de l'invention sont d'origine synthétique. En outre, ils ne comportent pas de squelette polysaccharidique. De façon

générale, les motifs (chaînes ou séquences) cristallisables des polymères semi-cristallins selon l'invention, proviennent de monomère(s) à séquence(s) ou chaîne(s) cristallisable(s), utilisé(s) pour la fabrication des polymères semi-cristallins.

5 Selon l'invention, le polymère semi-cristallin peut être choisi parmi les copolymères séquencés comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe, les homopolymères et les copolymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable par motif de répétition, leurs mélanges.

Les polymères semi-cristallins utilisables dans l'invention sont en particulier :

10 - les copolymères séquencés de polyoléfines à cristallisation contrôlée, notamment ceux dont les monomères sont décrits dans EP-A-0 951 897.

- les polycondensats et notamment de type polyester, aliphatique ou aromatique ou copolyester aliphatique/aromatique,

15 - les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable et les homo- ou co-polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable, comme ceux décrits dans le document US-A-5 156 911,

- les homo- ou co-polymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable en particulier à groupement(s) fluoré(s) tels que décrits dans le document WO-A-01/19333,

- et leurs mélanges.

20 Dans ces deux derniers cas, la ou les chaînes latérales ou séquences cristallisables sont hydrophobes.

A) Polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables :

25 On peut citer en particulier ceux définis dans le document US-A-5156911 et WO-A-01/19333. Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne latérale hydrophobe cristallisable.

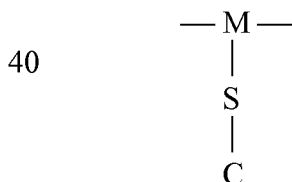
. Ces homo- ou co-polymères sont de toute nature du moment qu'ils présentent les conditions indiquées précédemment.

Ils peuvent résulter :

30 - de la polymérisation notamment radicalaire d'un ou plusieurs monomères à double(s) liaison(s) réactive(s) ou éthyléniques vis-à-vis d'une polymérisation, à savoir à groupe vinylique, (méth)acrylique ou allylique.

35 - de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères porteurs de groupes co-réactifs (acide carboxylique ou sulfonique, alcool, amine ou isocyanate), comme par exemple les polyesters, les polyuréthanes, les polyéthers, les polyurées, les polyamides.

D'une façon générale, ces polymères sont choisis notamment parmi les homopolymères et copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne(s) cristallisable(s) qui peut être représenté par la formule X :



avec M représentant un atome du squelette polymérique, S représentant un espaceur, C représentant un groupe cristallisable.

Les chaînes « -S-C » cristallisables peuvent être aliphatiques ou aromatiques, éventuellement fluorées ou perfluorées. « S » représente notamment un groupe $(CH_2)_n$ ou $(CH_2CH_2O)_n$ ou (CH_2O) , linéaire ou ramifié ou cyclique, avec n entier allant de 0 à 22. De préférence « S » est un groupe linéaire. De préférence, « S » et « C » sont différents.

Lorsque les chaînes « -S-C » cristallisables sont des chaînes aliphatiques hydrocarbonées, elles comportent des chaînes alkyle hydrocarbonées à au moins 11 atomes de carbone et au plus 40 atomes de carbone et mieux au plus 24 atomes de carbone. Il s'agit notamment de chaînes aliphatiques ou chaînes alkyle possédant au moins 12 atomes de carbone et de préférence, il s'agit de chaînes alkyle en C_{14} - C_{24} . Lorsqu'il s'agit de chaînes alkyle fluorées ou perfluorées, elles comportent au moins 6 atomes de carbone fluorés et notamment au moins 11 atomes de carbone dont au moins 6 atomes de carbone sont fluorés.

Comme exemple de polymères ou copolymères semi-cristallins à chaîne(s) cristallisable(s), on peut citer ceux résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères suivants : les (méth)acrylates d'alkyle saturés avec le groupe alkyle en C_{14} - C_{24} , les (méth)acrylates de perfluoroalkyle avec un groupe alkyle perfluoro en C_{11} - C_{15} , les N-alkyl (méth)acrylamides avec le groupe alkyle en C_{14} à C_{24} avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C_{14} à C_{24} (avec au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle), les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoro (alkyle) avec le groupe alkyle en C_{14} à C_{24} et au moins 6 atomes de fluor pour une chaîne perfluoro alkyle, les alpha-oléfinés en C_{14} à C_{24} comme par exemple l'octadécène, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, leurs mélanges.

Lorsque les polymères résultent d'une polycondensation, les chaînes cristallisables hydrocarbonées et/ou fluorées telles que définies ci-dessus, sont portées par un monomère qui peut être un diacide, un diol, une diamine, un di-isocyanate.

Lorsque les polymères objets de l'invention sont des copolymères, ils contiennent, en plus, de 0 à 50% de groupes Y ou Z résultant de la copolymérisation :

α) de Y qui est un monomère polaire ou non polaire ou un mélange des deux :

. Lorsque Y est un monomère polaire, c'est soit un monomère porteur de groupes polyoxyalkylénés (notamment oxyéthyléné et/ou oxypropyléné), un (méth)acrylate d'hydroxyalkyle comme l'acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylamide, un N-alkyl(méth)acrylamide, un N,N-dialkyl(méth)acrylamide comme par exemple le N,N-diisopropylacrylamide ou la N-vinyl-pyrrolidone (NVP), le N-vinyl caprolactame, un monomère porteur d'au moins un groupe acide carboxylique comme les acides (méth)acryliques, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ou porteur d'un groupe anhydride d'acide carboxylique comme l'anhydride maléique, et leurs mélanges.

. Lorsque Y est un monomère non polaire il peut être un ester du type (méth)acrylate d'alkyle linéaire ramifié ou cyclique, un ester vinylique, un alkyl vinyl éther, une alpha-oléfine, le styrène ou styrène substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_{10} , comme l' α -méthylstyrène, un macromonomère du type polyorganosiloxane à insaturation vinylique.

Par "alkyle", on entend au sens de l'invention un groupement saturé notamment en C_8 à C_{24} , sauf mention exprès, et mieux en C_{14} à C_{24} .

β) de Z qui est un monomère polaire ou un mélange de monomères polaires. Dans ce cas, Z a la même définition que le "Y polaire" défini ci-dessus.

De préférence, les polymères semi-cristallins à chaîne latérale cristallisable sont des homopolymères d'alkyl(méth)acrylate ou d'alkyl(méth)acrylamide avec un groupe alkyle tel que défini ci-dessus, et notamment en C₁₄-C₂₄, des copolymères de ces monomères avec un monomère hydrophile de préférence de nature différente de l'acide (méth)acrylique comme la N-vinylpyrrolidone ou l'hydroxyéthyl (méth)acrylate et leurs mélanges.

B) Les polymères portant dans le squelette au moins une séquence cristallisable :

Ces polymères sont notamment des copolymères séquencés constitués d'au moins 2 séquences de nature chimique différente dont l'une est cristallisable.

- On peut utiliser les polymères séquencés définis dans le brevet US-A-5 156 911 ;
- Les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :

. cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène, norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2), 5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène, 5,6-diméthylnorbornène, 5,5,6-triméthyl norbornène, 5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène, 5-benzylnorbornène, 5-vinyl norbornène, 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène, dicyclopentadiène ou leurs mélanges,

. avec l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-éicosène ou leurs mélanges,

. et en particulier les copoly(éthylène/norbornène) blocs et les terpolymères (éthylène/propylène/éthylidène-norbornène) blocs. On peut aussi utiliser ceux résultants de la copolymérisation séquencée d'au moins 2 α -oléfines en C₂-C₁₆ et mieux en C₂-C₁₂ et encore mieux en C₄-C₁₂ tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

- Les copolymères peuvent être des copolymères présentant au moins une séquence cristallisable, le reste du copolymère étant amorphe (à température ambiante). Ces copolymères peuvent, en outre, présenter deux séquences cristallisables de nature chimique différente. Les copolymères préférés sont ceux qui possèdent à la fois à température ambiante, une séquence cristallisable et une séquence amorphe à la fois hydrophobe et lipophile réparties séquentiellement ; on peut citer par exemple les polymères possédant une des séquences cristallisables et une des séquences amorphes suivantes :

. Séquence cristallisable par nature : a) polyester comme les poly(alkylène téréphtalate), b) polyoléfine comme les polyéthylènes ou polypropylènes.

. Séquence amorphe et lipophile comme les polyoléfines ou copoly(oléfine)s amorphes telles que le poly(isobutylène), le polybutadiène hydrogéné, le poly(isoprène) hydrogéné.

Comme exemple de tels copolymères à séquence cristallisable et à séquence amorphe distinctes, on peut citer :

α) les copolymères séquencés poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(butadiène), utilisés de préférence hydrogénés, tels que ceux décrits dans l'article "Melting behavior of poly(ϵ -caprolactone)-block-polybutadiène copolymers" de S. Nojima, Macromolécules, 32, 3727-3734 (1999).

β) les copolymères séquencés poly(butylène-téréphtalate)-b-poly(isoprène) hydrogénés séquencés ou multiséquencés, cités dans l'article "Study of morphological and mechanical properties of PP/PBT" de B. Boutevin et al., Polymer Bulletin, 34, 117-123 (1995).

γ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., Macromolécules, 26, 4640-4645 (1993) et "Polymer

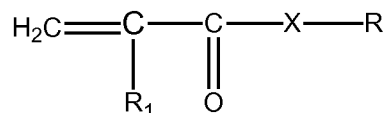
agregates with crystalline cores : the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" de P. Richter et al., Macromolécules, 30, 1053-1068 (1997).

- 5 δ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-poly(éthyléthylène) cités dans l'article général "Cristallization in block copolymers" de I.W. Hamley, Advances in Polymer Science, vol 148, 113-137 (1999).

10 Les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention peuvent être ou non réticulés en partie du moment que le taux de réticulation ne gêne pas leur dissolution ou dispersion dans la phase grasse liquide par chauffage au-dessus de leur température de fusion. Il peut s'agir alors d'une réticulation chimique, par réaction avec un monomère multifonctionnel lors de la polymérisation. Il peut aussi s'agir d'une réticulation physique qui peut alors être due soit à l'établissement de liaisons type hydrogène ou dipolaire entre des groupes portés par le polymère comme par exemple les interactions dipolaires entre
15 ionomères carboxylates, ces interactions étant en faible quantité et portées par le squelette du polymère ; soit à une séparation de phase entre les séquences cristallisables et les séquences amorphes, portées par le polymère.

De préférence, les polymères semi-cristallins de la composition selon l'invention sont non réticulés.

20 Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère est choisi parmi les copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄ à C₂₄, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle en C₁₁ à C₁₅, les N alkyl (méth)acrylamides en C₁₄ à C₂₄ avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle en C₁₄ à C₂₄, les alphaoléfin
25 en C₁₄ à C₂₄, les para-alkyl styrènes avec un groupe alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, avec au moins un ester ou amide d'acide monocarboxylique en C₁ à C₁₀ éventuellement fluoré, qui peut être représenté par la formule suivante :



30 dans laquelle R₁ est H ou CH₃, R représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ éventuellement fluoré et X représente O, NH ou NR₂, où R₂ représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ éventuellement fluoré.

35 Selon un mode plus particulier de réalisation de l'invention, le polymère est issu d'un monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C₁₄ à C₂₂.

40 A titre d'exemple particulier de polymère semi-cristallin structurant utilisable dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits Intelimer® de la société Landec décrits dans la brochure "Intelimer® polymers", Landec IP22 (Rev. 4-97). Ces polymères sont sous forme solide à température ambiante (25°C). Ils sont porteurs de chaînes latérales cristallisables et présentent la formule X précédente.

45 Les polymères semi-cristallins peuvent être notamment :
ceux décrits dans les exemples 3, 4, 5, 7, 9, 13 du brevet US-A-5 156 911 à groupement -COOH, résultant de la copolymérisation d'acide acrylique et d'alkyl(méth)acrylate en C₅ à C₁₆ et plus particulièrement de la copolymérisation :

. d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et d'isodécylacrylate dans un rapport pondéral 1/16/3,
. d'acide acrylique et de pentadécylacrylate dans un rapport pondéral 1/19,
. d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate, éthylacrylate dans un rapport pondéral
5 2,5/76,5/20,
. d'acide acrylique, d'hexadécylacrylate et de méthylacrylate dans un rapport pondéral 5/85/10,
. d'acide acrylique et de octadécylméthacrylate dans un rapport pondéral 2,5/97,5,
. d'hexadécylacrylate, de monométhyl éther de méthacrylate polyéthylèneglycol à 8
10 motifs d'éthylèneglycol, et d'acide acrylique dans un rapport pondéral 8,5/1/0,5.

On peut aussi utiliser le polymère de structure « O » de National Starch tel que celui décrit dans le document US-A-5 736 125 de point de fusion 44°C ainsi que les polymères semi-cristallins à chaînes pendantes cristallisables comportant des groupements fluorés tels que décrits dans les exemples 1, 4, 6, 7 et 8 du document WO-A-01/19333.

On peut encore utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation d'acrylate de stéaryle et d'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans le document US-A-5 519 063 ou EP-A-550745, de température de fusion respectivement de 40°C et 38°C.

On peut aussi utiliser les polymères semi-cristallins obtenus par copolymérisation de l'acrylate de béhényle et de l'acide acrylique ou de NVP tels que décrits dans les documents US-A-5519063 et EP-A-550745, de température de fusion respectivement de 60°C et 58°C.

De préférence, les polymères semi-cristallins ne comportent pas de groupement carboxylique.

Enfin, les polymères semi-cristallins selon l'invention peuvent également être choisis parmi les polymères cireux obtenus par catalyse métallocène, tels que ceux décrits dans la demande US2007/0031361.

Ces polymères sont des homopolymères ou des copolymères d'éthylène et/ou de propylène préparés par catalyse métallocène, c'est-à-dire par polymérisation à basse pression et en présence d'un catalyseur métallocène.

La masse moyenne en poids (M_w) des cires obtenues par catalyse métallocène décrites dans ce document est inférieure ou égale à 25 000 g/mol, elle va par exemple de 2 000 à 22 000 g/mol et mieux de 4 000 à 20 000 g/mol.

La masse moyenne en nombre (M_n) des cires obtenues par catalyse métallocène décrites dans ce document est de préférence inférieure ou égale à 15 000 g/mol, elle va par exemple de 1 000 à 12 000 g/mol, et mieux de 2 000 à 10 000 g/mol.

L'indice de polydispersité I du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids M_w sur la masse moyenne en nombre M_n . De façon préférée, l'indice de polydispersité des polymères cireux est compris entre 1,5 et 10, de préférence entre 1,5 et 5, de préférence entre 1,5 et 3 et mieux encore, entre 2 et 2,5.

Les homopolymères et les copolymères cireux peuvent être obtenus de manière connue à partir des monomères éthylène et/ou propylène par exemple par catalyse métallocène selon le procédé décrit dans le document EP 571 882.

Les homopolymères et les copolymères d'éthylène et/ou de propylène préparés par catalyse métallocène peuvent être non modifiés ou modifiés « polairement » (polar modified waxes, c'est-à-dire des cires modifiées de sorte qu'elles présentent les propriétés d'une cire polaire). Les homopolymères et les copolymères cireux modifiés polairement peuvent être préparés de manière connue à partir de homopolymères et les copolymères cireux non modifiés tels que ceux décrits précédemment par oxydation avec des gaz contenant de l'oxygène, tel que l'air, ou par greffage avec des monomères polaires tels que l'acide maléique ou l'acide acrylique ou encore des dérivés de ces acides. Ces deux voies permettant de modifier polairement des polyolefines obtenues par catalyse métallocène sont

décrites respectivement dans les documents EP890 583 et US 5 998 547 par exemple, le contenu de ces deux documents étant incorporé à titre de référence.

Selon la présente invention, les homopolymères et les copolymères d'éthylène et/ou de propylène préparés par catalyse métallocène modifiés polairement et particulièrement préférés sont les polymères modifiés de façon à ce qu'ils présentent des propriétés hydrophiles. A titre d'exemple, on peut citer des homopolymères ou des copolymères d'éthylène et/ou de propylène modifiés par la présence de groupes hydrophiles tels que l'anhydride maléique, l'acrylate, le méthacrylate, la polyvinylpyrrolidone (PVP), etc.

Les homopolymères ou des copolymères d'éthylène et/ou de propylène cireux modifiés par la présence de groupes hydrophiles tels que l'anhydride maléique ou l'acrylate, sont particulièrement préférés.

A titre d'exemple, on peut citer :

- les cires de polypropylène modifiées par de l'anhydride maléique (PPMA) commercialisés par la société Clariant ou les copolymères polypropylène-éthylène-anhydride maléique, tels que ceux commercialisés par la société Clariant sous le nom de LicoCare comme LicoCare PP207 LP3349, LicoCare CM401 LP3345, LicoCare CA301 LP 3346, et LicoCare CA302 LP 3347, ou encore

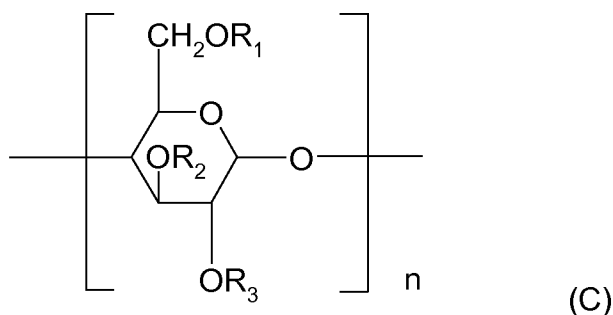
- les cires de polyéthylène non modifiées commercialisés par la société Clariant, telle que le produit LicoCare PE 102 LP3329.

Dans le cadre d'une composition pour les lèvres, on préférera un polymère cireux modifié polairement présentant un faible degré de cristallinité, de préférence de moins de 40%.

L'utilisation de ces polymères cireux permet notamment de limiter la perte en brillance des compositions de rouge à lèvres.

b) Esters de dextrine et d'acide gras :

Les esters de dextrine et d'acides gras peuvent être notamment choisis parmi les mono-ou poly-ester de dextrine et d'au moins un acide gras, et les composés répondant à la formule (C) :



dans laquelle :

- n est un entier allant de 3 à 200, notamment allant de 20 à 150, et en particulier allant de 25 à 50,

- les radicaux R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, sont choisis parmi l'hydrogène ou un groupement acyle ($R-CO-$) dans lequel le radical R est un groupement hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, possédant de 7 à 29, en particulier de 7 à 21, notamment de 11 à 19, plus particulièrement de 13 à 17, voire 15, atomes de carbone, sous réserve qu'au moins un desdits radicaux R_1 , R_2 ou R_3 est différent de l'hydrogène.

En particulier, R_1 , R_2 et R_3 peuvent représenter l'hydrogène ou un groupement acyle ($R-CO-$) dans lequel R est un radical hydrocarboné tel que défini précédemment, sous réserve qu'au moins deux desdits radicaux R_1 , R_2 ou R_3 sont identiques et différents de

l'hydrogène.

L'ensemble des radicaux R_1 , R_2 et R_3 peuvent figurer un groupement acyle ($R-CO$) identique ou différent et notamment identique.

En particulier, n est avantageusement varié de 25 à 50, notamment est égal à 38 dans la formule générale (C) de l'ester selon l'invention.

Notamment lorsque les radicaux R_1 , R_2 et/ou R_3 , identiques ou différents figurent un groupement acyle ($R-CO$), ceux-ci peuvent être choisis parmi les radicaux caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique, stéarique, arachique, béhénique, isobutyrique, isovalérique, éthyl-2 butyrique, éthylméthylacétique, isoheptanoïque, éthyl-2 hexanoïque, isononanoïque, isodécanoïque, isotridécanoïque, isomyristique, isopalmitique, isostéarique, isoaracique, isohexanoïque, décénoïque, dodécénoïque, tétradécénoïque, myristoléïque, hexadécénoïque, palmitoléïque, oléïque, élaidique, asclépinique, gondoléïque, eicosénoïque, sorbique, linoléïque, linoléinique, punique, stéaridonique, arachidonique, stéarolique, et leurs mélanges.

De préférence, on utilise à titre d'ester de dextrine et d'acide(s) gras au moins un palmitate de dextrine. Celui-ci peut être utilisé seul ou en mélange avec d'autres esters.

Avantageusement, l'ester de dextrine et d'acide gras a un degré de substitution inférieur ou égal à 2,5 sur la base d'une unité glucose, notamment variant de 1,5 à 2,5, de préférence de 2 à 2,5. Le poids moléculaire moyen en poids de l'ester de dextrine peut être en particulier de 10 000 à 150 000, notamment de 12 000 à 100 000 et voire de 15 000 à 80 000.

Des esters de dextrine, en particulier des palmitates de dextrine, sont disponibles commercialement sous la dénomination RHEOPEARL TL ou RHEOPEARL KL de la société Chiba Flour.

c) Polysaccharides modifiés hydrophobes

Le polysaccharide utilisé dans la présente invention est de préférence choisi parmi les fructanes.

Les fructanes ou fructosanes sont des oligosaccharides ou des polysaccharides comprenant un enchaînement d'unités anhydrofructose éventuellement associé à un plusieurs résidus saccharidiques différents du fructose. Les fructanes peuvent être linéaires ou ramifiés. Les fructanes peuvent être des produits obtenus directement à partir d'une source végétale ou microbienne ou bien des produits dont la longueur de chaîne a été modifiée (augmentée ou réduite) par fractionnement, synthèse ou hydrolyse en particulier enzymatique. Les fructanes ont généralement un degré de polymérisation de 2 à environ 1000 et de préférence de 2 à environ 60.

On distingue 3 groupes de fructanes. Le premier groupe correspond à des produits dont les unités fructose sont pour la plupart liées par des liaisons β -2-1. Ce sont des fructanes essentiellement linéaires tels que les inulines. Le second groupe correspond également à des fructoses linéaires mais les unités fructose sont essentiellement liées par des liaisons β -2-6. Ces produits sont des levanes. Le troisième groupe correspond à des fructanes mixtes, c'est à dire ayant des enchaînements β -2-6 et β -2-1. Ce sont des fructanes essentiellement ramifiés tels que les graminanes.

Les fructanes utilisés dans les compositions selon l'invention sont les inulines. L'inuline peut être obtenue par exemple à partir de chicorée, de dahlia ou de topinambours. De préférence, l'inuline utilisée dans la composition selon l'invention est obtenue par exemple à partir de chicorée.

Les polysaccharides, en particulier les inulines, utilisés dans les compositions selon l'invention sont modifiés hydrophobes. En particulier, elles sont obtenues par greffage de chaînes hydrophobes sur le squelette hydrophyle du fructane.

Les chaînes hydrophobes susceptibles d'être greffées sur la chaîne principale du fructane peuvent notamment être des chaînes hydrocarbonées linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, ayant de 1 à 50 atomes de carbone, telles que les groupements

alkyle, arylalkyle, alkylaryle, alcoylène ; des groupements divalents cycloaliphatiques ou des chaînes organopolysiloxanes. Ces chaînes hydrocarbonées ou organopolysiloxanes peuvent notamment comprendre une ou plusieurs fonctions ester, amide, uréthane, carbamate, thiocarbamate, urée, thio-urée, et/ou sulfonamide tels que notamment méthylènedicyclohexyl et isophorone ; ou des groupements divalents aromatiques tels que phénylène.

En particulier, le polysaccharide, notamment de l'inuline, présente un degré de polymérisation de 2 à environ 1000 et de préférence de 2 à environ 60, et un degré de substitution inférieur à 2 sur la base d'une unité fructose.

Selon un mode préféré de réalisation, les chaînes hydrophobes présentent au moins un groupement alkyle carbamate de formule R-NH-CO- dans laquelle R est groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone.

Selon un mode plus préféré de réalisation, les chaînes hydrophobes sont des groupements lauryl carbamate.

En particulier, à titre illustratif et non limitatif des inulines modifiées hydrophobes pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention, on peut citer la stéaroyl inuline telle que celles vendues sous les dénominations Lifidrem INST par la société Engelhard et Rheopearl INS par la société Ciba ; la palmitoyl inuline ; l'undécylénoyl inuline telle que celles vendues sous les dénominations Lifidrem INUK et Lifidrem INUM par la société Engelhard ; et l'inuline lauryl carbamate tel que celui vendu sous la dénomination INUTEC SP1 par la société ORAFTI

En particulier, le polysaccharide modifié hydrophobe est une inuline greffée lauryl carbamate, notamment issue de la réaction d'isocyanate de lauryl sur une inuline, en particulier issue de la chicorée. A titre d'exemple de ces composés, on peut notamment citer le produit vendu sous la dénomination INUTEC SP1 par la société ORAFTI.

d) Copolymères d'oléfines cristallins :

Le copolymère d'oléfines cristallin utilisé dans les compositions de la présente demande peut être tout copolymère d'oléfines, c'est-à-dire un copolymère comportant uniquement des motifs oléfiniques, ayant un caractère cristallin contrôlé et modéré, c'est-à-dire un taux de cristallinité au plus égal à 50%, de préférence compris entre 5 et 40%, et mieux compris entre 10 et 35%.

Ces copolymères sont généralement des élastomères ou des plastomères et peuvent être synthétisés par tout procédé connu, en particulier par voie radicalaire, par catalyse Ziegler-Natta ou par catalyse métallocène, de préférence par catalyse métallocène.

Une première classe de copolymères d'oléfines cristallins, utilisables dans les compositions selon l'invention, sont les copolymères d' α -oléfine, en particulier d' α -oléfine en C₂-C₁₆ et mieux en C₂-C₁₂. De préférence, ces copolymères sont des bi- ou terpolymères et tout particulièrement des bipolymères.

Parmi les bipolymères recommandés pour les compositions de l'invention, on peut citer les bipolymères d'éthylène et d' α -oléfine en C₄-C₁₆, de préférence en C₄-C₁₂ et les bipolymères de propylène et d' α -oléfine en C₄-C₁₆, de préférence en C₄-C₁₂. De préférence encore, l' α -oléfine est choisie parmi le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, l'octène-1, le nonène-1, le décène-1, l'undécène-1, le dodécène-1, le 3,5,5-triméthylhexène-1, le 3-méthylpentène-1, et le 4-méthylpentène-1.

Parmi ces monomères, le butène-1 et l'octène-1 sont particulièrement préférés.

Le taux d' α -oléfine dans le bipolymère est généralement compris entre 2 et 40% en mole, de préférence 3 à 30% en mole, et mieux 4 à 20% en mole.

Les bipolymères éthylène-octène recommandés sont les plastomères ayant une teneur en octène comprise entre 5,2% et 6,2% en mole, un taux de cristallinité compris entre 28 et 38% et les élastomères ayant une teneur en octène entre 8 et 14% en mole et un taux de cristallinité compris entre 10 et 28%.

Ces bipolymères sont synthétisés par catalyse métallocène.

De tels bipolymères sont commercialisés par la Société DOW CHEMICAL sous les dénominations commerciales AFFINITY (plastomères) et ENGAGE (élastomères).

Des bipolymères éthylène-butène sont commercialisés par la Société EXXON sous

5 l'appellation commerciale EXACT RESINS .

Parmi les terpolymères, on peut citer les terpolymères d'éthylène, de propylène et d' -oléfine en C₄-C₁₆, de préférence C₄-C₁₂.

Dans ces terpolymères, les teneurs en -oléfine en C₄-C₁₆ sont comme indiquées précédemment et les α -oléfines préférées sont le butène, l'hexène et l'octène.

10

Une seconde classe de copolymères d'oléfines convenant pour les compositions selon l'invention, sont les copolymères d'éthylène ou de propylène et d'une cyclooléfine, en particulier les bipolymères.

Généralement, la teneur en cyclooléfine des copolymères est inférieure à 20% en

15

mole. Parmi les cyclooléfines utilisables, on peut citer le cyclobutène, le cyclohexène, le cyclooctadiène, le norbornène, le diméthano-octahydronaphtalène (DMON), l'éthylidène norbornène, le vinyl norbornène et le 4-vinylcyclohexène.

Les copolymères recommandés de cette classe sont les copolymères d'éthylène et de norbornène. La teneur en norbornène de ces copolymères est généralement inférieure à 18% en mole pour présenter le caractère cristallin requis et ces copolymères sont synthétisés par catalyse métallocène.

20

Des copolymères éthylène/norbornène appropriés sont commercialisés par les Sociétés MITSUI PETROCHEMICAL ou MITSUI-SEKKA sous la dénomination commerciale APEL et par la Société HOECHST-CELANESE sous la dénomination commerciale TOPAS .

25

D'autres copolymères d'éthylène/cyclooléfine recommandés sont les bipolymères éthylène/cyclobutène et éthylène/cyclohexène à faible teneur en cyclooléfine, généralement inférieure à 20% en mole.

30

Une troisième classe de copolymères d'oléfines appropriés est constituée par les copolymères d'oléfines de tacticité contrôlée, c'est-à-dire des copolymères comportant des motifs de tacticité différente.

Parmi ces copolymères de tacticité contrôlée, on peut citer les copolymères propylène isotactique/propylène atactique et propylène syndiotactique/propylène atactique.

35

Les motifs ou séquences iso- ou syndiotactiques confèrent au copolymère le caractère cristallin, cependant que les motifs ou séquences atactiques amorphes empêchent une trop forte cristallinité du copolymère et règlent le taux de cristallinité ainsi que la morphologie et la taille des cristallites.

40

La teneur en motifs iso- ou syndiotactiques, motifs conférant le caractère cristallin au copolymère, est donc déterminée pour obtenir le pourcentage de cristallinité voulu (≤ 50%) dans le copolymère.

La teneur en motifs tactiques est généralement comprise entre 10 et 80% en mole. Toutefois, de préférence, la teneur en motifs atactiques est inférieure à 30% en mole.

45

Ces copolymères sont synthétisés par catalyse métallocène.

Une quatrième classe de copolymères d'oléfines convenant pour la présente invention, est constituée par les copolymères de monooléfine et de diène, par exemple les bipolymères éthylène/butadiène, propylène/butadiène, éthylène/isoprène et propylène/isoprène, et les terpolymères éthylène/propylène/diène, obtenus également par synthèse métallocène.

50

La proportion de motifs diène dans le copolymère à cristallisation contrôlée est généralement comprise entre 3 et 20% en mole.

Pour améliorer le réglage de la cristallinité du copolymère, on peut éventuellement ajouter à la composition selon l'invention des additifs gênant la cristallisation et favorisant la formation de petits cristaux. Ces additifs, bien qu'utilisés en faible proportion, constituent des "sites" de germination nombreux et petits répartis uniformément dans la masse. Ces additifs sont typiquement des cristaux d'une substance organique ou minérale.

Dans le cas d'un additif organique devant cristalliser, celui-ci doit avoir un point de fusion supérieur à la zone de fusion du copolymère et former, de préférence, de petits cristaux.

A une température supérieure à son point de fusion, cette substance est de préférence soluble dans le mélange de la phase grasse liquide et de polymère fondu. Ainsi, lors du refroidissement, l'additif initialement dissous, recristallise sous forme de petits cristaux nombreux et bien diffusés dans le mélange, puis le polymère recristallise en donnant des domaines cristallins petits du fait de la présence des cristaux d'additifs. Cette technique de recristallisation des polymères est classique.

On peut également ajuster le taux de cristallisation, la taille et la morphologie des copolymères d'oléfines selon l'invention en mélangeant un premier copolymère d'oléfines selon l'invention avec un second polymère ou copolymère cristallin, compatible en partie avec le premier copolymère d'oléfines. Le second polymère ou copolymère peut être un copolymère d'oléfines selon l'invention, mais de taux de cristallinité différent de celui du premier copolymère, y compris un taux de cristallinité plus élevé que le taux de cristallinité des copolymères d'oléfines selon l'invention.

Le deuxième polymère cristallisable peut aussi être un polymère de nature différente, par exemple un copolyéthylène/acétate de vinyle obtenu par copolymérisation radicalaire ou même un polyéthylène cristallisable tel que ceux habituellement utilisés dans le domaine cosmétique.

Pour plus de détails quant à cette méthode d'ajustement du taux de cristallinité, on se réfèrera aux articles intitulés "Elastomeric blends of homogeneous ethylene-octene copolymers (Mélanges élastomériques de copolymères homogènes éthylène-octène)" S. Bensason et al., Polymer, Volume 38, N° 15, 1997, pages 3913-19, et "Blends of homogeneous ethylene-octene copolymers (Mélanges de copolymères homogènes éthylène-octène)" S; Bensason et al., Polymer, Volume 38, N° 14, 1997, pages 3513-20.

Agents structurants lipophiles minéraux

L'agent rhéologique épaississant ou gélifiant de phase grasse peut être un agent structurant lipophile minéral.

On peut notamment citer les argiles lipophiles, comme les argiles éventuellement modifiées telles que les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C₁₀ à C₂₂, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium.

On peut également citer les silices hydrophobes, comme la silice pyrogénée éventuellement traitée hydrophobe en surface dont la taille des particules est inférieure à 1 µm. Il est en effet possible de modifier chimiquement la surface de la silice, par réaction chimique générant une diminution du nombre de groupes silanol présents à la surface de la silice. On peut notamment substituer des groupes silanol par des groupements hydrophobes : on obtient alors une silice hydrophobe. Les groupements hydrophobes peuvent être :

- des groupements triméthylsiloxyl, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylsilazane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica silylate" selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R812®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-530®" par la société Cabot.

- des groupements diméthylsiloxyl ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de polydiméthylsiloxane ou du

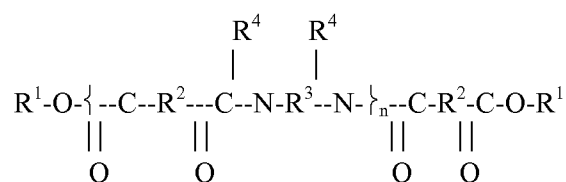
diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6^{ème} édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références "AEROSIL R972[®]", "AEROSIL R974[®]" par la société Degussa, "CAB-O-SIL TS-610[®]", "CAB-O-SIL TS-720[®]" par la société Cabot.

La silice pyrogénée hydrophobe présente de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm.

Polymères polyamides lipophiles

Par polymère, on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition, de préférence au moins 3 motifs de répétition et mieux encore 10 motifs de répétition.

Comme polymères polyamides structurants lipophiles préférés utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides ramifiés par des chaînes grasses pendantes et/ou des chaînes grasses terminales ayant de 12 à 120 atomes de carbone et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, les chaînes grasses terminales étant liées au squelette polyamide par des groupes ester. Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :



dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R¹ est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ; R² représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C₄ à C₄₂ à condition que 50 % des groupes R² représentent un groupe hydrocarboné en C₃₀ à C₄₂ ; R³ représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R⁴ représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₀ ou une liaison directe à R³ ou à un autre R⁴ de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R³ et R⁴ fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R⁴-N-R³, avec au moins 50 % des R⁴ représentant un atome d'hydrogène.

En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou pendantes au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus, n représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5. De préférence, R¹ est un groupe alkyle en C₁₂ à C₂₂ et de préférence en C₁₆ à C₂₂. Avantageusement, R² peut être un groupe hydrocarboné (alkyle ou alcényle notamment) en C₁₀ à C₄₂ ayant une structure d'acide gras polymérisé ou de dimère dont les groupements acide carboxylique ont été enlevés (ces groupements servant à la formation de l'amide). De préférence, 50 % au moins et mieux 75 % des R² sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres R² sont des groupes hydrogénés en C₄ à C₁₉ et même en C₄ à C₁₂. De préférence, R³ représente un groupe hydrocarboné en C₂ à C₃₆ ou un groupe polyoxyalkyléné et R⁴ représente un atome d'hydrogène. De préférence, R³ représente un groupe hydrocarboné en C₂ à C₁₂. Les

groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alcényle peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés.

5 De façon avantageuse, le polymère de la composition de l'invention comprend une masse moléculaire moyenne en poids allant de 2 000 à 20 000 et mieux de 2 000 à 10 000.

10 Selon l'invention, la structuration de l'huile est obtenue à l'aide d'un ou plusieurs polymères de formule (I). En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse tel que n vaut 0, c'est-à-dire un diester.

15 A titre d'exemple de polymères structurants utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société Bush Boake Allen sous les noms Uniclear 80, Uniclear 100, Uniclear 80 V, Uniclear 100 V et Uniclear 100 VG. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymère d'un diacide en C₃₆ condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne d'environ 6000. Les terminaisons d'acide restantes sont, en outre, estérifiées par l'alcool cétylestéarylique.

20 Comme polymère structurant utilisable dans l'invention, on peut encore citer les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide di-carboxylique aliphatique et d'un diamine (incluant les composés ayant plus de 2 groupes carbonyle et 2 groupes amine), les groupes carbonyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés par une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills, Inc. et Henkel Corp. (Versamid 930, 744 ou 1655) ou par la société Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire moyenne en poids allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 930 ou 744.

30 On peut aussi utiliser les polyamides vendus par la société Union Carbide Corp. sous les références Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer au document US-A-5500209.

40 Les polymères structurant de la composition de l'invention ont avantageusement une température de ramollissement supérieure à 70°C et pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, il présente une température de ramollissement allant de 80 à 130°C. Ces polymères sont en particulier des polymères non cireux.

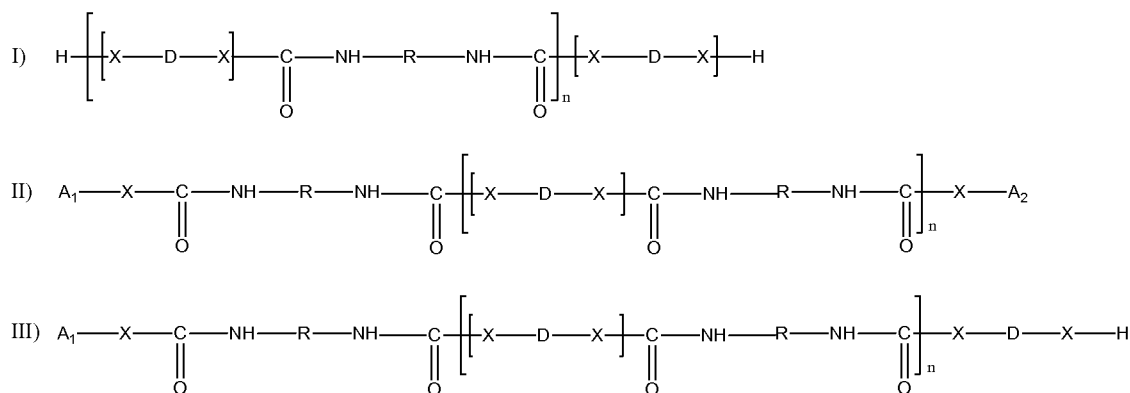
Polymères polyurées ou polyuréthanes lipophiles

45 Comme agent rhéologique de phase grasse, on peut également citer les polyuréthanes et les polyurées solubles ou dispersibles dans la (ou les) huile(s) hydrocarbonée(s), et comportant:

- au moins deux groupes uréthanes, ou au moins deux groupes urées ou au moins un groupe uréthane et un groupe urée dans la chaîne,
- au moins une séquence ou un greffon hydrocarboné ou polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée, de préférence ramifiée.

50 Par longue chaîne hydrocarbonée, on entend une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, comportant au moins 8 atomes de carbone et de préférence 10 à 500 atomes de carbone.

Les polymères préférés selon l'invention sont définis par l'une des trois formules suivantes:



dans lesquelles:

n désigne un nombre entier de 1 à 10.000, et de préférence de 1 à 1000,

x représente, séparément ou conjointement, -O- ou -NH-,

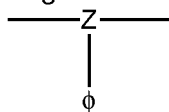
R est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes, cycloalkylènes, aromatiques, et leurs mélanges, éventuellement fonctionnalisés,

A₁ et A₂, identiques ou différents, désignent des radicaux hydrocarbonés monovalents linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou pouvant présenter des insaturations, comportant de 1 à 80 atomes de carbone,

D est

1) une séquence divalente hydrocarbonée aliphatique, et/ou cycloaliphatique saturée ou non, et/ou polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée, ou

2) un greffon



où Z est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, et ϕ est une chaîne aliphatique linéaire, ramifiée ou cyclique,

3) des mélanges des séquences 1) et des greffons 2).

Les radicaux hydrocarbonés monovalents A₁ et A₂ sont de préférence choisis parmi les radicaux aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques, saturés ou insaturés. Les radicaux A₁ et A₂ proviennent des monoalcools et/ou monoamines éventuellement utilisés pour consommer les groupes isocyanates résiduels en fin de polymérisation.

Dans le cas où D est une séquence hydrocarbonée aliphatique et/ou cycloaliphatique, saturée ou non, celle-ci provient:

- d'une huile naturelle ou synthétique, ou

- du produit d'addition (dimère, trimère ou polymère) d'au moins deux chaînes aliphatiques insaturées, tels que les radicaux aliphatiques dérivés des acides gras "dimères", comme par exemple les produits d'addition entre chaînes oléiques, ou

- de polyènes, de préférence hydrogénés, tels que le polybutadiène, le polyisoprène hydrogéné, ou les polyoléfines ou copolyoléfines.

Dans le cas où D est une séquence polyester aliphatique à longue chaîne hydrocarbonée, celle-ci provient de préférence de polyesters ramifiés à longues chaînes hydrocarbonées, comme par exemple le poly(12-hydroxystéarate).

Dans le cas où D est un greffon, ϕ est une chaîne aliphatique, linéaire, ramifiée ou cyclique, saturée ou non, comportant de 8 à 40 atomes de carbone. Les hétéroatomes éventuels du radical trivalent Z sont de préférence -O-, -N-, et -S-.

Les polyuréthanes et/ou polyurées structurants selon l'invention résultent de la réaction de polymérisation entre:

1) au moins un diisocyanate aliphatique, cycloaliphatique et/ou aromatique de formule générale O=C=N-R-N=C=O, où R est tel que défini précédemment,

2) au moins un dérivé difonctionnel HX-D-XH, présentant deux hydrogènes actifs pouvant réagir chacun avec un groupe isocyanate, où

- X désigne -O- ou -NH-, et
- D est tel que défini précédemment, et

3) éventuellement, un dérivé monofonctionnel A₁-XH, ou deux dérivés monofonctionnels A₁-XH et A₂-XH, présentant un seul hydrogène actif pouvant réagir avec un groupe isocyanate, pour consommer les groupes isocyanates résiduels qui n'auraient pas entièrement réagi avec les réactifs difonctionnels H-X-D-X-H, les dérivés monofonctionnels A₁-XH et A₂-XH pouvant être identiques ou différents, et A₁ et A₂ étant tel que définis précédemment.

Les isocyanates utilisés dans la réaction de polymérisation peuvent être aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques. On utilisera de manière avantageuse l'hexaméthylène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le toluène diisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate.

Les dérivés difonctionnels H-X-D-X-H peuvent être choisis parmi les dimères diols et leurs dérivés, les alcane diols, les polydiènes à extrémités hydroxyles, de préférence hydrogénés, les polyoléfines à extrémités hydroxyles, les polyesters ramifiés à longue chaîne alkyle portant au moins deux groupes réactifs, les huiles naturelles ou synthétiques portant de deux à trois groupes hydroxyles, et enfin les dimères-diamines et les diamines à chaîne aliphatique longue.

Les dimères-diols sont des diols ramifiés en C₃₆, aliphatiques et/ou alicycliques, et/ou un mélange desdits dimères. Ces diols sont préparés à partir des "acides gras dimères correspondants".

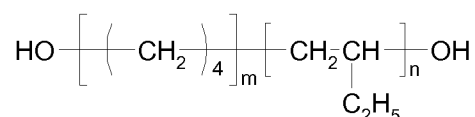
On entend par "acides gras dimères correspondants" les acides gras dimères qui ont la même structure que ces diols, mais qui possèdent deux extrémités acides carboxyliques à la place des extrémités diols. La transformation des acides gras dimères en dimères-diols peut être réalisée soit par hydrogénation d'esters méthyliques des acides gras dimères, soit par dimérisation directe de l'alcool oléique. On citera, en particulier, les dimères-diols vendus par la société COGNIS sous les noms commerciaux de SOVERMOL 908 (à 97% de pureté), et SOVERMOL 650 NS (à 68% de pureté).

On peut aussi utiliser les oligomères polyéthers-diols et les polycarbonates-diols, préparés par éthérification ou estérification ultérieure de ces mêmes dimères-diols ramifiés en C₃₆. Ces oligomères ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 500 à 2000, et possèdent deux fonctions hydroxyles.

Les polydiènes à extrémités hydroxyles sont par exemple ceux définis dans le brevet français FR-2782723. Ils sont choisis dans le groupe comprenant les homo et copolymères de polybutadiène, de polyisoprène et de poly (1,3-pentadiène). Ces oligomères ont une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 7000, et de préférence de 1000 à 5000. Ils présentent une fonctionnalité en bout de chaîne de 1,8 à 3, et de préférence voisine de 2. Ces polydiènes à extrémités hydroxyles sont par exemple les polybutadiènes hydroxylés commercialisés par la société ELF ATOCHEM sous les marques POLY BD-45H® et POLY BD R-20 LM®. Ces produits sont utilisés de préférence hydrogénés.

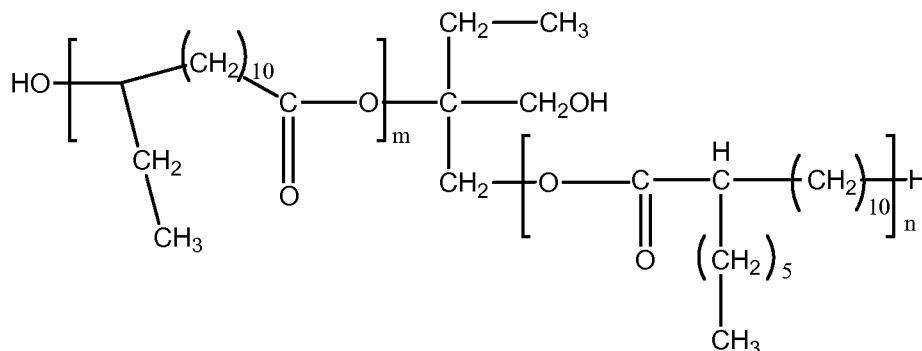
On peut également utiliser des polyoléfines, homopolymères ou copolymères, à extrémités α, ω hydroxyles, comme par exemple:

- les oligomères de polyisobutylène à extrémités α, ω hydroxyles, ou
- les copolymères commercialisés par la société MITSUBISHI sous la marque POLYTAIL®, notamment ceux de structure:



ayant un point de fusion de 60 à 70°C.

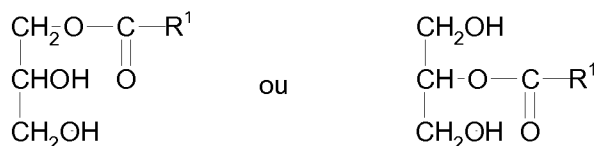
Il est possible d'utiliser comme dérivé difonctionnel H-X-D-X-H, un polyester ramifié à longue chaîne alkyle et comportant au moins deux groupes réactifs, comme par exemple le poly(12-hydroxystéarate) à extrémités hydroxyles. Ce polyester est obtenu par auto-condensation de l'acide 1,2-hydroxystéarique sur lui-même, puis réaction avec un polyol pour consommer les groupes acides résiduels. Cet oligomère de structure



où la somme $m+n$ est telle que l'oligomère a une masse moléculaire moyenne en nombre de l'ordre de 2000 et une fonctionnalité hydroxyle de l'ordre de 1,8.

On peut également utiliser comme dérivé difonctionnel H-X-D-X-H, des huiles naturelles ou synthétiques, portant de deux à trois groupes hydroxyles.

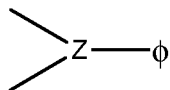
Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilisera les huiles portant deux groupes hydroxyles par chaîne, et de préférence les monoglycérides de structure:



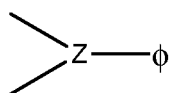
R^1 étant une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée de C_8 à C_{30} comme par exemple le monostéarate de glycérol.

De tels monoesters de glycérol correspondent par exemple aux dérivés difonctionnels H-X-D-X-H, où:

- D représente

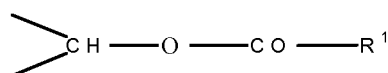


- X représente - O -, et



-

représente



où R^1 est défini comme précédemment.

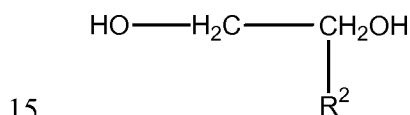
Lorsque l'on fait réagir ces monoesters de glycérol avec un diisocyanate, on introduit dans la chaîne polymère un greffon solubilisant et non pas une séquence, comme c'était le cas avec les dérivés difonctionnels cités précédemment.

Dans une variante, on utilisera un dérivé difonctionnel H-X-D-X-H choisi parmi les huiles portant trois groupes hydroxyles par chaîne, comme par exemple l'huile de ricin, hydrogénés ou non.

5 Dans ce cas, la réaction de polymérisation est réalisée avec un défaut de diisocyanate par rapport à la stoechiométrie de la réaction, pour éviter la réticulation du polymère et en conserver une bonne solubilité.

On peut aussi utiliser des diols à chaîne aliphatique longue. De manière avantageuse, on utilisera les diols de structure HO-D-OH où D est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, comportant de 8 à 40 atomes de carbone. Ces diols sont commercialisés par la société ATOCHEM sous la dénomination VIKINOL®. On citera également le 1,12 dodécane diol et le 1,10 décane diol, ce dernier étant commercialisé par la société COGNIS sous le nom commercial de SOVERMOL 110®.

On peut également utiliser les diols de structure



où R^2 est une chaîne alkyle, comportant de 8 à 40 atomes de carbone.

Ces diols à chaîne aliphatique longue sont, de manière préférée, utilisés avec l'un ou l'autre des dérivés H-X-D-X-H précédemment cités, pour servir de coupleurs de chaîne lors de la synthèse des polyuréthanes et/ou des polyuréés.

Enfin, on peut utiliser comme dérivé difonctionnel H-X-D-X-H des dimères-diamines ou des diamines à chaîne aliphatique longue.

L'utilisation de tels réactifs dans la réaction de polymérisation permet d'introduire dans le polymère, des groupes urées au lieu des groupes uréthanes.

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on utilisera des dimères-diamines ayant la même structure que les dimères-diols décrits précédemment, c'est-à-dire des dimères-diamines comportant deux fonctions amines primaires à la place des groupes hydroxyles.

Ces dimères-diamines peuvent être obtenues à partir de la transformation des acides gras dimères, comme les dimères-diols.

Dans une variante, on peut utiliser des diamines de structure $\text{H}_2\text{N-D-NH}_2$ où D est une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, comportant de 8 à 40 atomes de carbone. Ces diamines sont de préférence utilisées en mélange avec un dérivé difonctionnel H-X-D-X-H choisi parmi les dimères-diols et leurs dérivés, les polydiènes et polyoléfinés à extrémités hydroxyles, les polyesters ramifiés à longue chaîne alkyle, et les huiles portant de 2 à 3 groupes hydroxyles, citées précédemment.

Parmi ces diamines, on peut citer:

- le 1,10-diamino décane et le 1,12 diamino dodécane, et
- les huiles diaminées suivantes commercialisées par la société AKZO NOBEL: cocopropylène diamine (distillée ou non) DUOMEEN® C ou CD, Tallowpropylène diamine hydrogénée DUOMEEN® HT, C₁₆₋₂₂ alkylpropylène diamine DUOMEEN® M, oléylpropylène diamine DUOMEEN® O, Tallowpropylène diamine DUOMEEN® T.

En ce qui concerne les dérivés monofonctionnels A₁-XH et A₂-XH, ils sont avantageusement choisis parmi les monoalcools ou monoamines à chaînes alkyles linéaires ou ramifiées comportant de 1 à 80 atomes de carbone, les huiles naturelles ou synthétiques portant un seul groupe hydroxyle par chaîne, comme par exemple les diesters de glycérols ou les triesters d'acide citrique et d'alcool gras.

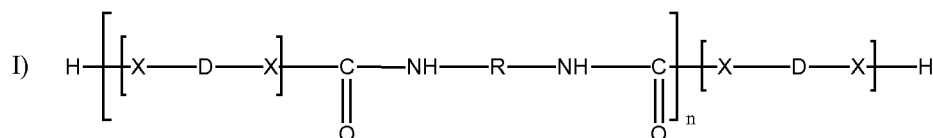
Les réactions de polycondensations envisagées sont classiquement réalisées dans un solvant organique, apte à dissoudre les réactifs et le polymère formé. Ce solvant est de préférence facilement éliminable en fin de réaction, notamment par distillation et ne réagit pas avec les groupes isocyanates.

Généralement, chacun des réactifs est dissous dans une partie du solvant organique avant la réaction de polymérisation.

Il est parfois souhaité d'utiliser un catalyseur pour activer la polymérisation. Celui-ci sera généralement choisi parmi les catalyseurs couramment utilisés dans la chimie des polyuréthanes et des polyurées, comme par exemple le 2-éthyl hexanoate d'étain.

La proportion molaire entre les réactifs principaux de la réaction de polymérisation dépend de la structure chimique et du poids moléculaire des polymères (polyuréthanes et/ou polyurées) que l'on souhaite obtenir, comme cela est classiquement le cas dans la chimie des polyuréthanes et des polyurées. De même, l'ordre d'introduction des réactifs sera adapté à cette chimie.

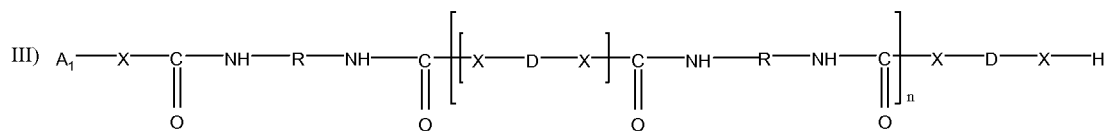
Ainsi, la réaction de deux moles de dérivé fonctionnel H-X-D-X-H avec une mole de diisocyanate donne, après consommation totale des réactifs un polymère défini par la formule I:



Pour cette réaction, on procédera avantageusement de la manière suivante:

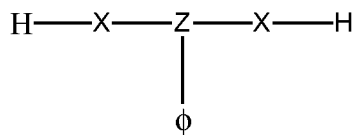
- le milieu initial est une solution comprenant deux moles de dérivé H-X-D-X-H, par exemple deux moles de dimère-diol, dans un solvant, par exemple le tétrahydrofurane,
- on ajoute goutte à goutte, dans cette solution initiale, une solution comprenant une mole de diisocyanate dissous dans le même solvant, comme par exemple du toluène diisocyanate dissous dans le tétrahydrofurane.

Par ailleurs, la réaction équimolaire d'un dérivé difonctionnel H-X-D-X-H avec un diisocyanate, avec consommation des isocyanates résiduels par un composé monofonctionnel A₁-X-H, donne un polymère défini par la formule III:



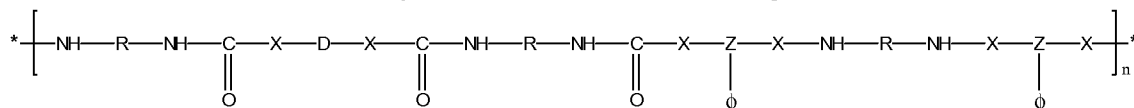
Cette réaction se fera alors, de préférence, par un ajout simultané, dans un réacteur, d'une solution organique d'une mole de H-X-D-X-H, comme par exemple un POLYTAIL® décrit précédemment, et d'une solution organique d'une mole de diisocyanate, comme par exemple le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate. L'ajout simultané de ces deux solutions organiques est également appelé "double coulée". En fin de double coulée, le mélange réactionnel est chauffé à 60°C pendant 5 heures. Puis, on prélève un échantillon du milieu réactionnel pour doser les isocyanates résiduels en utilisant une méthode connue par l'homme de l'art. Enfin, on ajoute au milieu réactionnel, une solution d'un composé monofonctionnel choisi A₁-X-H, en quantité suffisante pour consommer les isocyanates résiduels, cette quantité ayant été estimée à partir du dosage des isocyanates résiduels. On utilisera avantageusement comme dérivé monofonctionnel A₁-X-H le 1-décanol.

- Enfin, la réaction entre
- une mole de composé H-X-D-X-H, comme par exemple un dimère-diol,
 - trois moles de diisocyanate comme par exemple le 4,4'-dicyclohexyl méthane diisocyanate,
 - et
 - deux moles de coupleur de structure



où ϕ est une chaîne aliphatique, linéaire, ramifiée ou cyclique comportant de 8 à 20 atomes de carbone,

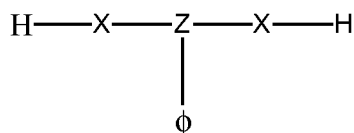
conduit à la formation d'un polymère à la fois séquencé et greffé de structure:



Les isocyanates éventuellement résiduels pouvant être consommés par ajout d'une quantité appropriée de réactif monofonctionnel A₁-X-H.

Pour obtenir un tel polymère, on procède de la manière suivante:

- le milieu réactionnel initial est constitué par une solution comprenant une mole d'un dérivé difonctionnel H-X-D-X-H,
- on ajoute à ce milieu, goutte à goutte, une solution de trois moles de diisocyanate,
- on laisse ensuite réagir pendant 3 heures à 60°C:
- puis, on coule dans ce milieu, une solution organique comprenant deux moles d'un coupleur, défini par la formule



les isocyanates éventuellement résiduels pourront être consommés par ajout d'une quantité appropriée de réactif monofonctionnel A₁-XH.

Polymères siliconés lipophiles :

Les agents structurants lipophiles polymériques siliconés sont par exemple des polymères du type polyorganosiloxane comme ceux décrits dans les documents US-A-5 874 069, US-A-5,919,441, US-A-6,051,216 et US-A-5,981,680. Selon l'invention, les polymères utilisés comme agent structurant peuvent appartenir aux deux familles suivantes :

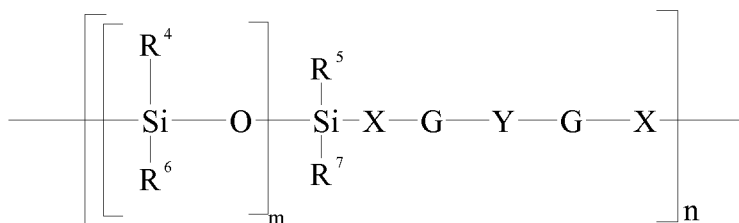
1) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène, ces deux groupes étant situés dans la chaîne du polymère, et/ou

2) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène, ces deux groupes étant situés sur des greffons ou ramifications.

Les groupes capables d'établir des interactions hydrogène peuvent être choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons.

Selon une première variante, les polymères siliconés sont des polyorganosiloxanes tels que définis ci-dessus et dont les motifs capables d'établir des interactions hydrogènes sont disposés dans la chaîne du polymère.

Les polymères siliconés peuvent plus particulièrement être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule générale I :



(I)

dans laquelle :

1) R^4 , R^5 , R^6 et R^7 , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :

5 - les groupes hydrocarbonés, linéaires, ramifiés ou cycliques, en C_1 à C_{40} , saturés ou insaturés, pouvant contenir dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et pouvant être substitués en partie ou totalement par des atomes de fluor,

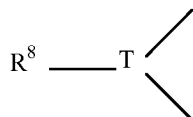
10 - les groupes aryles en C_6 à C_{10} , éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_4 ,

- les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote,

15 2) les X, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène di-yle, linéaire ou ramifié en C_1 à C_{30} , pouvant contenir dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote,

3) Y est un groupe divalent alkylène linéaire ou ramifié, arylène, cycloalkylène, alkylarylène ou arylalkylène, saturé ou insaturé, en C_1 à C_{50} , pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme substituant l'un des atomes ou groupes d'atomes suivants : fluor, hydroxy, cycloalkyle en C_3 à C_8 , alkyle en C_1 à C_{40} , aryle en C_5 à C_{10} , phényle éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C_1 à C_3 , hydroxyalkyle en C_1 à C_3 et amino alkyle en C_1 à C_6 , ou

4) Y représente un groupe répondant à la formule :

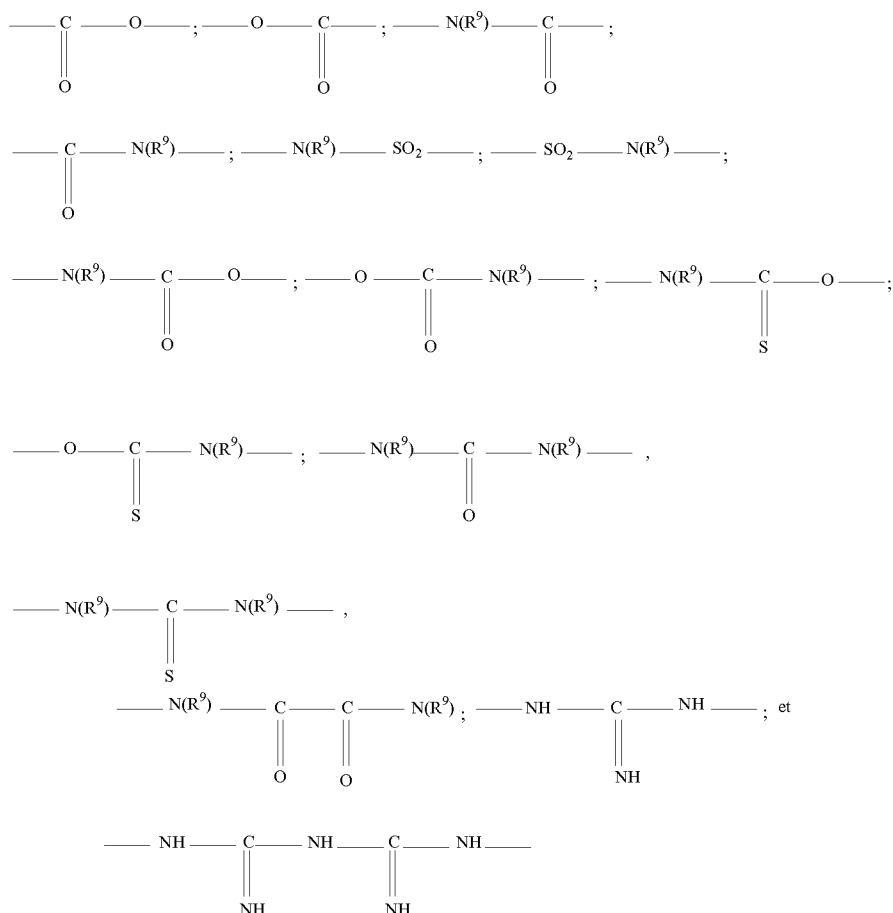


25 dans laquelle

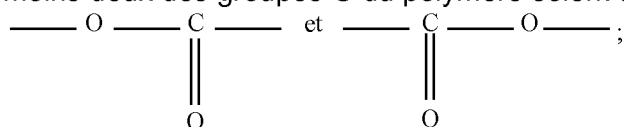
- T représente un groupe hydrocarboné trivalent ou tétravalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C_3 à C_{24} éventuellement substitué par une chaîne polyorganosiloxane, et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S, ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et

30 - R^8 représente un groupe alkyle en C_1 à C_{50} , linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane, pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou sulfonamide qui peut être lié ou non à une autre chaîne du polymère,

35 5) les G, identiques ou différents, représentent les groupes divalents choisis parmi :



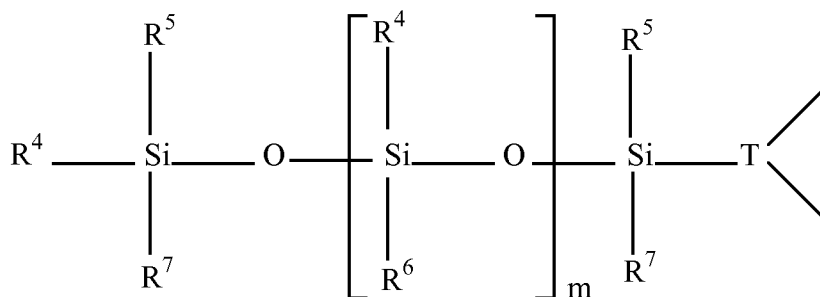
où R⁹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁ à C₂₀, à condition qu'au moins 50 % des R⁹ du polymère représente un atome d'hydrogène et qu'au moins deux des groupes G du polymère soient un autre groupe que :



6) n est un nombre entier allant de 2 à 500, de préférence de 2 à 200, et m est un nombre entier allant de 1 à 1000, de préférence de 1 à 700 et mieux encore de 6 à 200. Selon l'invention, 80 % des R⁴, R⁵, R⁶ et R⁷, du polymère sont choisis de préférence parmi les groupes méthyle, éthyle, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle.

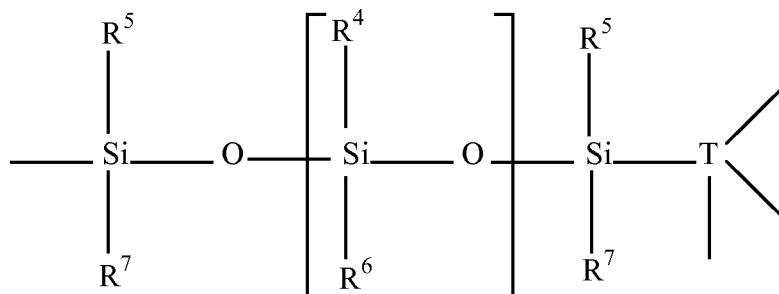
Selon l'invention, Y peut représenter divers groupes divalents, comportant éventuellement de plus une ou deux valences libres pour établir des liaisons avec d'autres motifs du polymère ou copolymère. De préférence, Y représente un groupe choisi parmi :

- les groupes alkylène linéaires en C₁ à C₂₀, de préférence en C₁ à C₁₀,
- les groupes alkylène ramifiés pouvant comporter des cycles et des insaturations non conjuguées, en C₃₀ à C₅₆,
- les groupes cycloalkylène en C₅-C₆,
- les groupes phénylène éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C₁ à C₄₀,
- les groupes alkylène en C₁ à C₂₀, comportant de 1 à 5 groupes amides,
- les groupes alkylène en C₁ à C₂₀, comportant un ou plusieurs substituants, choisis parmi les groupes hydroxyle, cycloalcane en C₃ à C₈, hydroxyalkyle en C₁ à C₃ et alkylamines en C₁ à C₆,
- les chaînes polyorganosiloxane de formule :



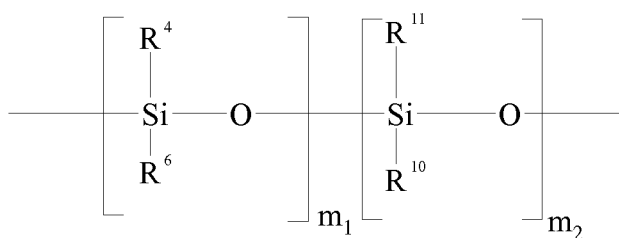
dans laquelle R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , T et m sont tels que définis ci-dessus, et

h) les chaînes polyorganosiloxanes de formule :



5

Selon la seconde variante, les polyorganosiloxanes peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule (II) :



(II)

dans laquelle

10 - R^4 et R^6 , identiques ou différents, sont tels que définis ci-dessus pour la formule (I),

15 - R^{10} représente un groupe tel que défini ci-dessus pour R^4 et R^6 , ou représente le groupe de formule $-\text{X}-\text{G}-\text{R}^{12}$ dans laquelle X et G sont tels que définis ci-dessus pour la formule (I) et R^{12} représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C_1 à C_{50} comportant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S et N, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor et/ou un ou plusieurs groupes hydroxyle, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1 à C_4 ,

20 - R^{11} représente le groupe de formule $-\text{X}-\text{G}-\text{R}^{12}$ dans laquelle X, G et R^{12} sont tels que définis ci-dessus,

- m_1 est un nombre entier allant de 1 à 998, et

- m_2 est un nombre entier allant de 2 à 500.

25 Selon l'invention, le polymère siliconé utilisé comme agent structurant, peut être un homopolymère, c'est-à-dire un polymère comportant plusieurs motifs identiques, en particulier des motifs de formule (I) ou de formule (II).

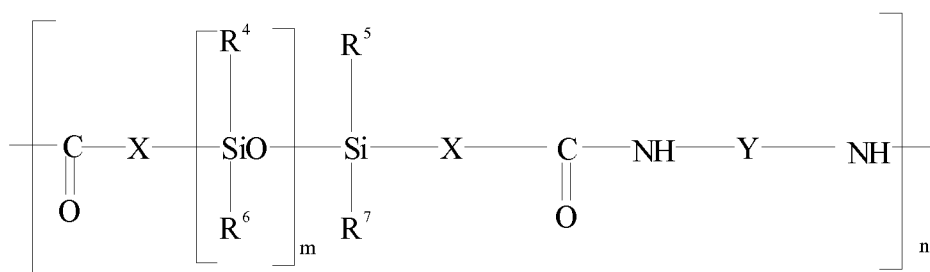
30 Selon l'invention, on peut aussi utiliser un polymère siliconé constitué par un copolymère comportant plusieurs motifs de formule (I) différents, c'est-à-dire un polymère dans lequel l'un au moins des R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, G, Y, m et n est différent dans l'un des motifs. Le copolymère peut être aussi formé de plusieurs motifs de formule (II), dans lequel l'un au moins des R^4 , R^6 , R^{10} , R^{11} , m_1 et m_2 est différent dans l'un au moins des motifs.

On peut encore utiliser un polymère comportant au moins un motif de formule (I) et au moins un motif de formule (II), les motifs de formule (I) et les motifs de formule (II) pouvant être identiques ou différents les uns des autres.

5 Selon une variante de l'invention, on peut encore utiliser un polymère comprenant de plus au moins un motif hydrocarboné comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons.

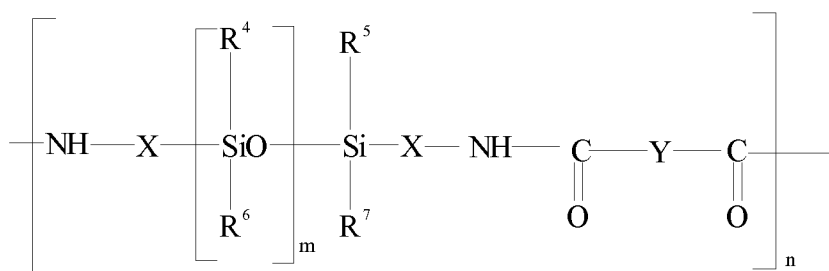
10 Ces copolymères peuvent être des polymères blocs, des polymères séquencés ou des polymères greffés.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les groupes capables d'établir des interactions hydrogènes sont des groupes amides de formule $-C(O)NH-$ et $-HN-C(O)-$. Dans ce cas, l'agent structurant peut être un polymère comprenant au moins un motif de formule (III) ou (IV) :



(III)

ou



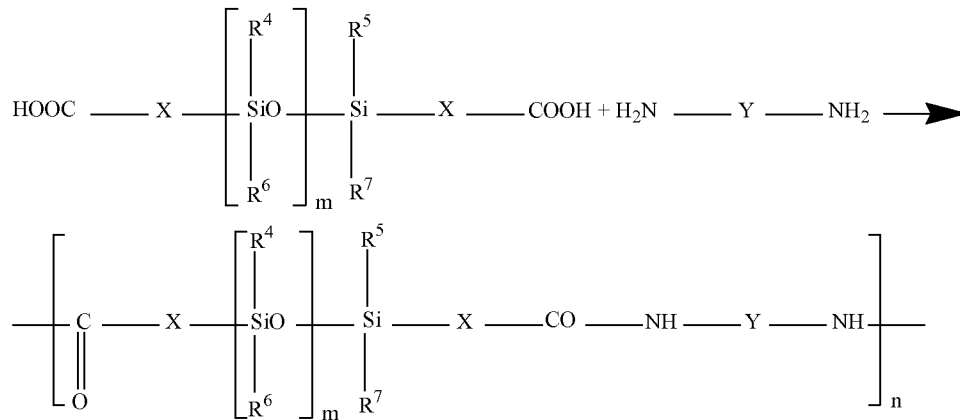
(IV)

dans lesquelles R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, Y, m et n sont tels que définis ci-dessus.

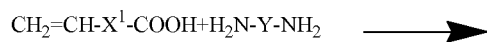
20

Un tel motif peut être obtenu :

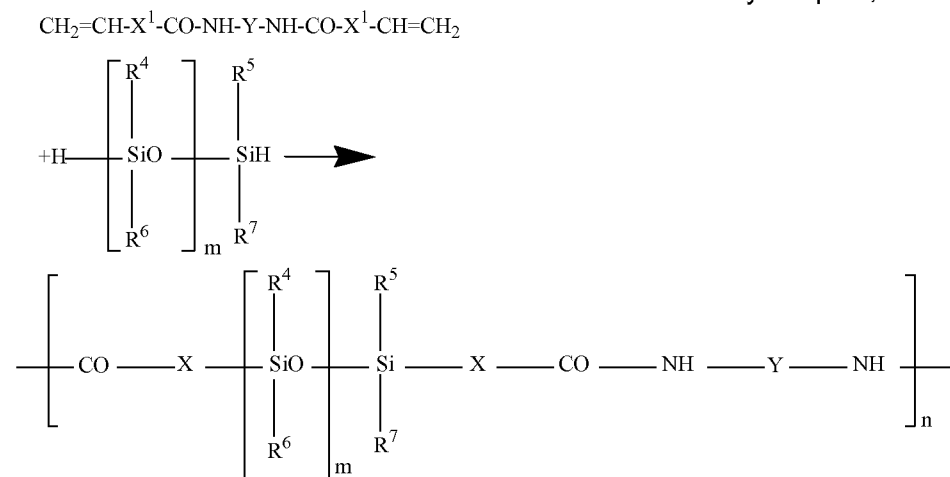
- soit par une réaction de condensation entre un silicone à extrémités α , ω -acides carboxyliques et une ou plusieurs diamines, selon le schéma réactionnel suivant :



- soit par réaction de deux molécules d'acide carboxylique α -insaturé avec une diamine selon le schéma réactionnel suivant :

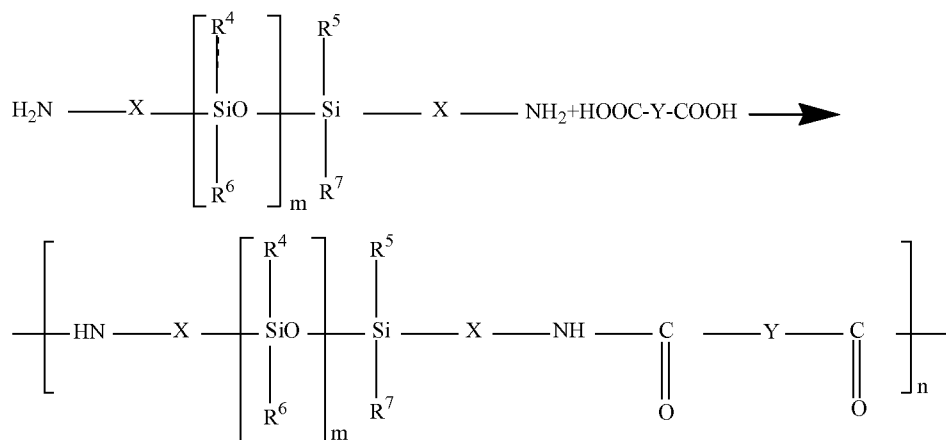


suivie de l'addition d'un siloxane sur les insaturations éthyléniques, selon le schéma suivant :



10 dans lesquels $\text{X}^1-(\text{CH}_2)_2-$ correspond au X défini ci-dessus et Y, R^4 , R^5 , R^6 , R^7 et m sont tels que définis ci-dessus,

- soit par réaction d'un silicone à extrémités α , ω - NH_2 et d'un diacide de formule $\text{HOOC}-\text{Y}-\text{COOH}$ selon le schéma réactionnel suivant :



Dans ces polyamides de formule (III) ou (IV), m va de 1 à 700, en particulier de 15 à 500 et notamment de 50 à 200 et n va particulier de 1 à 500, de préférence de 1 à 100 et mieux encore de 4 à 25,

- X est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 30 atomes de carbone, en particulier 1 à 20 atomes de carbone, notamment de 5 à 15 atomes de carbone et plus particulièrement de 10 atomes de carbone, et

- Y est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ou pouvant comporter des cycles et/ou des insaturations, ayant de 1 à 40 atomes de carbone, en particulier de 1 à 20 atomes de carbone, et mieux encore de 2 à 6 atomes de carbone, en particulier de 6 atomes de carbone.

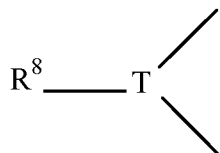
Dans les formules (III) et (IV), le groupe alkylène représentant X ou Y peut éventuellement contenir dans sa partie alkylène au moins l'un des éléments suivants :

- 1) 1 à 5 groupes amides, urée, uréthane, ou carbamate,
- 2) un groupe cycloalkyle en C₅ ou C₆, et
- 3) un groupe phénylène éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyles identiques ou différents en C₁ à C₃.

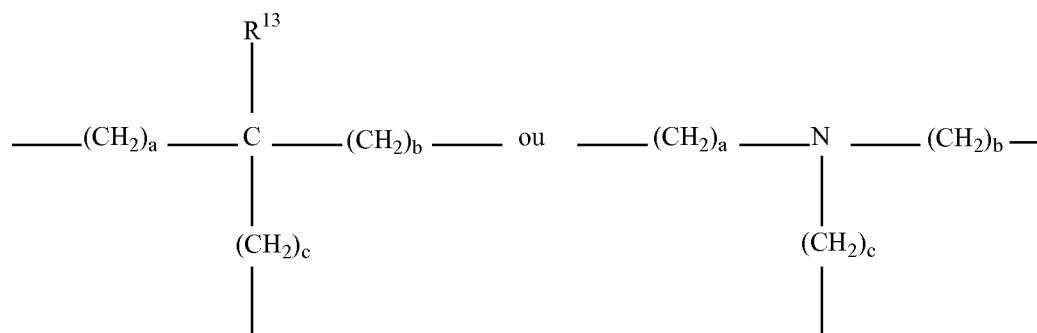
Dans les formules (III) et (IV), les groupes alkylènes peuvent aussi être substitués par au moins un élément choisi dans le groupe constitué de :

- un groupe hydroxy,
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₈,
- un à trois groupes alkyles en C₁ à C₄₀,
- un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes alkyles en C₁ à C₃,
- un groupe hydroxyalkyle en C₁ à C₃, et
- un groupe aminoalkyle en C₁ à C₆.

Dans ces formules (III) et (IV), Y peut aussi représenter :



où R⁸ représente une chaîne polyorganosiloxane, et T représente un groupe de formule :

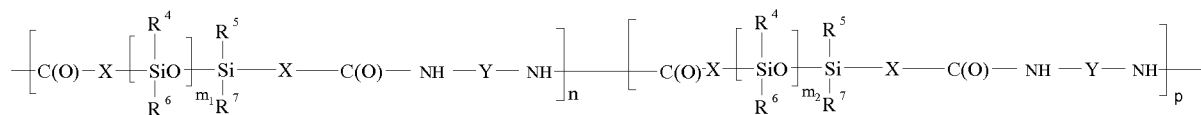


dans lesquelles a, b et c sont indépendamment des nombres entiers allant de 1 à 10, et R¹³ est un atome d'hydrogène ou un groupe tel que ceux définis pour R⁴, R⁵, R⁶ et R⁷.

Dans les formules (III) et (IV), R⁴, R⁵, R⁶ et R⁷ représentent de préférence, indépendamment, un groupe alkyle en C₁ à C₄₀, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇ ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle.

Comme on l'a vu précédemment, le polymère peut comprendre des motifs de formule (III) ou (IV) identiques ou différents.

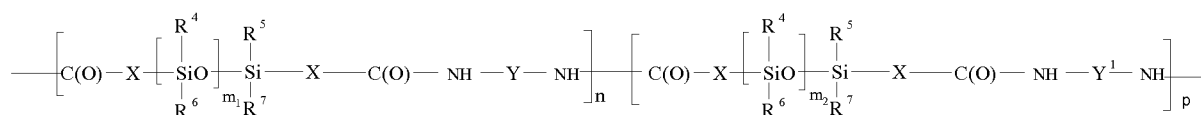
Ainsi, le polymère peut être un polyamide contenant plusieurs motifs de formule (III) ou (IV) de longueurs différentes, soit un polyamide répondant à la formule (V) :



(V)

- 5 dans laquelle X, Y, n, R⁴ à R⁷ ont les significations données ci-dessus, m₁ et m₂ qui sont différents, sont choisis dans la gamme allant de 1 à 1000, et p est un nombre entier allant de 2 à 300.

- 10 Dans cette formule, les motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné. Dans ce copolymère, les motifs peuvent être non seulement de longueurs différentes mais aussi de structures chimiques différentes, par exemple ayant des Y différents. Dans ce cas, le polymère peut répondre à la formule VI:

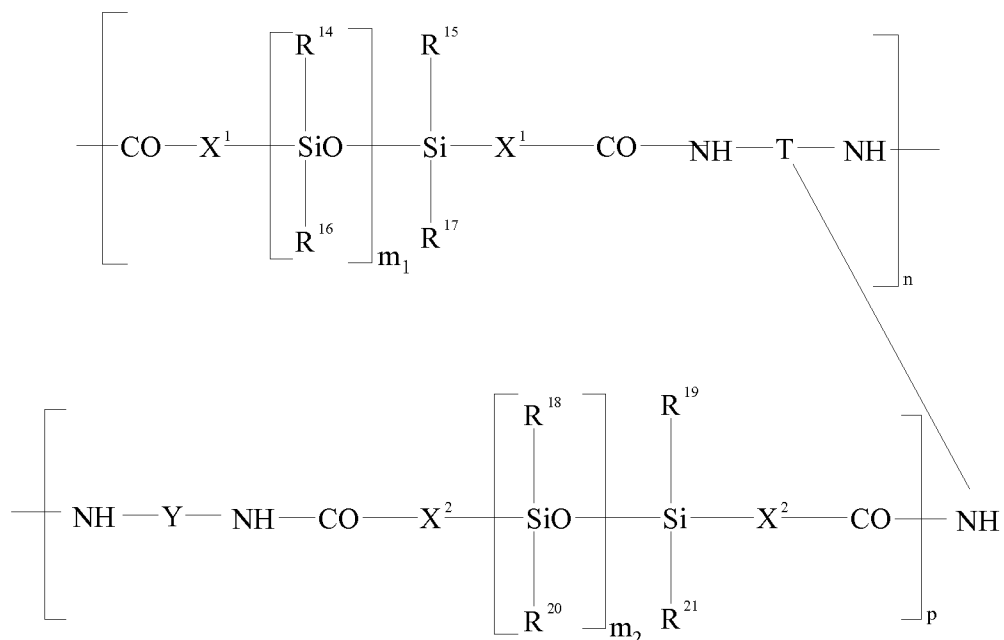


(VI)

- 15 dans laquelle R⁴ à R⁷, X, Y, m₁, m₂, n et p ont les significations données ci-dessus et Y¹ est différent de Y mais choisi parmi les groupes définis pour Y. Comme précédemment, les différents motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné.

- 20 Dans ce premier mode de réalisation de l'invention, l'agent structurant peut être aussi constitué par un copolymère greffé. Ainsi, le polyamide à unités silicone peut être greffé et éventuellement réticulé par des chaînes silicones à groupes amides. De tels polymères peuvent être synthétisés avec des amines trifonctionnelles.

Dans ce cas, le polymère peut comprendre au moins un motif de formule (VII) :

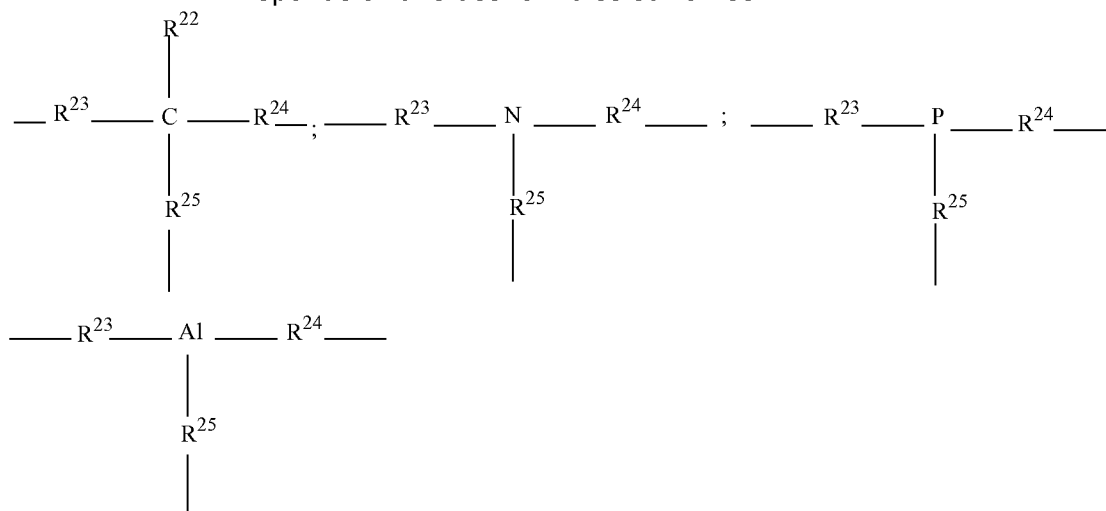


(VII)

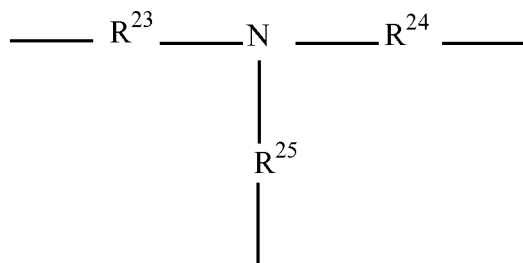
dans laquelle X^1 et X^2 qui sont identiques ou différents, ont la signification donnée pour X dans la formule (I), n est tel que défini dans la formule (I), Y et T sont tels que définis dans la formule (I), R^{14} à R^{21} sont des groupes choisis dans le même groupe que les R^4 à R^7 , m_1 et m_2 sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant de 2 à 500.

Dans la formule (VII), on préfère que :

- p soit va de 1 à 25, mieux encore de 1 à 7,
- R^{14} à R^{21} soient des groupes méthyle,
- T réponde à l'une des formules suivantes :



dans lesquelles R^{22} est un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi les groupes définis pour R^4 à R^7 , et R^{23} , R^{24} et R^{25} sont indépendamment des groupes alkylène, linéaires ou ramifiés, de préférence encore, à la formule :



en particulier avec R^{23} , R^{24} et R^{25} représentant $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

- m_1 et m_2 vont de 15 à 500, et mieux encore de 15 à 45,
- X_1 et X_2 représentent $-(\text{CH}_2)_{10}-$, et
- Y représente $-\text{CH}_2-$.

Ces polyamides à motif silicone greffé de formule (VII) peuvent être copolymérisés avec des polyamides-silicones de formule (II) pour former des copolymères blocs, des copolymères alternés ou des copolymères aléatoires. Le pourcentage en poids de motifs silicone greffé (VII) dans le copolymère peut aller de 0,5 à 30 % en poids.

Selon l'invention, comme on l'a vu précédemment, les unités siloxanes peuvent être dans la chaîne principale ou squelette du polymère, mais elles peuvent également être présentes dans des chaînes greffées ou pendantes. Dans la chaîne principale, les unités siloxanes peuvent être sous forme de segments comme décrits ci-dessus. Dans les chaînes pendantes ou greffées, les unités siloxanes peuvent apparaître individuellement ou en segments.

Selon une variante de réalisation de l'invention, on peut utiliser un copolymère de polyamide silicone et de polyamide hydrocarboné, soit un copolymère comportant des motifs de formule (III) ou (IV) et des motifs polyamide hydrocarboné. Dans ce cas, les motifs polyamide-silicone peuvent être disposés aux extrémités du polyamide hydrocarboné.

De façon préférée, les composés préférés sont ceux de formule III, dont le nom INCI est Nylon-611/diméthicone copolymères. Selon ce mode de réalisation les groupes R_4 , R_5 , R_6 et R_7 représente des groupes méthyl, un de X et Y représente un groupe alkylène de 6 atomes de carbone et l'autre un groupe groupes alkylène de 11 atomes de carbones.

A titre d'exemple on peut citer les composés commercialisés par la société Dow Corning sous le nom DC 2-8179 (DP 100) et DC 2-8178 (DP 15). Le degré de polymérisation DP de ces composés correspond à n dans la formule III.

Avantageusement, la composition selon l'invention comprend au moins un polymère bloc polydiméthylsiloxane de formule générale (I) possédant un indice m de valeur environ 15.

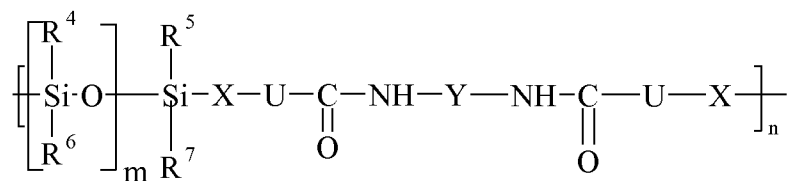
De préférence encore, la composition selon l'invention comprend au moins un polymère comprenant au moins un motif de formule (III) où m va de 5 à 100, en particulier de 10 à 75 et plus particulièrement est de l'ordre de 15 ; de préférence encore R^4 , R^5 , R^6 et R^7 représentent indépendamment, un groupe alkyle en C_1 à C_{40} , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ou isopropyle dans la formule (III).

A titre d'exemple de polymère siliconé utilisable, on peut citer un des polyamides siliconés, obtenus conformément aux exemples 1 à 3 du document US-A-5 981 680.

Selon une variante de réalisation de l'invention, le polymère est constitué par un homopolymère ou copolymère comportant des groupes uréthane ou urée. Ces polymères sont décrits en détail dans la demande WO 2003/106614 publiée le 24/12/2003.

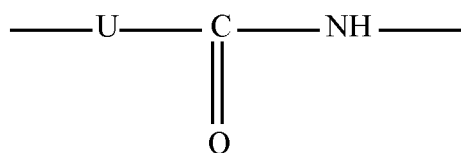
Comme précédemment, un tel polymère peut comporter des motifs polyorganosiloxanes contenant deux ou plusieurs groupes uréthanes et/ou urées, soit dans

le squelette du polymère, soit sur des chaînes latérales ou comme groupes pendants. Les polymères comportant au moins deux groupes uréthane et/ou urées dans le squelette peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule suivante (VIII) :



(VIII)

dans laquelle les R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, Y, m et n ont les significations données ci-dessus pour la formule (I), et U représente -O- ou -NH-, afin que :



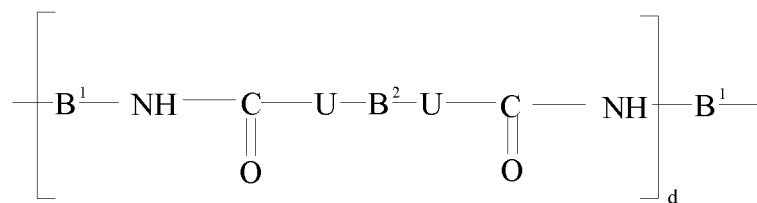
correspondre à un groupe uréthane ou urée.

Dans cette formule (VIII), Y peut être un groupe alkylène, en C_1 à C_{40} , linéaire ou ramifié, substitué éventuellement par un groupe alkyle en C_1 à C_{15} ou un groupe aryle en C_5 à C_{10} . De préférence, on utilise un groupe $-(\text{CH}_2)_6-$.

Y peut aussi représenter un groupe cycloaliphatique ou aromatique en C_5 à C_{12} pouvant être substitué par un groupe alkyle en C_1 à C_{15} ou un groupe aryle en C_5 à C_{10} , par exemple un radical choisi parmi le radical méthylène-4-4-biscyclohexyle, le radical dérivé de l'isophorone diisocyanate, les 2,4 et 2,6-tolylènes, le 1,5-naphtylène, le p-phénylène et le 4,4'-biphénylène méthane. Généralement, on préfère que Y représente un radical alkylène en C_1 à C_{40} , linéaire ou ramifié, ou un radical cycloalkylène en C_4 à C_{12} .

Y peut aussi représenter une séquence polyuréthane ou polyurée correspondant à la condensation de plusieurs molécules de diisocyanate avec une ou plusieurs molécules de coupleurs du type diol ou diamine. Dans ce cas, Y comprend plusieurs groupes uréthane ou urée dans la chaîne alkylène.

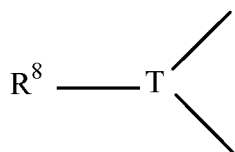
Il peut répondre à la formule (IX) :



(IX)

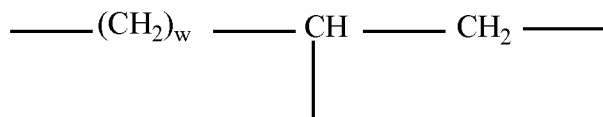
dans laquelle B^1 est un groupe choisi parmi les groupes donnés ci-dessus pour Y, U est -O- ou -NH-, et B^2 est choisi parmi :

- les groupes alkylène en C_1 à C_{40} , linéaires ou ramifiés,
- les groupes cycloalkylène en C_5 à C_{12} , éventuellement porteurs de substituants alkyle, par exemple un à trois groupes méthyle ou éthyle, ou alkylène, par exemple le radical du diol : cyclohexane diméthanol,
- les groupes phénylène pouvant éventuellement être porteurs de substituants alkyles en C_1 à C_3 , et
- les groupes de formule :

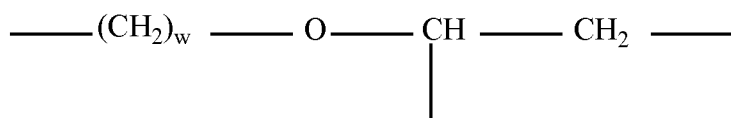


dans laquelle T est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre et l'azote et R⁸ est une chaîne polyorganosiloxane ou une chaîne alkyle en C₁ à C₅₀, linéaire ou ramifiée.

5 T peut représenter par exemple :



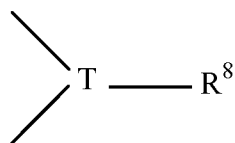
ou



10 avec w étant un nombre entier allant de 1 à 10 et R⁸ étant une chaîne polyorganosiloxane. Lorsque Y est un groupe alkylène, en C₁ en C₄₀ linéaire ou ramifié, on préfère les groupes -(CH₂)₂- et -(CH₂)₆-.

15 Dans la formule donnée ci-dessus pour Y, d peut être un entier allant de 0 à 5, de préférence de 0 à 3, de préférence encore égal à 1 ou 2.

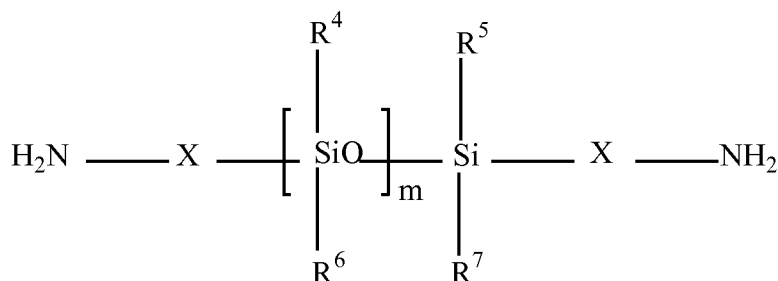
De préférence B² est un groupe alkylène en C₁ à C₄₀, linéaire ou ramifié, en particulier -(CH₂)₂- ou -(CH₂)₆-, ou le groupe :



20 avec R⁸ étant une chaîne polyorganosiloxane.

Comme précédemment, le polymère constituant le copolymère texturant peut être formé de motifs silicone uréthane et/ou silicone-urée de longueur et/ou de constitution différentes, et se présenter sous la forme de copolymères blocs, séquencés ou statistiques (aléatoires).

25 Les polymères de formule (VIII) comportant des groupes urées ou uréthanes dans la chaîne du polymère siliconé peuvent être obtenus par réaction entre un silicone à groupes terminaux α,ω-NH₂ ou -OH, de formule :

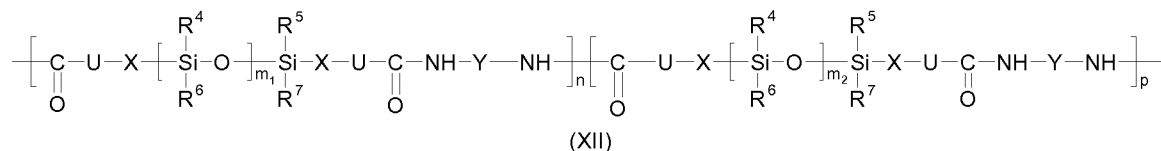


30 dans laquelle m, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ et X sont tels que définis pour la formule (I), et un diisocyanate OCN-Y-NCO où Y a la signification donnée dans la formule (I) ; et éventuellement un coupleur diol ou diamine de formule H₂N-B²-NH₂ ou HO-B²-OH, où B² est tel que défini dans la formule (IX).

35 Suivant les proportions stoechiométriques entre les deux réactifs, diisocyanate et coupleur, on pourra avoir pour Y la formule (IX) avec d égale 0 où d égale 1 à 5.

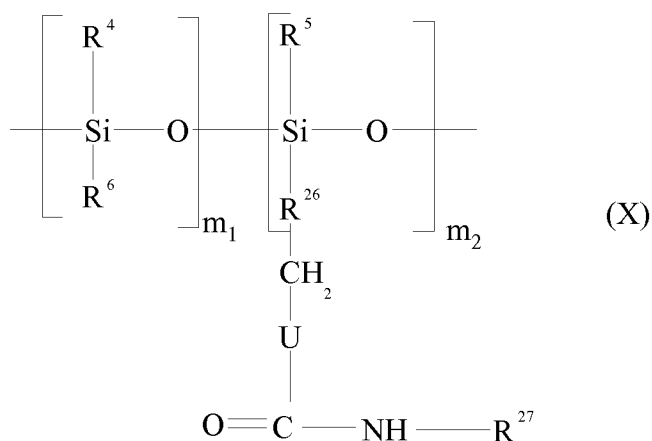
Comme dans le cas des polyamides silicones de formule (IV), (II) ou (III), on peut utiliser dans l'invention des polyuréthanes ou des polyurées silicones ayant des motifs de longueur et de structure différentes, en particulier des motifs de longueurs différentes par le nombre d'unités silicones. Dans ce cas, le copolymère peut répondre par exemple à la formule :

5



dans laquelle R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , X, Y et U sont tels que définis pour la formule (VIII) et m_1 , m_2 , n et p sont tels que définis pour la formule (V).

10 Selon l'invention, le silicone peut aussi comporter les groupes uréthane et/ou urée non plus dans le squelette mais en ramifications latérales. Dans ce cas, le polymère peut comprendre au moins un motif de formule :



dans laquelle R^4 , R^6 , R^5 , m_1 et m_2 ont les significations données ci-dessus pour la formule (II), et R^{26} pour la formule (I),

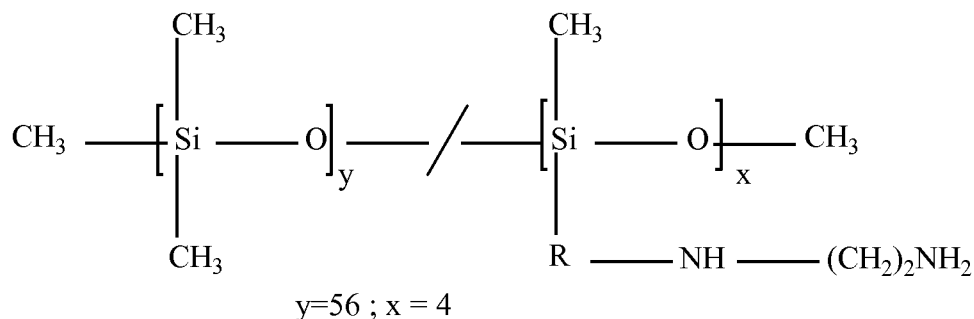
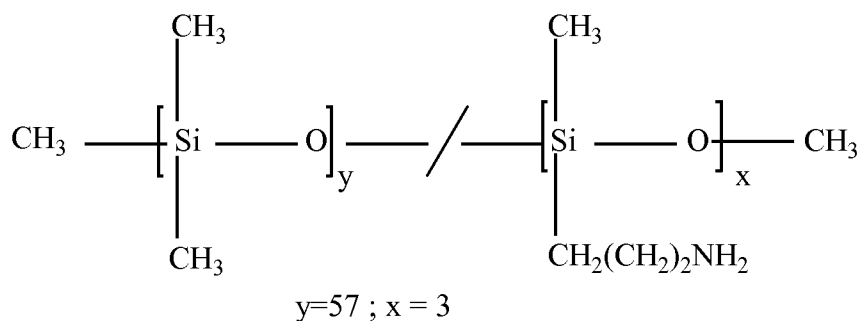
- 15
- U représente O ou NH,
 - R^{26} représente un groupe alkylène en C_1 à C_{40} , comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, ou un groupe phénylène, et
 - R^{27} est choisi parmi les groupes alkyle en C_1 à C_{50} , linéaires, ramifiés ou
- 20 cycliques, saturés ou insaturés, et les groupes phényle éventuellement substitués par un à trois groupes alkyles en C_1 à C_3 .

Les polymères comportant au moins un motif de formule (X) contiennent des unités siloxanes et des groupes urées ou uréthanes, et ils peuvent être utilisés comme copolymère texturant dans les compositions de l'invention.

25 Les polymères siloxanes peuvent avoir un seul groupe urée ou uréthane par ramification ou peuvent avoir des ramifications à deux groupes urée ou uréthane, ou encore contenir un mélange de ramifications à un groupe urée ou uréthane et de ramifications à deux groupes urée ou uréthane.

Ils peuvent être obtenus à partir de polysiloxanes ramifiés, comportant un ou deux groupes amino par ramification, en faisant réagir ces polysiloxanes avec des monoisocyanates.

30 A titre d'exemples de polymères de départ de ce type ayant des ramifications amino et diamino, on peut citer les polymères répondant aux formules suivantes :



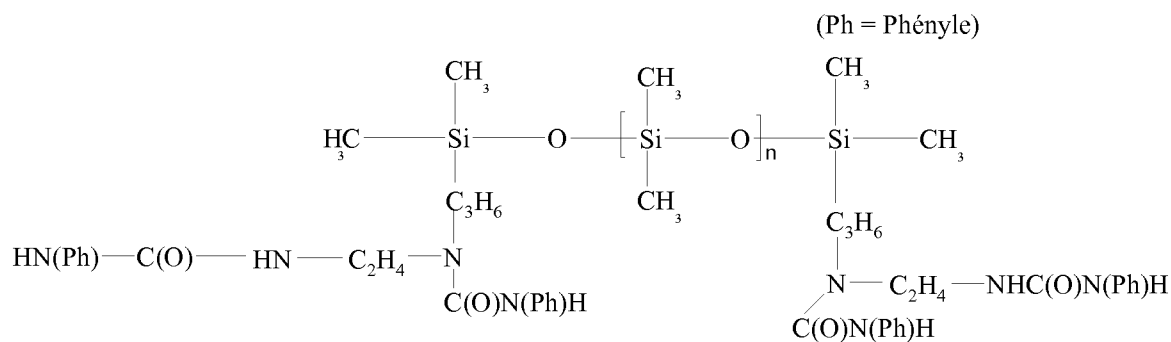
Dans ces formules, le symbole "/" indique que les segments peuvent être de longueurs différentes et dans un ordre aléatoire, et R représente un groupe aliphatique linéaire ayant de préférence 1 à 6 atomes de carbone et mieux encore 1 à 3 atomes de carbone.

De tels polymères à ramification peuvent être formés en faisant réagir un polymère siloxane, ayant au moins trois groupes amino par molécule de polymère, avec un composé ayant un seul groupe monofonctionnel (par exemple un acide, un isocyanate ou isothiocyanate) pour faire réagir ce groupe monofonctionnel avec l'un des groupes amino et former les groupes capables d'établir des interactions hydrogène. Les groupes amino peuvent être sur des chaînes latérales s'étendant de la chaîne principale du polymère siloxane de sorte que les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont formés sur ces chaînes latérales, ou bien les groupes amino peuvent être aux extrémités de la chaîne principale de sorte que les groupes capables d'interaction hydrogène seront des groupes terminaux du polymère.

Comme mode opératoire pour former un polymère contenant des unités siloxanes et des groupes capables d'établir des interactions hydrogène, on peut citer la réaction d'une siloxane diamine et d'un diisocyanate dans un solvant siliconé de façon à fournir directement un gel. La réaction peut être exécutée dans un fluide siliconé, le produit résultant étant dissous dans le fluide siliconé, à température élevée, la température du système étant ensuite diminuée pour former le gel.

Les polymères préférés pour l'incorporation dans les compositions selon la présente invention, sont des copolymères siloxanes-urées qui sont linéaires et qui contiennent des groupes urées comme groupes capables d'établir des interactions hydrogène dans le squelette du polymère.

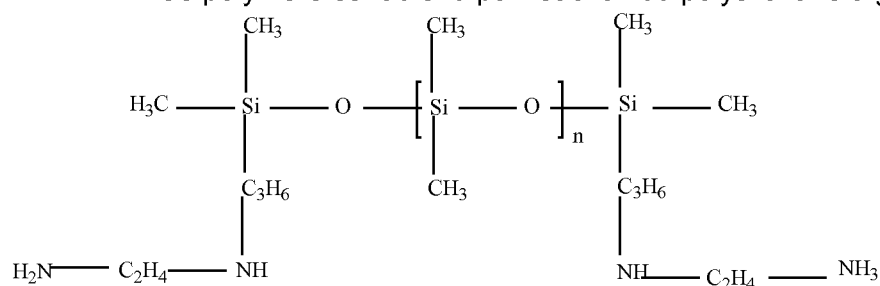
A titre d'illustration d'un polysiloxane terminé par quatre groupes urées, on peut citer le polymère de formule :



(XI)

où Ph est un groupe phényle et n est un nombre de 0 à 300, en particulier de 0 à 100, par exemple de 50.

Ce polymère est obtenu par réaction du polysiloxane à groupes amino suivant :

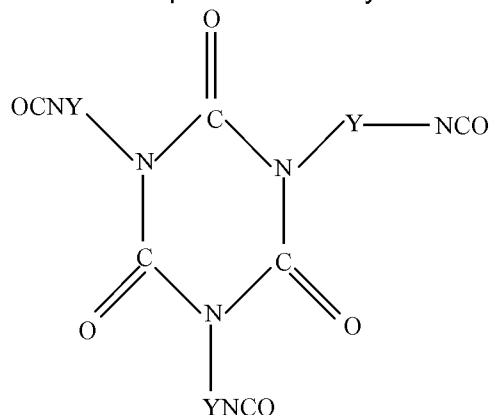


5

(n-50)

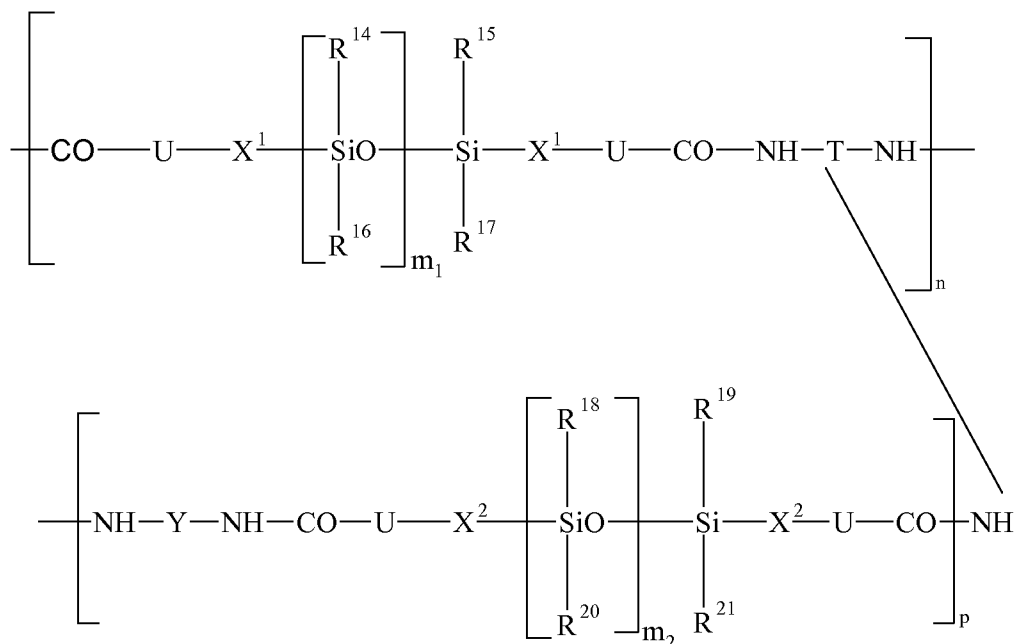
avec l'isocyanate de phényle.

On peut obtenir également des polyuréthanes ou polyurées silicones ramifiés en utilisant à la place du diisocyanate OCN-Y-NCO, un triisocyanate de formule :



10

On obtient ainsi une polyuréthane ou polyurée silicone ayant des ramifications comportant une chaîne organosiloxane avec des groupes capables d'établir des interactions hydrogène. Un tel polymère comprend par exemple un motif répondant à la formule :

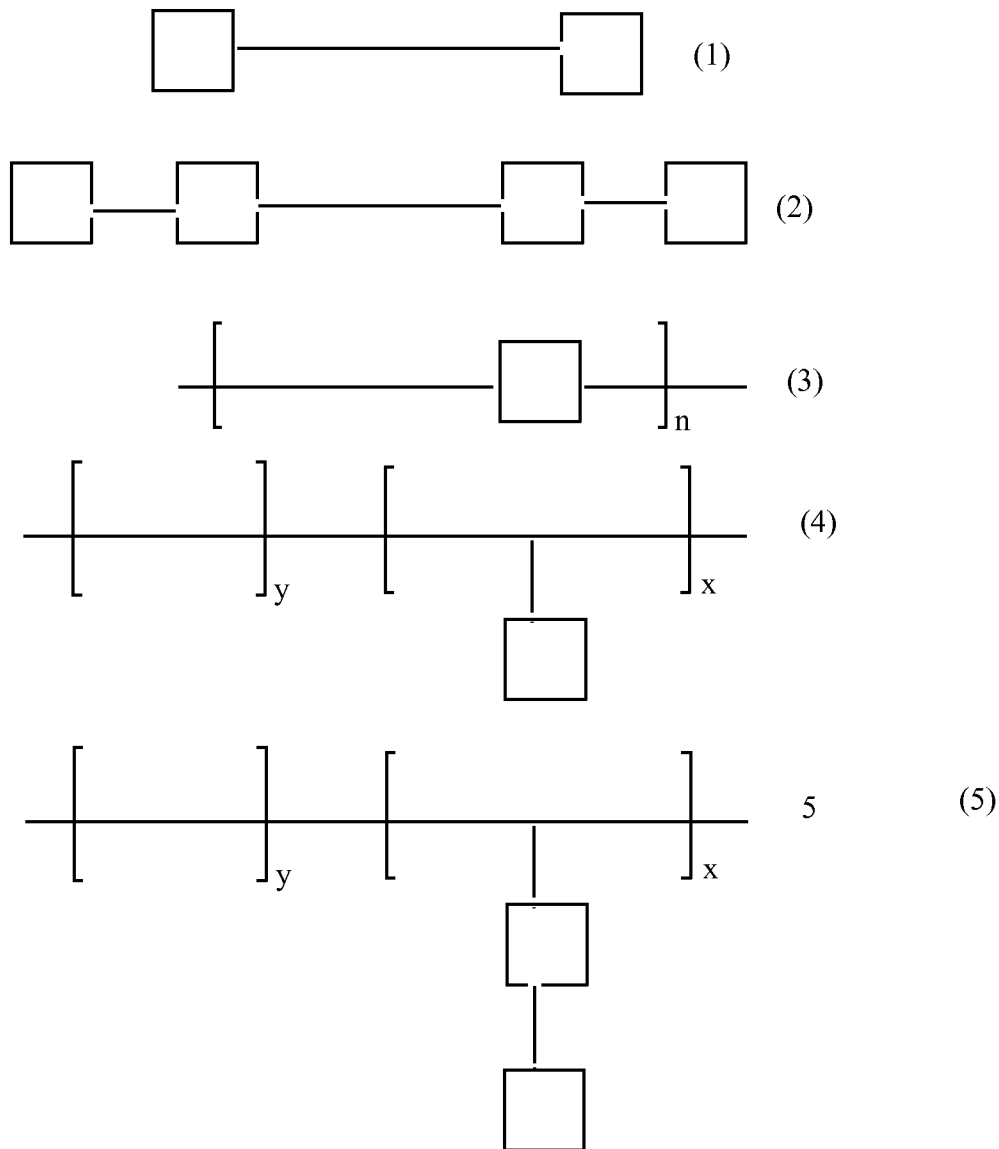


(XIII)

dans laquelle X^1 et X^2 qui sont identiques ou différents, ont la signification donnée pour X dans la formule (I), n est tel que défini dans la formule (I), Y et T sont tels que définis dans la formule (I), R^{14} à R^{21} sont des groupes choisis dans le même groupe que les R^4 à R^7 , m_1 et m_2 sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant de 2 à 500.

Comme dans le cas des polyamides, on peut utiliser dans l'invention des copolymères de polyuréthane -ou de polyurée- silicone et de polyuréthane ou polyurée hydrocarboné en réalisant la réaction de synthèse du polymère en présence d'une séquence α , ω -difonctionnelle de nature non silicone, par exemple un polyester, un polyéther ou une polyoléfine.

Comme on l'a vu précédemment, les copolymères de l'invention peuvent avoir des motifs siloxanes dans la chaîne principale du polymère et des groupes capables d'établir des interactions hydrogène, soit dans la chaîne principale du polymère ou aux extrémités de celle-ci, soit sur des chaînes latérales ou ramifications de la chaîne principale. Ceci peut correspondre aux cinq dispositions suivantes :



dans lesquelles, la ligne continue est la chaîne principale du polymère siloxane et les carrés représentent les groupes capables d'établir des interactions hydrogène.

- 5 Dans le cas (1), les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont disposés aux extrémités de la chaîne principale. Dans le cas (2), deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène, sont disposés à chacune des extrémités de la chaîne principale. Dans le cas (3), les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont disposés à l'intérieur de la chaîne principale dans des motifs répétitifs.
- 10 Dans les cas (4) et (5), il s'agit de copolymères dans lesquels les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont disposés sur des ramifications de la chaîne principale d'une première série de motifs qui sont copolymérisés avec des motifs ne comportant pas de groupes capables d'établir des interactions hydrogène.

- 15 Les polymères et copolymères utilisés dans la composition de l'invention ont avantageusement une température de transition solide-liquide de 45°C à 190°C. De préférence, ils présentent une température de transition solide-liquide allant de 70 à 130°C et mieux de 80°C à 105°C.

20 Organogélateurs :

Le structurant huileux peut également être choisi parmi les gélifiants organiques moléculaires non polymériques, également appelés organogélateurs, qui sont des composés

dont les molécules sont capables d'établir entre elles des interactions physiques conduisant à une auto-agrégation des molécules avec formation d'un réseau supra-moléculaire 3D qui est responsable de la gélification de la (des) huile(s) (appelée également phase grasse liquide).

Le réseau supra-moléculaire peut résulter de la formation d'un réseau de fibrilles (dues aux empilements ou agrégations de molécules d'organogélateur), immobilisant les molécules de la phase grasse liquide.

L'aptitude à former ce réseau de fibrilles, et donc à gélifier, dépend de la nature (ou classe chimique) de l'organogélateur, de la nature des substituants portés par ses molécules pour une classe chimique donnée et de la nature de la phase grasse liquide.

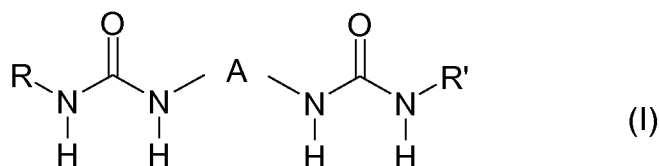
Les interactions physiques sont diverses mais excluent la co-cristallisation. Ces interactions physiques sont en particulier des interactions du type interactions hydrogènes auto-complémentaires, interactions π entre cycles insaturés, interactions dipolaires, liaisons de coordination avec des dérivés organométalliques et leurs associations. En général, chaque molécule d'un organogélateur peut établir plusieurs types d'interactions physiques avec une molécule voisine. Aussi, avantageusement, les molécules des organogélateurs selon l'invention comportent au moins un groupement capable d'établir des liaisons hydrogènes et mieux au moins deux groupements capables d'établir des liaisons hydrogène, au moins un cycle aromatique et mieux aux moins deux cycles aromatiques, au moins une ou plusieurs liaisons à insaturation éthylénique et/ou au moins un ou plusieurs carbones asymétriques. De préférence, les groupements capables de faire des liaisons hydrogènes sont choisis parmi les groupements hydroxyle, carbonyle, amine, acide carboxylique, amide, urée, benzyle et leurs associations.

Le ou les organogélateurs selon l'invention sont solubles dans la phase grasse liquide après chauffage jusqu'à obtention d'une phase liquide homogène transparente. Ils peuvent être solides ou liquides à température ambiante et pression atmosphérique.

Le ou les organogélateurs moléculaires utilisables dans la composition selon l'invention sont notamment ceux décrits dans le document "Specialist Surfactants", édité par D. Robb de 1997, p.209-263, chapitre 8 de P. Terech, les demandes européennes EP-A-1068854 et EP-A-1086945 ou encore dans la demande WO-A-02/47031.

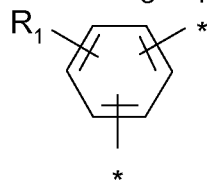
On peut notamment citer parmi ces organogélateurs, les amides d'acides carboxyliques en particulier les acides tri-carboxyliques comme les cyclohexanetricarboxamides (voir la demande de brevet européen EP-A-1068854), les diamides ayant des chaînes hydrocarbonées contenant chacune de 1 à 22 atomes de carbone, par exemple de 6 à 18 atomes de carbone, lesdites chaînes étant non substituées ou substituées avec au moins un substituant choisi parmi les groupes ester, urée et fluoro (voir la demande EP-A-1086945) et notamment les diamides résultant de la réaction du diaminocyclohexane, en particulier du diaminocyclohexane sous forme trans, et d'un chlorure d'acide comme par exemple le N,N'-bis (dodécanoyl)-1,2-diaminocyclohexane, les amides de N-acylamino acides comme les diamides résultant de l'action d'un N-acylamino acide avec des amines comportant de 1 à 22 atomes de carbone, comme par exemple ceux décrits dans le document WO-93/23008 et notamment les amides de l'acide N-acylglutamique où le groupe acyle représente une chaîne alkyle en C_8 à C_{22} tels que le dibutylamide de l'acide N-Lauroyl-L-glutamique, fabriqué ou commercialisé par la société Ajinomoto sous la dénomination GP-1 et leurs mélanges.

On peut également utiliser comme organogélateurs des composés de type bis-urée de formule générale suivante :



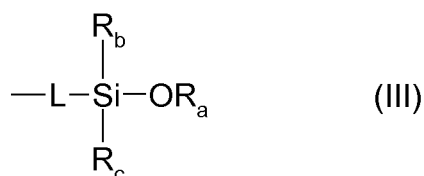
dans laquelle :

- A est un groupement de formule (II) :



avec R1 étant un radical alkyle C₁ à C₄ linéaire ou ramifié, et les * symbolisant les points de rattachement du groupement A à chacun des deux atomes d'azote du reste du composé de formule générale (I), et

- R et R', identiques ou différents, sont choisis parmi :
- i) les radicaux de formule (III) :



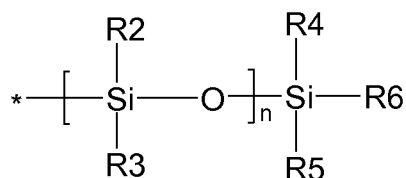
dans laquelle :

- L est une liaison simple ou un radical divalent carboné, notamment hydrocarboné (alkylène), linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant 1 à 18 atomes de carbone, et pouvant comprendre 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi N, O et S;

- Ra est :

a) un radical carboné, notamment hydrocarboné (alkyle), linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant 1 à 18 atomes de carbone, et pouvant comprendre 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi N, O, Si et S; ou bien

b) un radical siliconé de formule :



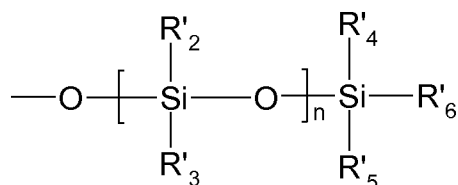
avec n étant compris entre 0 et 100, notamment entre 1 et 80, voire 2 à 20;

et R2 à R6 étant, indépendamment les uns des autres, des radicaux carbonés, notamment hydrocarbonés (alkyles) linéaires ou ramifiés, ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et pouvant comprendre 1 à 4 hétéroatomes, notamment O;

- Rb et Rc sont, indépendamment l'un de l'autre, choisis parmi:

a) les radicaux carbonés, notamment hydrocarbonés (alkyles), linéaires, ramifiés et/ou cycliques, saturés ou insaturés, comprenant 1 à 18 atomes de carbone, et pouvant comprendre 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi N, O, Si et S;

b) les radicaux de formule :



avec n étant compris entre 0 et 100, notamment entre 1 et 80, voire 2 à 20;

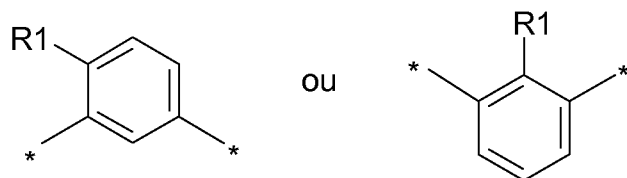
et R'2 à R'6 étant, indépendamment les uns des autres, des radicaux carbonés, notamment hydrocarbonés (alkyles) linéaires ou ramifiés, ayant 1 à 12, notamment 1 à 6 atomes de carbone, et pouvant comprendre 1 à 4 hétéroatomes, notamment O.

et

- ii) les radicaux alkyle en C₁ à C₃₀, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, et comprenant éventuellement 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi O, S, F et N; étant entendu que l'un au moins des radicaux R et/ou R' est de formule (III).

5

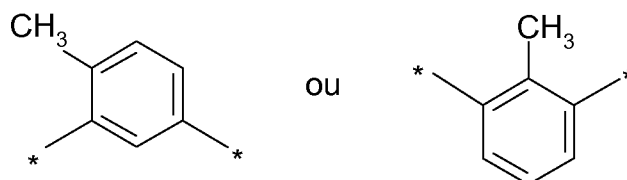
Notamment le groupement A peut être de formule :



avec R1 et les * étant tels que définis précédemment.

10

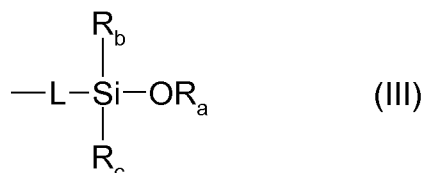
En particulier, R1 peut être un groupement méthyle, ce qui conduit à un groupement A de formule :



15 dans laquelle les * sont tels que définis précédemment.

En particulier, les composés selon l'invention peuvent être sous forme de mélange lié au fait que A peut être un mélange de 2,4-tolylène et 2,6-tolylène, notamment dans des proportions (isomère 2,4)/(isomère 2,6) variant de 95/5 à 80/20.

20 Selon l'invention, l'un au moins des radicaux R et/ou R' doit être de formule (III):



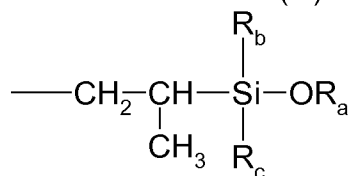
Dans cette formule, L est de préférence un radical divalent carboné, notamment hydrocarboné (alkylène), linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant 1 à 18 atomes de carbone, et pouvant comprendre 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi N, O et S. Dans le radical L, la chaîne carbonée peut être interrompue par le/les hétéroatomes et/ou peut comprendre un substituant comprenant ledit/lesdits hétéroatomes.

25

En particulier, L peut être de structure -(CH₂)_n- avec n= 1 à 18, notamment 2 à 12, voire 3 à 8. De préférence, L est choisi parmi les radicaux méthylène, éthylène, propylène, butylène et notamment n-butylène ou octylène.

30

Le radical L peut également être ramifié, par exemple du type -CH₂-CH(CH₃)-, ce qui conduit au radical de formule (III) suivant :



35 Le radical Ra peut être un radical carboné, notamment hydrocarboné (alkyle), linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant 1 à 18 atomes de carbone, et pouvant

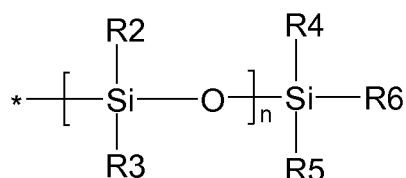
comprendre 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi N, O, Si et S. La chaîne carbonée peut être interrompue par le/les hétéroatomes et/ou peut comprendre un substituant comprenant ledit/lesdits hétéroatomes; les hétéroatomes peuvent notamment former un ou plusieurs groupements $-\text{SiO}-$ (ou $-\text{OSi}-$).

Ainsi, le radical Ra peut être de structure $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ avec $n=0$ à 17, notamment 1 à 12, voire de 1 à 6. En particulier, Ra peut être méthyle, éthyle, propyle ou butyle.

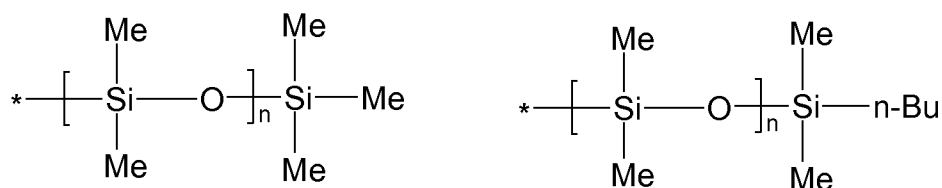
Il peut également être de structure $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}_3$ ou bien $-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}_3$, avec $x=1$ à 10, de préférence 2; $y=1$ à 10 de préférence 2, et $z=0$ à 10, de préférence 0 ou 1.

Le radical Ra peut encore être de structure $-\text{SiR}_4\text{R}_5\text{R}_6$ (cas où $n=0$), dans laquelle R4, R5 et R6 sont, indépendamment les uns des autres, de préférence, des radicaux alkyle, ayant 1 à 12 atomes de carbone, notamment 1 à 6 atomes de carbone; en particulier R4, R5 et/ou R6 peuvent être choisis parmi méthyle, éthyle, propyle, butyle.

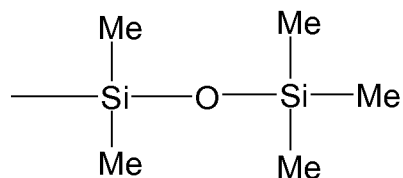
Le radical Ra peut également être un radical siliconé de formule :



dans laquelle R2 à R6 sont, indépendamment les uns des autres, de préférence, des radicaux alkyle, ayant 1 à 12 atomes de carbone, notamment 1 à 6 atomes de carbone; en particulier R2 à R6 peuvent être choisis parmi méthyle, éthyle, propyle, butyle; et en particulier un radical :



avec $n=1$ à 100; et encore plus particulièrement un radical :



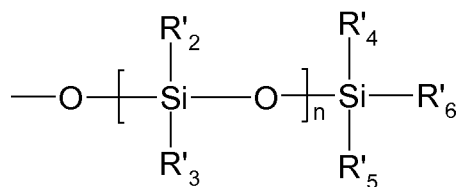
Les radicaux Rb et Rc, identiques ou différents, peuvent être des radicaux carbonés, notamment hydrocarbonés (alkyles), linéaires, ramifiés et/ou cycliques, saturés ou insaturés, comprenant 1 à 18 atomes de carbone, et pouvant comprendre 1 à 8 hétéroatomes choisis parmi N, O, Si et S. Dans ces radicaux, la chaîne carbonée peut être interrompue par le/les hétéroatomes et/ou peut comprendre un substituant comprenant ledit/lesdits hétéroatomes; les hétéroatomes peuvent notamment former un ou plusieurs groupements $-\text{SiO}-$ (ou $-\text{OSi}-$).

Ainsi, ils peuvent être de structure $-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3$ avec $m=0$ à 17, notamment 1 à 12, voire 2 à 5; en particulier, Rb et/ou Rc peuvent être méthyl, éthyle, propyle ou butyle;

Ils peuvent également être de structure $-\text{O}-(\text{CH}_2)_m'-\text{CH}_3$ avec $m'=0$ à 5, notamment 1 à 4, et en particulier méthoxy ou éthoxy.

Ils peuvent aussi être de structure $-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}_3$ ou $-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-\text{O}-(\text{CH}_2)_z-\text{CH}_3$, avec $x=1$ à 10, de préférence 2; $y=1$ à 10 de préférence 2, et $z=0$ à 10, de préférence 0 ou 1.

Ils peuvent encore être de structure :

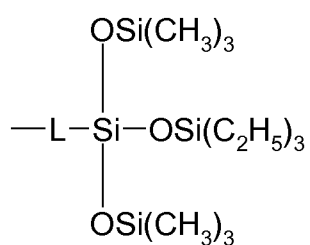
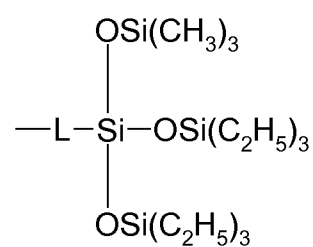
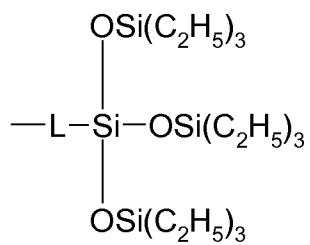
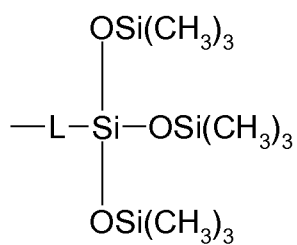
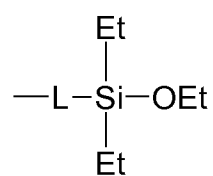
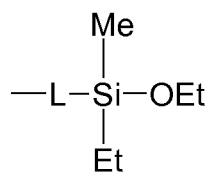
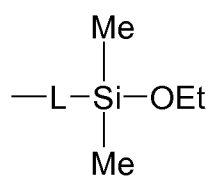
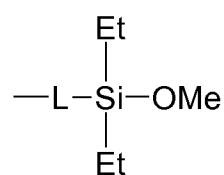
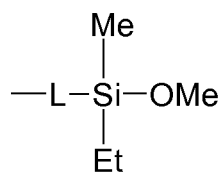
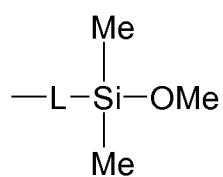
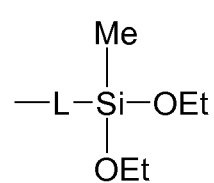
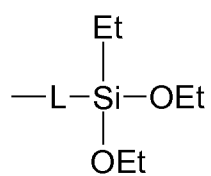
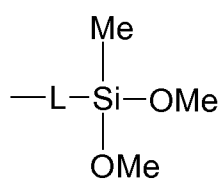
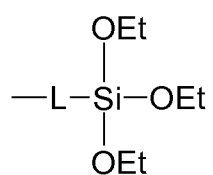
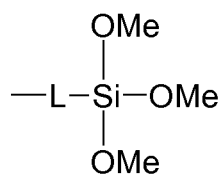


avec n étant compris entre 0 et 100, notamment entre 1 et 80, voire 2 à 20;

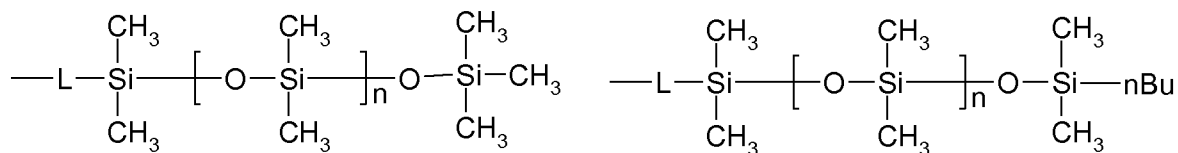
et R'2 à R'6 étant, indépendamment les uns des autres, de préférence, des radicaux alkyle, ayant 1 à 12 atomes de carbone, notamment 1 à 6 atomes de carbone; en particulier R'2 à R'6 peuvent être choisis parmi méthyle, éthyle, propyle, butyle.

5

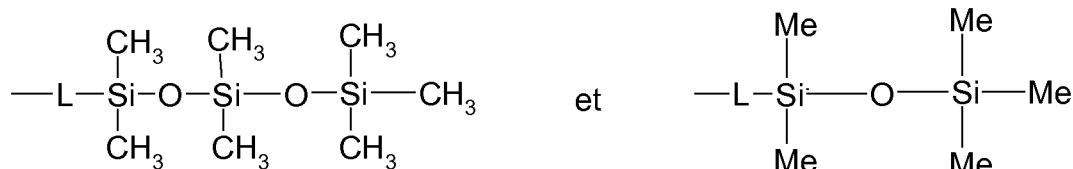
Lorsqu'ils sont de formule (III), les radicaux R et/ou R' sont de préférence choisis parmi les radicaux suivants :



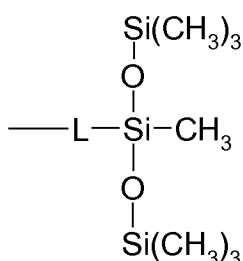
et également ceux de formule :



avec n variant de 0 à 100 et en particulier

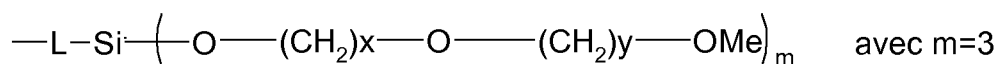
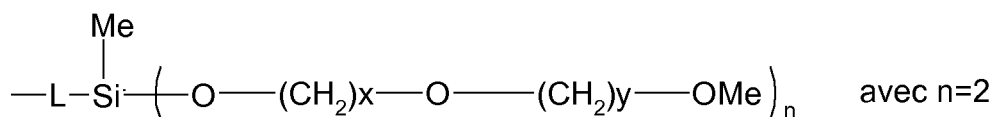
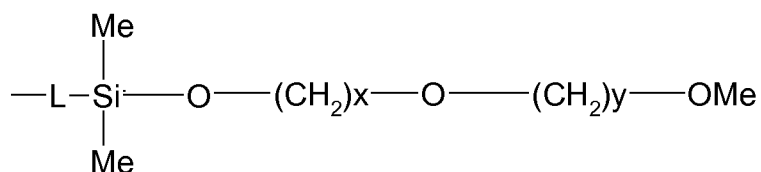


et



o

u encore



- 5 dans lesquelles x = 1 à 10, de préférence 2; et y = 1 à 10, de préférence 2; et L étant tel que défini ci-dessus.

De préférence, dans ces formules, L est un radical alkylène en C1-C8, linéaire ou ramifié, notamment méthylène, éthylène, propylène, butylène et notamment n-butylène, octylène ou de formule $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$.

10

Dans un mode de réalisation particulier, R et R', identiques ou différents, sont tous les deux de formule (III).

15

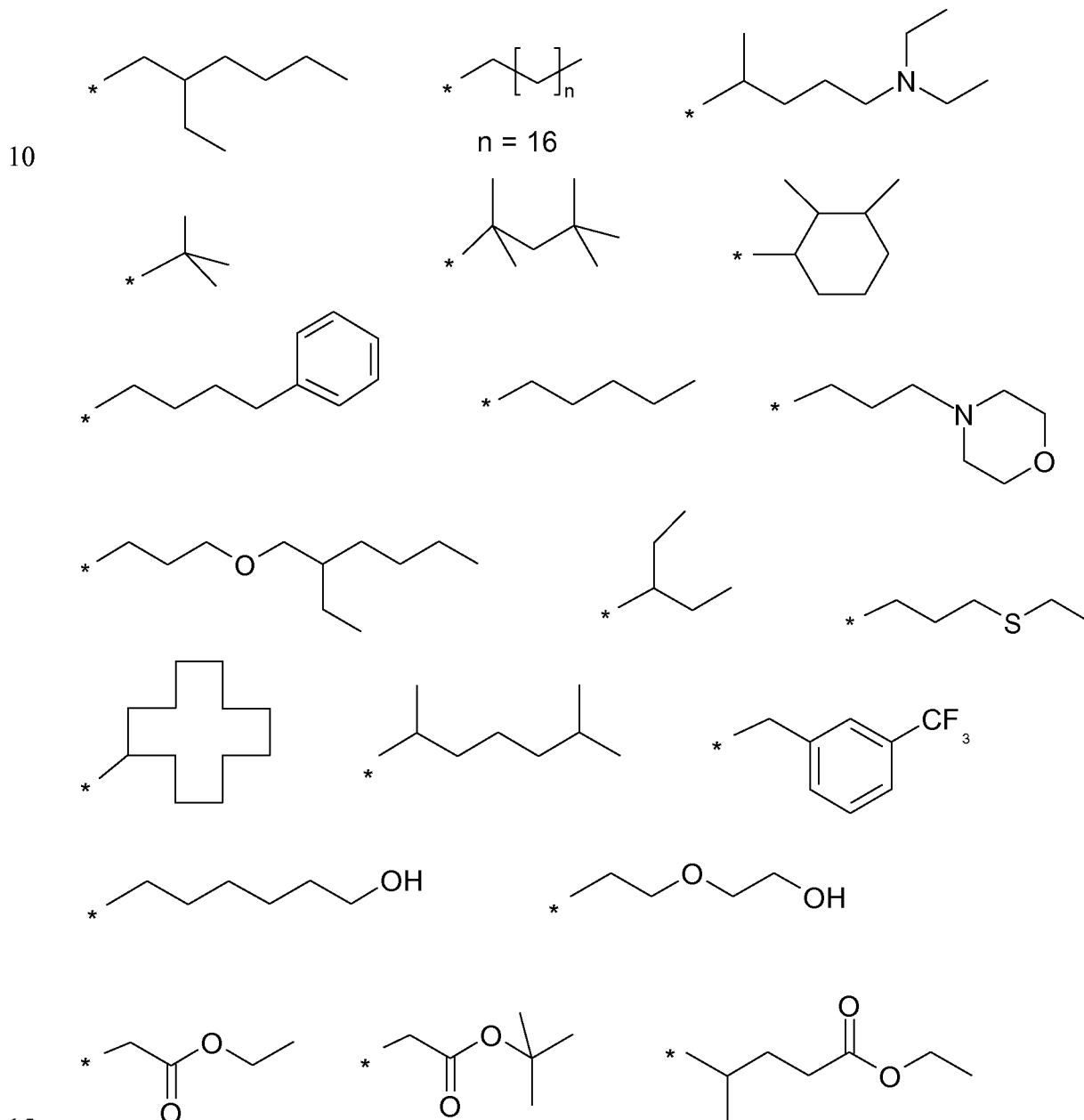
Dans un autre mode de réalisation, l'un des radicaux R ou R' représente un radical alkyle en C₁ à C₃₀, linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, et comprenant éventuellement 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi O, S, F et N.

Ceci s'avère particulièrement avantageux pour conférer un caractère universel aux

composés de formule (I), c'est-à-dire leur permettre de texturer à la fois des milieux carbonés polaires ou apolaires, des milieux siliconés linéaires ou cycliques, des huiles mixtes c'est-à-dire carbonées partiellement siliconées, ainsi que leurs mélanges.

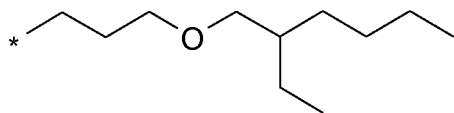
- 5 La chaîne carbonée peut être interrompue par le/les hétéroatomes et/ou peut comprendre un substituant comprenant ledit/lesdits hétéroatomes, notamment sous forme de groupement carbonyle (-CO-), d'un ou plusieurs radicaux hydroxy (-OH), et/ou d'un radical ester -COOR" avec R" = radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant 1 à 8 atomes de carbone.

Ainsi, ledit radical R ou R' peut être un groupement choisi parmi :



avec * ayant la définition donnée ci-dessus.

- 20 Dans un mode de réalisation préféré, R ou R' représente un radical alkyle ramifié, notamment monoramifié, de préférence non cyclique, saturé ou insaturé, comprenant 3 à 16 atomes de carbone, notamment 4 à 12, voire 4 à 8 atomes de carbone, et comprenant éventuellement 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi O, S, F et/ou N, de préférence O et/ou N. En particulier, R ou R' peuvent être des radicaux tertio-butyle ou 2-éthylhexyle ou de formule :

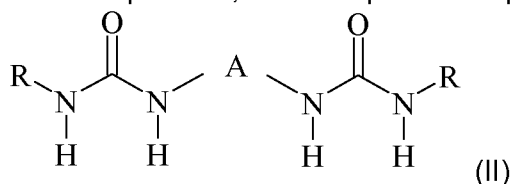


Lorsque le composé de formule (I) comprend un radical R qui est un radical alkyle, et donc un radical R' qui est de formule (III), le rapport entre n_R et $n_{R'}$ est de préférence compris entre 5/95 et 95/5, par exemple entre 10/90 et 90/10, en particulier entre 40/60 et 85/15, notamment entre 50/50 et 80/20, voire entre 60/40 et 75/25; avec n_R étant le nombre de moles d'amine NH_2-R et $n_{R'}$ étant le nombre de moles d'amine NH_2-R' utilisées pour préparer le composé de formule (I).

Les composés selon l'invention peuvent se présenter sous forme de sels et/ou d'isomères de composés de formule (I).

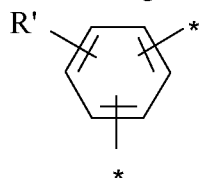
D'une manière générale, les composés de formule générale (I) selon l'invention peuvent être préparés comme décrit dans la demande FR2910809.

Les composés de type bis-urée siliconés décrits précédemment peuvent être en mélange avec d'autres composés bis-urées non siliconés. Les composés de bis-urée non siliconés peuvent, selon un premier aspect, répondre à la formule générale (II) suivante :



dans laquelle :

- A est un groupement de formule :

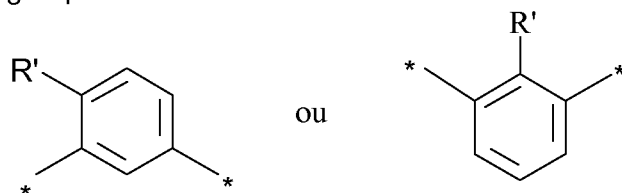


avec R' étant un radical alkyle C_1 à C_4 linéaire ou ramifié et les * symbolisant les points de rattachement du groupement A à chacun des deux atomes d'azote du reste du composé de formule générale (II), et

- R est un radical alkyle en C_6 à C_{15} , mono-ramifié, non cyclique, saturé ou insaturé et dont la chaîne hydrocarbonée est éventuellement interrompue par 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi O, S et N, ou

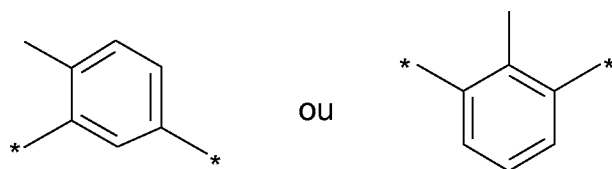
l'un de ses sels ou isomères.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le groupement figuré par A est un groupement de formule :



avec R' et les * étant tels que définis précédemment.

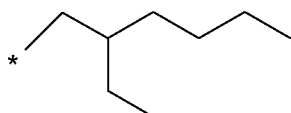
En particulier, R' peut être un groupement méthyle, et le groupement A est alors plus particulièrement un groupement de formule :



avec les * étant tel que défini précédemment.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, R peut être choisi parmi les radicaux mono-ramifiés de formule générale C_nH_{2n+1} , n étant un entier variant de 6 à 15, en particulier de 7 à 9 voire égal à 8.

Ainsi, les deux groupements R du composé de formule (II) peuvent figurer respectivement un groupement :



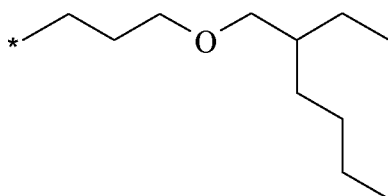
avec * symbolisant le point de rattachement de chacun des groupements R à chacun des atomes d'azote du reste du composé de formule générale (II).

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, R peut être choisi parmi les radicaux mono-ramifiés de formule générale $C_{m-p}H_{2m+1-2p}X_p$, p étant égal à 1, 2 ou 3, de préférence égal à 1, m étant un entier variant de 6 à 15, de préférence de 10 à 14, en particulier de 10 à 12, voire égal à 11 et X représentant les atomes de soufre et/ou d'oxygène, en particulier les atomes d'oxygène.

Plus particulièrement, R peut être un radical de formule $C_{m'}H_{2m'}X-(C_{p'}H_{2p'}X')_r-C_{x'}H_{2x'+1}$, dans laquelle X et X' sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'oxygène ou de soufre, de préférence d'oxygène, r vaut 0 ou 1, m', p' et x sont des entiers tels que leur somme varie de 6 à 15, en particulier de 10 à 12, voire est égale à 11 et étant entendu qu'au moins une des chaînes carbonées $C_{m'}H_{2m'}$, $C_{p'}H_{2p'}$, ou $C_{x'}H_{2x'+1}$ est ramifiée.

De préférence c'est la chaîne $C_{x'}H_{2x'+1}$ qui est ramifiée, de préférence r égal 0, de préférence m' est un entier variant de 1 à 10, notamment de 2 à 6, en particulier égal à 3, et/ou de préférence x est un entier variant de 4 à 16, notamment de 6 à 12, en particulier égal à 8.

Ainsi, les deux groupements R du composé de formule (I) peuvent figurer respectivement un groupement :

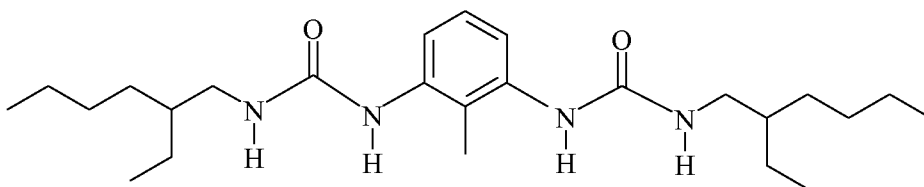
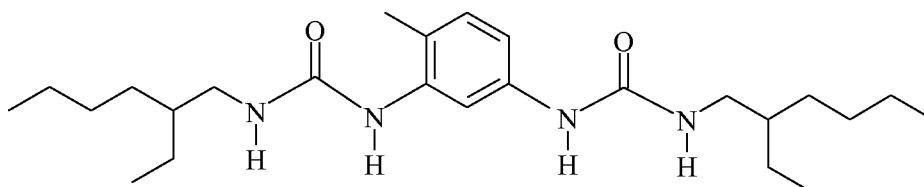
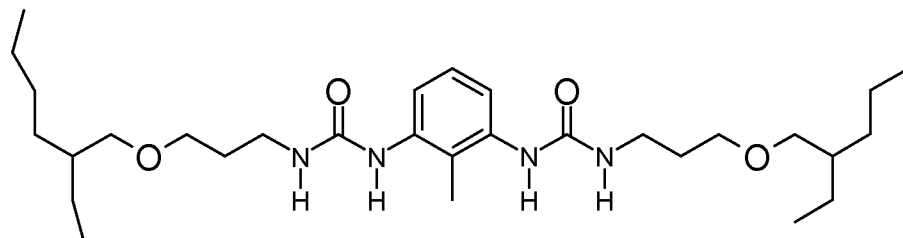
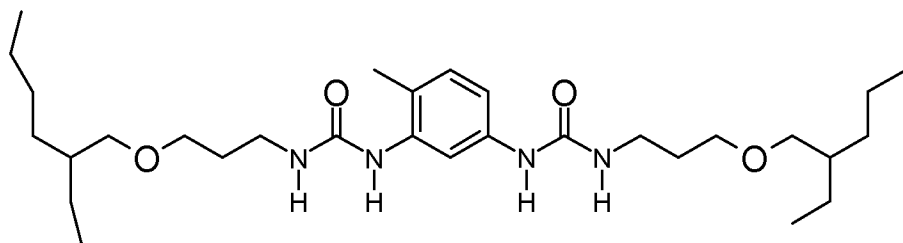


avec * symbolisant le point de rattachement de chacun des groupements R à chacun des atomes d'azote du reste du composé de formule générale (I).

De tels composés peuvent être présents dans les compositions selon l'invention en mélanges avec des isomères, notamment des isomères de position sur le groupement A, notamment dans des proportions 95/5 ou 80/20.

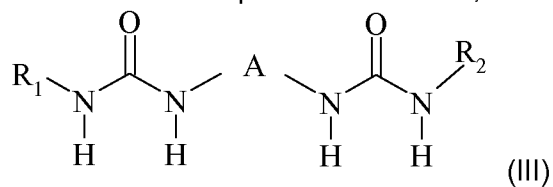
Comme il ressort des exemples ci-après, la présence de l'un ou l'autre de ses radicaux dans la molécule de formule générale (II) s'avère particulièrement avantageuse pour conférer un caractère universel, au sens de l'invention, aux dérivés bis-urée non siliconés correspondants.

A titre représentatif et non limitatif des composés convenant tout particulièrement à l'invention, on peut plus particulièrement citer les composés suivants, utilisés purs ou en mélange :



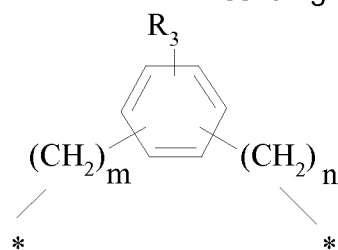
et leurs sels.

- 5 Selon un autre aspect de l'invention, les dérivés bis-urée non siliconés formule (III) suivante :



dans laquelle :

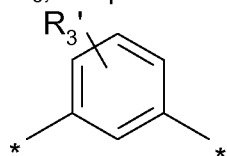
- A est un groupement de formule :



10 avec

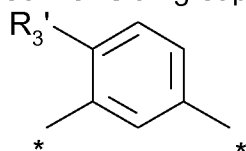
- R_3 étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_4 linéaire ou ramifié,
 - n et m étant, indépendamment l'un de l'autre, égaux à 0 ou 1, et
 - * symbolisant le point de rattachement du groupement A aux deux
- 5 atomes d'azote du reste du composé de formule générale (III),
- R_1 est un radical carboné en C_3 à C_{15} , ramifié, non cyclique, saturé ou insaturé et contenant éventuellement de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi O, S, F et N et/ou un carbonyle, et leurs combinaisons,
 - R_2 est différent de R_1 et est choisi parmi les radicaux alkyles en C_1 - C_{24} , saturé
- 10 ou insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique, contenant éventuellement de 1 à 3 hétéroatomes choisis parmi O, S, F et N, et éventuellement substitué par :
- 1, 2 ou 3 radicaux hydroxy,
 - un radical ester ($-\text{COOR}_4$), avec R_4 étant un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 8, notamment 1 à 6, voire 2 à 4 atomes de carbone ;
 - un radical cyclique saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 12
- 15 atomes de carbone, en particulier un radical phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C_1 - C_4 , trifluorométhyle, ou un dérivé morpholine, et/ou
- un ou plusieurs radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1 - C_4 ,
- 20 ou l'un de ses sels ou isomères.

En particulier n et m sont égaux, et plus particulièrement égaux à zéro et R_3 est un radical R'_3 , tel que défini ci-après. Ainsi, de manière préférée, A représente un groupement

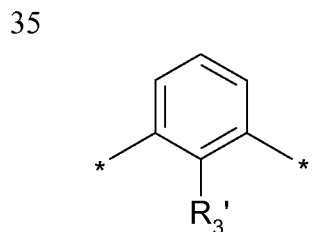


- 25 Avec R'_3 étant un radical alkyle en C_1 à C_4 linéaire ou ramifié et * symbolisant les point de rattachement du groupement A aux deux atomes d'azote du reste du composé de formule générale (III).

- 30 Selon une variante de l'invention, le composé de formule générale (III) comprend à titre de A, au moins un groupement choisi parmi :

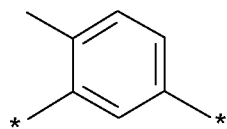


ou

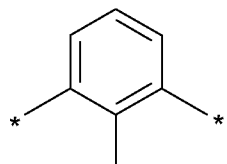


avec R'_3 et * étant tels que défini précédemment.

- 40 En particulier, R'_3 peut être un groupement méthyle, et dans ce cas le groupement A représente un groupement



ou

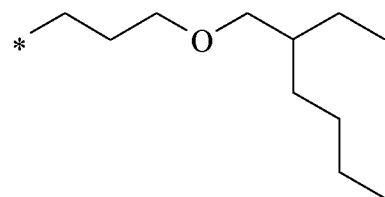
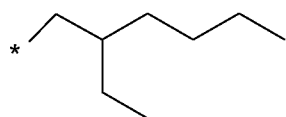


5 * étant tel que défini précédemment.

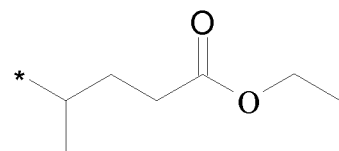
En particulier, les composés sont tels que A est un mélange de 2,4-tolylène et 2,6-tolylène notamment dans des proportions (isomère 2,4)/(isomère 2,6) variant de 95/5 à 80/20.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé de formule générale (III) comprend à titre de R₁, un radical en C₆-C₁₅ ramifié.

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé de formule générale (III) comprend à titre de R₁, un groupement choisi parmi :



15



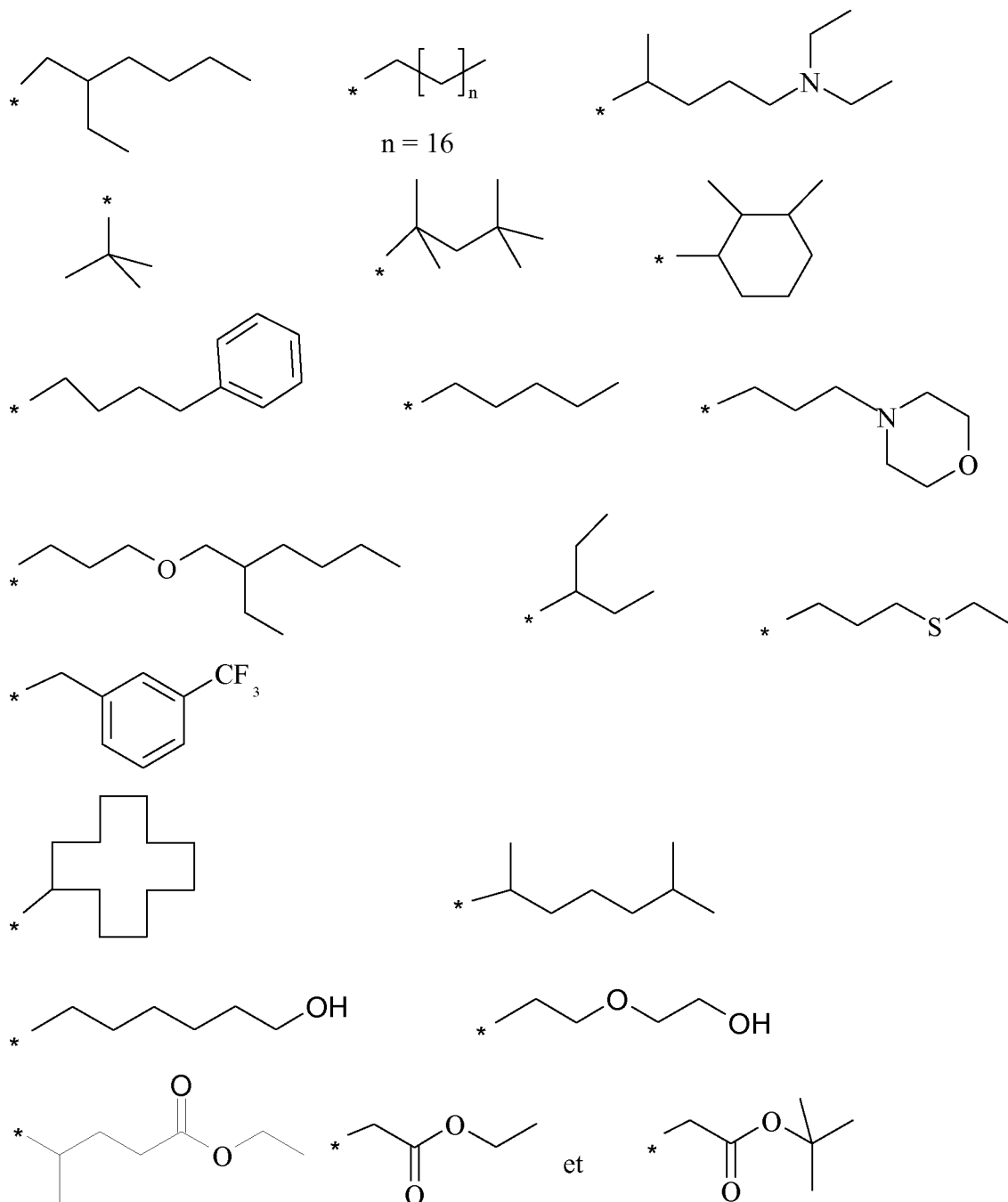
20

avec * symbolisant le point de rattachement du groupement R₁ à l'azote du reste du composé de formule générale (III).

Comme il ressort des exemples ci-après, la présence de l'un et/ou l'autre de ses deux radicaux dans la molécule de formule générale (III) s'avère particulièrement avantageuse pour conférer un caractère universel au sens de l'invention, aux dérivés bis-urée asymétriques correspondants.

25

En ce qui concerne R₂ qui est différent de R₁, il peut être avantageusement choisi parmi les groupements suivants :



avec * symbolisant le point de rattachement du groupement R_2 à l'azote du reste du composé de formule générale (III).

D'une manière générale, les composés décrits peuvent être préparés comme décrit dans la demande FR2910809.

Polymères blocs :

On peut aussi utiliser comme agent rhéologique de phase grasse des polymères blocs greffés ou séquencés.

On peut notamment utiliser des copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire, comme les copolymères greffés de type acrylique/silicone qui peuvent être employés notamment lorsque le milieu non aqueux est siliconé.

On peut aussi utiliser des copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins d'un polyéther. Le bloc

polyorganopolysiloxane peut être notamment un polydiméthylsiloxane ou bien encore un poly alkyl(C_2-C_{18}) méthyl siloxane ; le bloc polyéther peut être un poly alkylène en C_2-C_{18} , en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène. En particulier, on peut utiliser les diméthicones copolyol ou des alkyl (C_2-C_{18}) diméthicones copolyol tels que ceux vendus sous la dénomination "Dow Corning 3225C" par la société Dow Corning, les lauryl méthicones tels que ceux vendus sous la dénomination "Dow Corning Q2-5200 par la société "Dow Corning".

Comme copolymères blocs greffés ou séquencés, on peut citer aussi ceux comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique, à une ou plusieurs liaisons éthyléniques éventuellement conjuguées, comme l'éthylène ou les diènes tels que le butadiène et l'isoprène, et d'au moins un bloc d'un polymère vinylique et mieux styrénique. Lorsque le monomère éthylénique comporte plusieurs liaisons éthyléniques éventuellement conjuguées, les insaturations éthyléniques résiduelles après la polymérisation sont généralement hydrogénées. Ainsi, de façon connue, la polymérisation de l'isoprène conduit, après hydrogénation, à la formation de bloc éthylène-propylène, et la polymérisation de butadiène conduit, après hydrogénation, à la formation de bloc éthylène-butylène. Parmi ces polymères, on peut citer les copolymères séquencés, notamment de type "dibloc" ou "tribloc" du type polystyrène/polyisoprène (SI), polystyrène/polybutadiène (SB) tels que ceux vendus sous le nom de 'LUVITOL HSB' par BASF, du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) (SEP) tels que ceux vendus sous le nom de 'Kraton' par Shell Chemical Co ou encore du type polystyrène/copoly(éthylène-butylène) (SEB). En particulier, on peut utiliser le Kraton G1650 (SEBS), le Kraton G1651 (SEBS), le Kraton G1652 (SEBS), le Kraton G1657X (SEBS), le Kraton G1701X (SEP), le Kraton G1702X (SEP), le Kraton G1726X (SEB), le Kraton D-1101 (SBS), le Kraton D-1102 (SBS), le Kraton D-1107 (SIS). Les polymères sont généralement appelés des copolymères de diènes hydrogénés ou non.

On peut aussi utiliser les Gelled Permethyl 99A-750, 99A-753-59 et 99A-753-58 (mélange de tribloc et de polymère en étoile), Versagel 5960 de chez Penreco (tribloc + polymère en étoile) ; OS129880, OS129881 et OS84383 de chez Lubrizol (copolymère styrène/méthacrylate).

Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique à une ou plusieurs liaisons éthyléniques et d'au moins un bloc d'un polymère acrylique, on peut citer les copolymères bi- ou triséquencés poly(méthylacrylate de méthyle)/polyisobutylène ou les copolymères greffés à squelette poly(méthylacrylate de méthyle) et à greffons polyisobutylène.

Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique à une ou plusieurs liaisons éthyléniques et d'au moins un bloc d'un polyéther tel qu'un polyalkylène en C_2-C_{18} (polyéthylène et/ou polyoxypropylène notamment), on peut citer les copolymères bi- ou triséquencés polyoxyéthylène/polybutadiène ou polyoxyéthylène/polyisobutylène.

Elastomères de silicone gélifiants de phase grasse

On entend par « élastomère » un matériau solide souple, déformable ayant des propriétés viscoélastiques et notamment la consistance d'une éponge. Cet élastomère est formé de chaînes polymériques de haut poids moléculaire dont la mobilité est limitée par un réseau uniforme de points de réticulation.

Les organopolysiloxanes élastomères utilisés dans la composition selon l'invention sont de préférence partiellement ou totalement réticulés. Ils se présentent sous forme de particules. En particulier, les particules d'organopolysiloxane élastomère ont une taille allant de 0,1 à 500 μm , de préférence de 3 à 200 μm et mieux de 3 à 50 μm . Ces particules peuvent avoir toute forme et par exemple être sphériques, plates ou amorphes.

Quand ils sont inclus dans une phase huileuse, ces organopolysiloxanes élastomères se transforment, selon le taux de phase huileuse utilisé, en un produit d'aspect spongieux lorsqu'ils sont utilisés en présence de faibles teneurs en phase huileuse, ou en un gel homogène en présence de quantités de phase huileuse plus élevées. La gélification de la phase huileuse par ces élastomères peut être totale ou partielle.

Ainsi les élastomères de l'invention peuvent être véhiculés sous forme de gel anhydre constitué d'un organopolysiloxane élastomère et d'une phase huileuse. La phase huileuse utilisée lors de la fabrication du gel anhydre d'organopolysiloxane élastomère contient une ou plusieurs huiles liquides à températures ambiante (25°C) choisies parmi les huiles hydrocarbonées et/ou les huiles de silicone. Avantagusement, la phase huileuse est une phase liquide siliconée, contenant une ou plusieurs huiles choisies parmi les polydiméthylsiloxanes à chaîne linéaire ou cyclique, liquides à température ambiante comportant éventuellement une chaîne alkyle ou aryle pendante ou en bout de chaîne, la chaîne alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

Selon un mode de mise en œuvre, les organopolysiloxanes élastomères utilisés selon l'invention peuvent être obtenus par réaction d'addition et de réticulation, en présence d'un catalyseur, de préférence un catalyseur du type platine, d'au moins :

- (i) un organopolysiloxane ayant deux groupements vinyliques en position α - ω de la chaîne siliconée par molécule; et
- (ii) un organopolysiloxane ayant au moins deux atomes d'hydrogène liés à un atome de silicium par molécule.

Le premier organopolysiloxane (i) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes ; il s'agit de préférence d'un α - ω -diméthylvinyl polydiméthylsiloxane.

L'organopolysiloxane est de préférence dans un gel obtenu selon les étapes suivantes :

- (a) mélange du premier et second organopolysiloxanes (i) et (ii) ;
- (b) ajout d'une phase huileuse au mélange de l'étape (a) ;
- (c) polymérisation du premier et second organopolysiloxanes (i) et (ii) en phase huileuse en présence d'un catalyseur, de préférence d'un catalyseur de platine.

Selon un mode de mise en œuvre, l'organopolysiloxane réticulé peut être obtenu par une réaction polymérique d'addition d'un organohydrogénopolysiloxane de formule (I) avec un organopolysiloxane de formule (II) et/ou une chaîne hydrocarbonée insaturée de formule (III).

Selon une variante, l'organopolysiloxane réticulé est obtenu par une réaction polymérique d'un organohydrogénopolysiloxane de formule (I) avec un organopolysiloxane de formule (II).

Organohydrogénopolysiloxane de formule (I)

L'organohydrogénopolysiloxane de formule (I) comprend au moins une unité structurale choisie dans le groupe composé d'une unité SiO_2 , une unité $\text{HSiO}_{1,5}$, une unité $\text{RSiO}_{1,5}$, une unité RHSiO , une unité R_2SiO , une unité $\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$ et une unité $\text{R}_2\text{HSiO}_{0,5}$, le groupe R étant dans ces unités une chaîne hydrocarbonée monovalente comportant de 1 à 16 atomes de carbone pouvant être substitué ou non mais étant distinct d'un groupe aliphatique insaturé, et possédant en moyenne au moins 1,5 atomes d'hydrogène liés à un atome de silicium.

Le groupe R dans l'organohydrogénopolysiloxane de formule (I) peut être un groupe alkyle comportant de 1 à 16, de préférence de 10 à 16 atomes de carbone. Ce groupe R peut par exemple être un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe lauryle, un groupe myristyle et un groupe palmityle.

Le groupe R dans l'organohydrogénopolysiloxane de formule (I) peut également être un groupe aryle tel qu'un groupe phényle ou tolyle.

Le groupe R toujours dans l'organohydrogénopolysiloxane de formule (I) peut également être une chaîne hydrocarbonée monovalente comprenant un groupe cycloalkyle tel que le

cyclohexyle ou bien une chaîne hydrocarbonée substituée par un, deux ou plusieurs groupes choisis parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor et un groupe cyano, par exemple un groupe α -trifluoropropyle ou chlorométhyle.

En particulier, on préfère que le groupe R représente au moins 30 % molaire de groupe méthyle et de 5 à 50 % molaire, de préférence de 10 à 40 % molaire en chaîne hydrocarbonée comportant de 10 à 16 atomes de carbone.

La chaîne hydrocarbonée peut alors avantageusement comporter au moins un groupe lauryle, voire la majorité des groupes R peuvent être des groupes lauryle.

L'organohydrogénopolysiloxane de formule (I) peut être linéaire, branché ou cyclique.

L'organohydrogénopolysiloxane de formule (I) contient de préférence de 2 à 50 et de façon encore plus préférée de 2 à 10 atomes d'hydrogène liés à un atome de silicium (Si-H). La teneur en atome d'hydrogène liés à un atome de silicium dans ce composé de formule (I) varie classiquement de 0,5 à 50 % molaire, et de façon encore plus préférée de 1 à 20 % molaire par rapport à la somme totale des atomes d'hydrogène et de tous les groupes organiques liés à un atome de silicium.

Organopolysiloxane de formule (II)

L'organopolysiloxane de formule (II) comprend au moins une unité structurale choisie dans le groupe composé d'une unité SiO_2 , d'une unité $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1,5}$, une unité $\text{RSiO}_{1,5}$, une unité $\text{R}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$, une unité R_2SiO , une unité $\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$ et une unité $\text{R}_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0,5}$, le groupe R étant tel que défini dans la formule (I) et possédant en moyenne au moins 1,5 groupes vinyliques liés à un atome de silicium.

Ce composé contient de préférence de 2 à 50 groupes vinyliques liés à un atome de silicium. Le nombre moyen de groupes vinyliques liés à un atome de silicium varie de préférence de 2 à 10, et de façon encore plus préférée de 2 à 5.

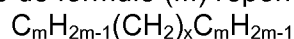
De préférence, au moins 30 % molaire des groupes R sont des groupes méthyle et 5 à 50 % molaire, de préférence 10 à 40 % molaire des groupes R sont une chaîne hydrocarbonée comportant de 10 à 16 atomes de carbone.

L'organopolysiloxane de formule (II) peut être linéaire, branché ou cyclique.

La teneur en groupe vinylique dans le composé de formule (II) varie de préférence entre 0,5 et 50 % molaire, de façon encore plus préférée de 1 à 20 % molaire par rapport à tous les groupes organiques liés à un atome de silicium.

Chaîne hydrocarbonée insaturée de formule (III) optionnelle

La chaîne hydrocarbonée insaturée de formule (III) répond à la formule suivante :



dans laquelle

m est un entier variant de 2 à 6 et

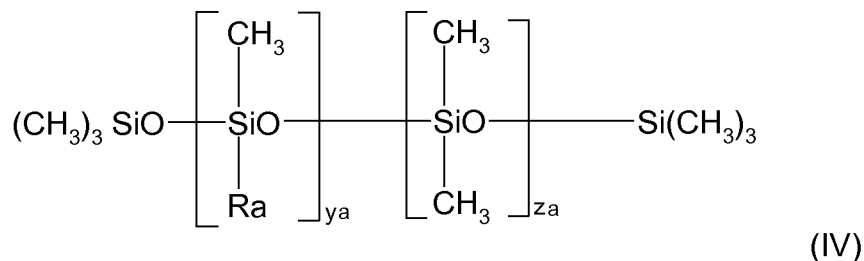
x est un entier au moins égal à 1.

x est de préférence un entier variant de 1 à 20.

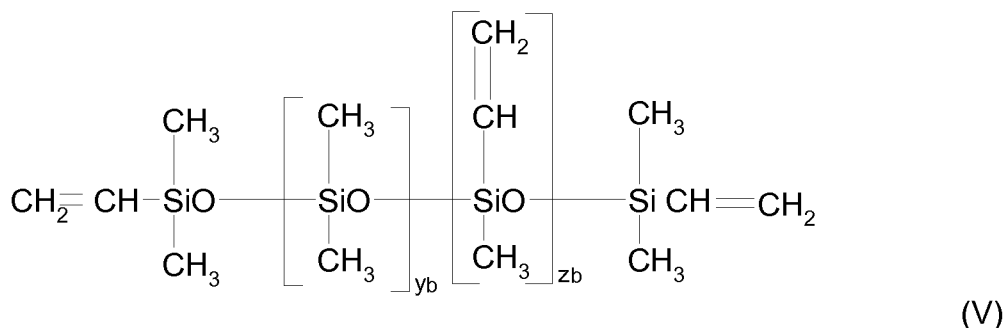
A titre d'exemple de ce composé de formule (III), on peut citer le pentadiène, l'héxadiène, l'heptadiène, l'octadiène, le pentadécadiène, l'héptadécadiène et le pentatriacontadiène.

Les réactions polymériques d'addition sont décrites en détail dans le document US 2004/0234477.

Parmi les organopolysiloxanes réticulés, on préfère les polyalkyl diméthylsiloxanes réticulés. Par polyalkyl diméthylsiloxane, on entend un organopolysiloxane linéaire de formule (IV)



comportant des greffons liés de façons monovalente ou divalente de formule (V)



dans lesquelles :

Ra est un groupe alkyle comportant de 10 à 16 atomes de carbone, et peut être de façon préférée un groupe lauryl,

10 ya est un entier compris de 1 à 100;

za est un entier compris de 1 à 100,

yb est un entier compris de 1 à 100,

zb est un entier compris de 1 à 100.

15 Par "lié de façon divalente", on entend lié à deux organopolysiloxane de formule (IV) distincts. Il s'agit autrement dit d'un pont entre deux chaînes linéaires telles que définies par la formule (IV).

20 Comme élastomères non-émulsionnants utilisables selon l'invention, on utilise de préférence les copolymères diméthicone/vinyldiméthicone (nom INCI : Diméthicone/Vinyldiméthicone crosspolymer), et les copolymères vinyldiméthicone/alkyl diméthicone, comme les copolymères vinyldiméthicone/lauryl diméthicone (nom INCI : Vinyl Diméthicone/ Lauryl Diméthicone Crosspolymer).

25 Comme élastomères non-émulsionnants utilisables selon l'invention, on peut citer :
- ceux de nom INCI Diméthicone/Vinyldiméthicone Crosspolymer (and) C12-14 Pareth-12 : comme ceux vendus sous le nom "DC 9509" par la société Dow Corning,

30 - ceux de nom INCI Diméthicone/Vinyldiméthicone Crosspolymer : comme ceux vendus sous le nom "DC9505", ou "DC 9506" par la société Dow Corning, ceux de nom INCI Cyclométhicone (and) Diméthicone/Vinyldiméthicone Crosspolymer : comme ceux vendus sous KSG-15® par Shin-Etsu, Methyl Triméthicone (and) Diméthicone/Vinyldiméthicone Crosspolymer : comme ceux vendus par Shin-Etsu sous KSG-1610®,

35 - ceux de nom INCI Diméthicone (and) Diméthicone/Vinyldiméthicone Crosspolymer : comme ceux vendus sous KSG-16® par Shin-Etsu, Isododecane (and) Diméthicone/Vinyldiméthicone Crosspolymer : comme ceux vendus sous USG-106® par Shin-Etsu,

– ceux de nom INCI : Vinyl Dimethicone/ Lauryl Dimethicone Crosspolymer : KSG-41® (dans une huile minérale), KSG-42® (dans l'isododecane), KSG-43® (dans la triéthylhexanoïne) et KSG-44® (dans le squalane), vendus par Shin-Etsu.

Comme élastomère non émulsionnant, on peut aussi citer des élastomères de silicone non émulsionnants sphériques sous forme de poudre d'organopolysiloxane réticulé élastomère enrobée de résine de silicone, notamment de résine silsesquioxane, comme décrit par exemple dans le brevet US5538793. De tels élastomères sont vendus sous les dénominations "KSP-100", "KSP-101", "KSP-102", "KSP-103", "KSP-104", "KSP-105" par la société Shin Etsu.

D'autres organopolysiloxanes réticulés élastomères sous forme de poudres sphériques peuvent être des poudres de silicone hybride fonctionnalisé par des groupes fluoroalkyle, notamment vendues sous la dénomination "KSP-200" par la société Shin Etsu ; des poudres de silicones hybrides fonctionnalisées par des groupes phényle, notamment vendues sous la dénomination "KSP-300" par la société Shin Etsu.

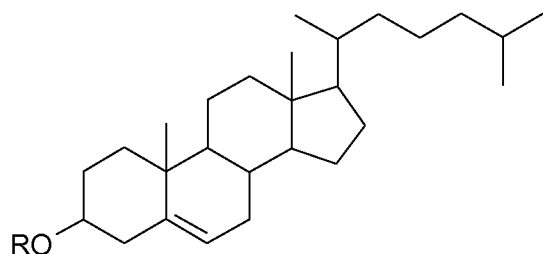
On peut également utiliser dans les compositions selon l'invention des élastomères de silicones avec groupement MQ, tels que ceux vendus par la Société Wacker sous les dénominations Belsil RG100, Belsil RPG33 et préférentiellement RG80. Ces élastomères particuliers, lorsqu'ils sont en association avec les résines selon l'invention, peuvent permettre d'améliorer les propriétés de non transfert des compositions les comprenant.

Agents cristaux liquides cholestériques :

On entend par agents cristaux liquides des composés générant un état mésomorphe, c'est-à-dire un état pour lequel la fusion des cristaux permet d'obtenir des liquides possédant des propriétés optiques comparables à celles de certains cristaux. Ces composés sont plus précisément définis dans le chapitre Liquid crystals dans l'encyclopédie Ullmann.

Ces agents cristaux liquides sont en particulier décrits dans les brevets ou demandes de brevet EP 545 409, WO 94109086, EP 709 445, GB 2 282 145, GB 2 276 883, WO 95132247, WO 95132248, EP 686 674, EP 711 780.

Ces agents cristaux liquides peuvent réagir en réponse aux vibrations par un changement de viscosité et/ou par un changement de couleur. Plus particulièrement, les composés générant un état mésomorphe sont des composés à fonction cholestérique, dont la structure est la suivante :



R est un groupement alkyl, alkylcarbonyl comprenant de 1 à 30 atomes de carbone substitué ou non par des groupements cycliques, aromatiques, halogènes, ramifié ou non.

A titre non limitatif, on peut citer comme agent cristaux liquides répondant à cette définition : le cholesteryl erucyl carbonate, le cholesteryl methyl carbonate, le cholesteryl oleyl carbonate, le cholesteryl para-nonyl phenyl carbonate, le cholesteryl phenyl carbonate, le cholesteryl acetate, le cholesteryl benzoate, le cholesteryl butyrate, le cholesteryl isobutyrate, le cholesteryl chloride, le cholesteryl chloroacetate, le cholesteryl cinnamate,

le cholestérol crotonate, le cholestérol decanoate, le cholestérol erucate, le cholestérol heptanoate, le cholestérol hexanoate, le cholestérol myristate, le cholestérol nonanoate, le cholestérol octanoate, le cholestérol oleate, le cholestérolpropionate, le cholestérol valérate, le dicholestéryl carbonate.

La composition selon l'invention peut comporter une phase continue aqueuse ou une phase continue huileuse.

Par composition à phase continue aqueuse, on entend que la composition présente une conductivité, mesurée à 25 °C, supérieure ou égale à 23 S/cm (microSiemens/cm), la conductivité étant mesurée par exemple à l'aide d'un conductimètre MPC227 de Mettler Toledo et d'une cellule de mesure de conductivité Inlab730. La cellule de mesure est immergée dans la composition, de façon à éliminer les bulles d'air susceptibles de se former entre les 2 électrodes de la cellule. La lecture de la conductivité est faite dès que la valeur du conductimètre est stabilisée. Une moyenne est réalisée sur au moins 3 mesures successives.

Par composition à phase continue huileuse, on entend que la composition présente une conductivité, mesurée à 25 °C, inférieure à 23 µS/cm (microSiemens/cm), la conductivité étant mesurée par exemple à l'aide d'un conductimètre MPC227 de Mettler Toledo et d'une cellule de mesure de conductivité Inlab730. La cellule de mesure est immergée dans la composition, de façon à éliminer les bulles d'air susceptibles de se former entre les 2 électrodes de la cellule. La lecture de la conductivité est faite dès que la valeur du conductimètre est stabilisée. Une moyenne est réalisée sur au moins 3 mesures successives.

Les compositions peuvent contenir de 1 à 60% d'agent rhéologique de phase grasse. De préférence, la composition contient de 2% à 50% en poids, mieux de 5% à 40% d'agent rhéologique de phase grasse.

Dans le cas où la composition comprend un agent rhéologique de phase grasse, elle comporte une phase continue huileuse.

Cires

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une cire.

Les compositions selon l'invention peuvent ainsi comprendre au moins une cire, et le mélange 1) décrit ci-dessus.

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

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

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

La cire ou le mélange de cires est présente en une teneur au moins égale à 7% en poids. De préférence, elle est présente en une teneur allant de 10 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, mieux de 15 à 35 % et encore mieux de 16 à 30% en poids.

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

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

Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination "HEST 2T-4S" par la société HETERENE, le tétrabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendue sous la dénomination HEST 2T-4B par la société HETERENE.

On peut encore citer les cires fluorées.

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

Selon un mode de réalisation particulier, les compositions conformes à l'invention peuvent comprendre au moins une cire dite cire collante c'est-à-dire possédant un collant supérieur ou égal à 0,7 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa.

L'utilisation d'une cire collante peut notamment permettre l'obtention d'une composition cosmétique qui s'applique facilement sur les cils, ayant une bonne accroche sur les cils et qui conduit à la formation d'un maquillage lisse, homogène et épaississant.

La cire collante utilisée peut posséder notamment un collant allant de 0,7 N.s à 30 N.s, en particulier supérieur ou égal à 1 N.s, notamment allant de 1 N.s à 20 N.s, en particulier supérieur ou égal à 2 N.s, notamment allant de 2 N.s à 10 N.s, et en particulier allant de 2 N.s à 5 N.s.

Le collant de la cire est déterminé par la mesure de l'évolution de la force (force de compression ou force d'étirement) en fonction du temps, à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination "TA-TX2i®" par la société RHEO, équipé d'un mobile en polymère acrylique en forme de cône formant un angle de 45°.

Le protocole de mesure est le suivant :

La cire est fondue à une température égale au point de fusion de la cire + 10 °C. La cire fondue est coulée dans un récipient de 25 mm de diamètre et de 20 mm de profondeur. La cire est recristallisée à température ambiante (25 °C) pendant 24 heures de telle sorte que la surface de la cire soit plane et lisse, puis la cire est conservée pendant au moins 1 heure à 20 °C avant d'effectuer la mesure du collant.

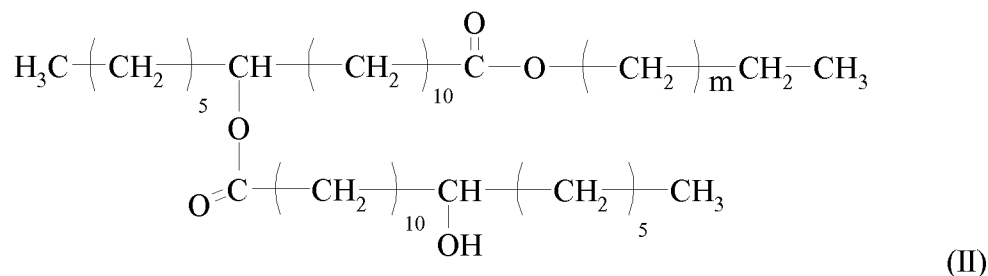
Le mobile du texturomètre est déplacé à la vitesse de 0,5 mm/s, puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 2 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 2 mm, le mobile est maintenu fixe pendant 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,5 mm/s.

Pendant le temps de relaxation, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis, lors du retrait du mobile, la force (force d'étirement) devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. Le collant correspond à l'intégrale de la courbe de la force en fonction du temps pour la partie de la courbe correspondant aux valeurs négatives de la force (force d'étirement). La valeur du collant est exprimée en N.s.

La cire collante pouvant être utilisée a généralement une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa, en particulier allant de 0,01 MPa à 3,5 MPa, notamment allant de 0,05 MPa à 3 MPa, voire encore allant de 0,1 MPa à 2,5 MPa.

La dureté est mesurée selon le protocole décrit précédemment.

Comme cire collante, on peut utiliser un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C20-C40 (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), seul ou en mélange, en particulier un 12-(12'-hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C20-C40, de formule (II) :



dans laquelle m est un entier allant de 18 à 38, ou un mélange de composés de formule (II).

Une telle cire est notamment vendue sous les dénominations "Kester Wax K 82 P®" et "Kester Wax K 80 P®" par la société KOSTER KEUNEN.

- 5 Les cires citées ci-dessus présentent généralement un point de fusion commençante inférieur à 45 °C.

On peut également utiliser la cire microcristalline commercialisée sous la référence SP18 par la société STRAHL and PITSCH qui présente une dureté d'environ 0,46 MPa et une valeur de collant d'environ 1 N.s.

- 10 La ou les cires peu(ven)t être présente(s) sous forme d'une microdispersion aqueuse de cire. On entend par microdispersion aqueuse de cire, une dispersion aqueuse de particules de cire, dans laquelle la taille desdites particules de cire est inférieure ou égale à environ 1 µm.

- 15 Les microdispersions de cire sont des dispersions stables de particules colloïdales de cire, et sont notamment décrites dans "Microemulsions Theory and Practice", L.M. Prince Ed., Academic Press (1977) pages 21-32.

- 20 En particulier, ces microdispersions de cire peuvent être obtenues par fusion de la cire en présence d'un tensioactif, et éventuellement d'une partie de l'eau, puis addition progressive d'eau chaude avec agitation. On observe la formation intermédiaire d'une émulsion du type eau-dans-huile, suivie d'une inversion de phase avec obtention finale d'une microémulsion du type huile-dans-eau. Au refroidissement, on obtient une microdispersion stable de particules colloïdales solides de cire.

- 25 Les microdispersions de cire peuvent également être obtenues par agitation du mélange de cire, de tensioactif et d'eau à l'aide de moyen d'agitation tels que les ultrasons, l'homogénéisateur haute pression, les turbines.

Les particules de la microdispersion de cire ont de préférence des dimensions moyennes inférieures à 1 µm (notamment allant de 0,02 µm à 0,99 µm), de préférence inférieures à 0,5 µm (notamment allant de 0,06 µm à 0,5 µm).

- 30 Ces particules sont constituées essentiellement d'une cire ou d'un mélange de cires. Elles peuvent toutefois comprendre en proportion minoritaire des additifs gras huileux et/ou pâteux, un tensioactif et/ou un additif/actif liposoluble usuel.

Agents gélifiants hydrophiles :

- 35 La composition selon l'invention peut comprendre au moins un agent gélifiant hydrophile, appelé aussi épaississant hydrophile par la suite.

- 40 Ces épaississants peuvent être utilisés seuls ou en association. Ces épaississants peuvent être notamment choisis parmi les gommes et les polymères cellulosiques.

Par épaississant hydrophile, on entend un agent épaississant soluble ou dispersible dans l'eau.

- 45 Comme épaississants hydrophiles, on peut citer en particulier les polymères épaississants hydrosolubles ou hydrodispersibles. Ceux-ci peuvent notamment être choisis parmi :

- la polyvinylpyrrolidone,

- l'alcool polyvinylique,
- les polymères carboxyvinyliques modifiés ou non, tels que les produits commercialisés sous les dénominations Carbopol (nom CTFA : carbomer) par la société Goodrich ;

5 - les homo- ou copolymères d'acides acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et leurs esters et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL F® ou VERSICOL K® ou Salcare SC95 par la société ALLIED COLLOID, UTRAHOLD 8® par la société CIBA-GEIGY, les polyacrylates et polyméthacrylates tels que les produits vendus sous les dénominations de Lubrajel et Norgel par la société GUARDIAN ou sous la

10 dénomination Hispagel par la société HISPANO CHIMICA, les acides polyacryliques de type SYNTHALEN K ;

- les polyacrylamides ;
- les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN® par la société HERCULES, le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination DARVAN N°7® par la société VANDERBILT, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques vendus sous la dénomination HYDAGEN F® par la société HENKEL ;

15 - les polymères et copolymères d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique, éventuellement réticulés et/ou neutralisés, comme le poly(acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique) commercialisé par la société CLARIANT sous la dénomination « Hostacerin AMPS » (nom CTFA : ammonium polyacryldiméthyltauramide) ;

20 - les copolymères anioniques réticulés d'acrylamide et d'AMPS, se présentant sous la forme d'une émulsion E/H, tels ceux commercialisés sous le nom de SEPIGEL 305 (nom C.T.F.A. : Polyacrylamide / C13-14 Isoparaffin / Laureth-7) et sous le nom de

25 SIMULGEL 600 (nom C.T.F.A. : Acrylamide / Sodium acryloyldiméthyltaurate copolymer / Isohexadecane / Polysorbate 80) par la société SEPPIC ;

- les copolymères acide polyacryliques/acrylates d'alkyle de type PEMULEN ;
- les biopolymères polysaccharidiques comme la gomme de xanthane, la

30 gomme de guar, la gomme arabique, la gomme de caroube, la gomme d'acacia, les scléroglycanes, les dérivés de chitine et de chitosane, les carraghénanes, les gellanes, les alginates, les celluloses telles que la cellulose microcristalline, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroéthylcellulose et l'hydroxypropylcellulose ;

- les silices pyrogénées hydrophiles obtenues par hydrolyse à haute

35 température d'un composé volatil du silicium dans une flamme oxydrique, produisant une silice finement divisée. Les silices hydrophiles présentent un nombre important de groupements silanol à leur surface. De telles silices hydrophiles sont par exemple commercialisées sous les dénominations "AEROSIL 130®", "AEROSIL 200®", "AEROSIL 255®", "AEROSIL 300®", "AEROSIL 380®" par la société Degussa, "CAB-O-SIL HS-5®", "CAB-O-SIL EH-5®", "CAB-O-SIL LM-130®", "CAB-O-SIL MS-55®", "CAB-O-SIL M-5®"

40 par la société Cabot. Elles présentent de préférence une taille de particules pouvant être nanométrique à micrométrique, par exemple allant d'environ de 5 à 200 nm;

- les argiles hydrophiles ;
- les polymères associatifs comme le PEG-150/STEARYL ALCOHOL/SMDI COPOLYMER vendu sous le nom Aculyn 46 par Rohm & Haas, ou le STEARETH-100/PEG-136/HDI COPOLYMER vendu sous le nom Rhéolate FX 1100 par Elementis) ;

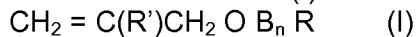
45 - et leurs mélanges.

L'épaississant hydrophile peut être choisi parmi les polymères associatifs. Par "polymère associatif" au sens de la présente invention, on entend tout polymère amphiphile comportant dans sa structure au moins une chaîne grasse et au moins une portion hydrophile. Les

50 polymères associatifs conformes à la présente invention peuvent être anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères.

Parmi les polymères anioniques associatifs, on peut citer ceux comportant au moins un motif hydrophile, et au moins un motif éther d'allyle à chaîne grasse, plus particulièrement parmi ceux dont le motif hydrophile est constitué par un monomère anionique insaturé éthylénique,

plus particulièrement par un acide carboxylique vinylique et tout particulièrement par un acide acrylique, un acide méthacrylique ou leurs mélanges, et dont le motif éther d'allyle à chaîne grasse correspond au monomère de formule (I) suivante :



dans laquelle R' désigne H ou CH₃, B désigne le radical éthylèneoxy, n est nul ou désigne un entier allant de 1 à 100, R désigne un radical hydrocarboné choisi parmi les radicaux alkyl, arylalkyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, comprenant 8 à 30 atomes de carbone, de préférence 10 à 24, et plus particulièrement encore de 12 à 18 atomes de carbone.

Des polymères amphiphiles anioniques de ce type sont décrits et préparés, selon un procédé de polymérisation en émulsion, dans le brevet EP-0 216 479.

Comme polymères anioniques associatifs, on peut citer également les polymères anioniques comportant au moins un motif hydrophile de type acide carboxylique insaturé oléfinique, et au moins un motif hydrophobe exclusivement de type ester d'alkyl (C₁₀-C₃₀) d'acide carboxylique insaturé. On peut citer à titre d'exemple les polymères anioniques décrits et préparés, selon les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

Comme polymères associatifs cationiques, on peut citer les dérivés de cellulose quaternisée et les polyacrylates à groupements latéraux aminés.

Les polymères associatifs non-ioniques peuvent être choisis parmi :

- les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse comme par exemple les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, notamment en C₈-C₂₂, arylalkyle, alkylaryle, telles que le NATROSOL PLUS GRADE 330 CS (alkyles en C₁₆) vendu par la société AQUALON,

- les celluloses modifiées par des groupes polyalkylène glycol éther d'alkyl phénol,
- les guar tels que l'hydroxypropyl guar, modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse telle qu'une chaîne alkyle,

- les copolymères de vinyl pyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne grasse ;
- les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates d'alkyles en C₁-C₆ et de monomères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse,

- les copolymères de méthacrylates ou d'acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne grasse tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol/méthacrylate de lauryle,
- les polyuréthanes associatifs,

- leurs mélanges.

De préférence, le polymère associatif est choisi parmi les polyuréthanes associatifs. Les polyuréthanes associatifs sont des copolymères séquencés non ioniques comportant dans la chaîne, à la fois des séquences hydrophiles de nature le plus souvent polyoxyéthylénée et des séquences hydrophobes qui peuvent être des enchaînements aliphatiques seuls et/ou des enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques.

En particulier, ces polymères comportent au moins deux chaînes lipophiles hydrocarbonées, ayant de C₆ à C₃₀ atomes de carbone, séparées par une séquence hydrophile, les chaînes hydrocarbonées peuvent être des chaînes pendantes ou des chaînes en bout de séquence hydrophile. En particulier, il est possible qu'une ou plusieurs chaînes pendantes soient prévues. En outre, le polymère peut comporter, une chaîne hydrocarbonée à un bout ou aux deux bouts d'une séquence hydrophile. Les polyuréthanes associatifs peuvent être séquencés sous forme de tribloc ou multibloc. Les séquences hydrophobes peuvent donc être à chaque extrémité de la chaîne (par exemple : copolymère tribloc à séquence centrale hydrophile) ou réparties à la fois aux extrémités et dans la chaîne (copolymère multiséquéncé par exemple). Ces polymères peuvent être également en greffons ou en étoile. De préférence, les polyuréthanes associatifs sont des copolymères triblocs dont la séquence hydrophile est une chaîne polyoxyéthylénée comportant de 50 à 1 000 groupements oxyéthylénés. En général les polyuréthanes associatifs comportent une liaison uréthane entre les séquences hydrophiles, d'où l'origine du nom.

A titre d'exemple, des polymères associatifs utilisables dans l'invention, on peut citer le polymère C_{16} -OE₁₂₀- C_{16} de la société SERVO DELDEN (sous le nom SER AD FX1100, molécule à fonction uréthane et poids moléculaire moyen en poids de 1300), OE étant un motif oxyéthyléné. Comme polymère associatif, on peut aussi utiliser aussi le Rhéolate 205 à fonction urée vendu par la société RHEOX ou encore le Rhéolate 208 ou 204 ou encore le Rhéolate FX 1100 par Elementis. Ces polyuréthannes associatifs sont vendus sous forme pure. Le produit DW 1206B de chez RHOM & HAAS à chaîne alkyle en C_{20} et à liaison uréthane, vendu à 20 % en matière sèche dans l'eau, peut aussi être utilisé.

On peut aussi utiliser des solutions ou dispersions de ces polymères notamment dans l'eau ou en milieu hydroalcoolique. A titre d'exemple, de tels polymères on peut citer, le SER AD FX1010, le SER AD FX1035 et le SER AD 1070 de la société SERVO DELDEN, le Rhéolate 255, le Rhéolate 278 et le Rhéolate 244 vendus par la société RHEOX. On peut aussi utiliser le produit Aculyn 46, DW 1206F et le DW 1206J, ainsi que l'Acrysol RM 184 ou l'Acrysol 44 de la société ROHM & HAAS, ou bien encore le Borchigel LW 44 de la société BORCHERS.

Charges :

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une charge.

La (ou les) charge(s) peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids.

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

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique (par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), les poudres de polyméthyl méthacrylate, les poudres de polymères acryliques, de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), les poudres de lauroyl-lysine, les poudres d'amidon, les poudres de cellulose, le nitrure de bore, les microsphères creuses en polymères organiques, notamment les microsphères creuses polymériques de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, l'argile, le quartz, la poudre de diamant naturel, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

Les inventeurs ont montré un effet synergique de l'association des résines selon l'invention avec au moins une charge permettait d'améliorer la matité et la tenue dans le temps de la matité des compositions de soin ou de maquillage de la peau par rapport à une composition comprenant la même charge sans les résines selon l'invention.

Selon un mode particulier, l'association des résines selon l'invention avec au moins une charge de nature minérale, éventuellement en association avec au moins une charge organique, permet d'obtenir un produit dont le fini est doux et dont les propriétés cosmétiques sont stables dans le temps, en particulier tout au long de la journée. Le produit est également glissant sur la peau, lors de l'application, sans sensation de frottement, et confère un toucher doux sur ladite peau.

Par charges minérales, on peut notamment citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, le nitrure de bore, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), ou les microcapsules de verre ou de céramique, l'argile, le quartz, la poudre de diamant naturel ou leur mélange.

Comme poudre de silice, on peut citer :

- les microsphères de silice poreuses vendues sous la dénomination SILICA BEADS SB-700 par la société MYOSHI ; "SUNSPHERE® H51", "SUNSPHERE® H33" par la société ASahi GLASS ;

- les microsphères de silice amorphe enrobées de polydiméthylsiloxane vendues sous la dénomination "SA SUNSPHERE® H 33", "SA SUNSPHERE® H53" par la société ASahi GLASS.

De préférence, la charge minérale est la silice, le talc ou leur mélange.

Parmi les charges sphériques, on préfère les silices, comme les microsphères de silice creuses, en particulier les SB700® de Miyoshi Kasei.

Selon un mode préféré, la composition selon l'invention comprend en outre au moins une autre charge. Ladite au moins une autre charge peut être minérale ou organique. Il peut ainsi s'agir d'un mélange de charges minérales et organiques.

Selon une alternative, la composition selon l'invention peut contenir une charge minérale et une autre charge minérale, lesdites charges minérales étant telles que définies ci-dessus, et éventuellement au moins une charge organique, telle que définie ci-dessous.

Selon une autre alternative, la composition selon l'invention peut contenir une charge minérale et une charge organique.

Par charges organiques, on peut notamment citer les poudres de polyamide (Nylon® ou Orgasol® de chez Arkema), les poudres de polymères acryliques, notamment les poudres de polyméthyl méthacrylate, de poly méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, de polyméthacrylate d'allyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, de copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle, les poudres de cellulose, de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de polyorganosiloxanes élastomères, notamment obtenues par polymérisation d'organopolysiloxane ayant au moins deux atomes d'hydrogène liés chacun à un atome de silicium et d'un organopolysiloxane comprenant au moins deux groupes à insaturation éthylénique (notamment deux groupes vinyliques) en présence de catalyseur platine, ou encore les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

Comme poudre de polymères acryliques, on peut citer :

- les poudres de polyméthacrylate de méthyle vendues sous la dénomination COVABEAD® LH85 par la société WACKHERR ;

- les poudres de poly méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylène glycol vendues sous la dénomination DOW CORNING 5640 MICROSPONGE® SKIN OIL ADSORBER par la société DOW CORNING ; GANZPEARL® GMP-0820 par la société GANZ CHEMICAL ;

- les poudres de polyméthacrylate d'allyle/diméthacrylate d'éthylène glycol vendues sous la dénomination POLY-PORE® L200, POLY-PORE® E200 par la société AMCOL ;

- les poudres de copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle vendues sous la dénomination POLYTRAP[®] 6603 de la société DOW CORNING.

Comme poudre de silicone élastomère, on peut citer les poudres vendues sous les dénominations "Trefil[®] Powder E-505C", "Trefil[®] Powder E-506C" par la société DOW CORNING.

De préférence, la charge organique correspond aux poudres de polyamide.

Dans le cas où la composition selon l'invention comprend des charges minérales et d'autres charges de type organiques, elles pourront être avantageusement dans ladite composition dans un rapport charges minérales/ charges organiques supérieur ou égal à 1.

Pour améliorer encore la matité et la tenue dans le temps de la matité obtenue avec les compositions comprenant l'association d'une résine selon l'invention avec une charge, la charge peut être choisie parmi les charges dites « absorbant le sébum ». La charge absorbant le sébum peut être une poudre minérale ou une poudre organique ; elle peut être choisie parmi la silice, les poudres de polyamides (nylon[®]), les poudres de polymères acryliques, notamment de polyméthacrylate de méthyle, de poly méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, de polyméthacrylate d'allyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, de copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle ; microsphères creuses polymériques de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile, les poudres de silicone élastomère, notamment obtenues par polymérisation d'organopolysiloxane ayant au moins deux atomes d'hydrogène liés chacun à un atome de silicium et d'un organopolysiloxane comprenant au moins deux groupes à insaturation éthylénique (notamment deux groupes vinyliques) en présence de catalyseur platine.

La poudre absorbant le sébum peut être une poudre enrobée avec un agent de traitement hydrophobe.

L'agent de traitement hydrophobe peut être choisi parmi les acides gras comme l'acide stéarique ; les savons métalliques comme le dimyristate d'aluminium, le sel d'aluminium du glutamate de suif hydrogéné ; les acides aminés ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine, le trisostéaryle titanate d'isopropyle, et leurs mélanges.

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

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

Comme poudre de silice, on peut citer :

- les microsphères de silice poreuses vendues sous la dénomination SILICA BEADS SB-700 par la société MYOSHI ; "SUNSPHERE[®] H51", "SUNSPHERE[®] H33" par la société ASAHI GLASS ;

- les microsphères de silice amorphe enrobées de polydiméthylsiloxane vendues sous la dénomination "SA SUNSPHERE[®] H 33", "SA SUNSPHERE[®] H53" par la société ASAHI GLASS.

Comme poudre de polymères acryliques, on peut citer :

- les poudres de polyméthacrylate de méthyle vendues sous la dénomination COVABEAD[®] LH85 par la société WACKHERR ;
- les poudres de poly méthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylène glycol vendues sous la dénomination DOW CORNING 5640 MICROSPONGE[®] SKIN OIL ADSORBER par la société DOW CORNING ; GANZPEARL[®] GMP-0820 par la société GANZ CHEMICAL ;
- les poudres de polyméthacrylate d'allyle/diméthacrylate d'éthylène glycol vendues sous la dénomination POLY-PORE[®] L200, POLY-PORE[®] E200 par la société AMCOL ;
- les poudres de copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle vendues sous la dénomination POLYTRAP[®] 6603 de la société DOW CORNING.

Comme microsphères creuses polymériques de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile, on peut citer celles vendues sous la dénomination Expancel[®] par la société Nobel Industrie.

Comme poudre de silicone élastomère, on peut citer les poudres vendues sous les dénominations "Trefil[®] Powder E-505C", "Trefil[®] Powder E-506C" par la société DOW CORNING.

Les particules solides telles que les matières colorantes pulvérulentes (pigments et nacres) et les charges peuvent être traitées en surface totalement ou partiellement avec un composé de nature siliconée, un composé de nature fluorée, un composé de nature fluoro-siliconée, un acide gras ou acide aminé ou un de leurs mélanges.

Selon un mode préféré de réalisation, les compositions de maquillage ou de soin de la peau et notamment les fonds de teint peuvent comprendre des particules solides traitées en surface totalement ou partiellement avec un composé de nature fluorée, notamment pour améliorer la tenue de la couleur et de la matité.

L'agent de traitement hydrophobe peut être choisi parmi les silicones comme les méthicones, les diméthicones, les perfluoroalkylsilanes, les perfluoroalkyl silazanes, le triéthoxy caprylsilane, le triéthoxysilyléthyl polydiméthylsiloxyléthyl hexyl diméthicone ; les acides gras comme l'acide stéarique ; les savons métalliques comme le dimyrystate d'aluminium, le sel d'aluminium du glutamate de suif hydrogéné ; les perfluoroalkyl phosphates, les polyoxydes d'hexafluoropropylène, les polyorganosiloxanes comprenant des groupes perfluoroalkyles perfluoropolyéthers, les polymères acryliques greffés silicone (notamment décrits dans la demande JP-A-05-339125 dont le contenu est incorporé à titre de référence) ; les acides aminés ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine, le trisostéaryle titanate d'isopropyle, le sébaçate d'isostéaryle, et leurs mélanges.

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

Les agents de surface fluorés peuvent être choisis parmi les phosphates de perfluoroalkyle, les perfluoropolyéthers, les polytétrafluoropolyéthylène (PTFE) et les perfluoroalcanes.

Les perfluoropolyéthers sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-486135, et vendus sous les dénominations commerciales FOMBLIN par la société MONTEFLUOS.

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

Parmi les perfluoroalcanes linéaires, on peut citer les perfluorocycloalcanes, les perfluoro(alkylcycloalcanes), les perfluoropolycycloalcanes, les hydrocarbures perfluorés aromatiques (les perfluoroarènes) et les composés organo perfluorés hydrocarbonés comportant au moins un hétéroatome.

Parmi les perfluoroalcanes, on peut citer la série des alcanes linéaires tels que le perfluorooctane, le perfluorononane ou le perfluorodécane.

Parmi les perfluorocycloalcanes et les perfluoro(alkylcycloalcanes), on peut citer la perfluorodécaline vendue sous la dénomination de "FLUTEC PP5 GMP" par la Société RHODIA, la perfluoro(méthyl-décane), les perfluoro(C3-C5 alkyl-cyclohexanes) tels que le perfluoro(butylcyclohexane).

Parmi les perfluoropolycycloalcanes on peut citer les dérivés de bicyclo [3.3.1] nonane tel que le perfluorotriméthylbicyclo [3.3.1] nonane, les dérivés de l'adamantane tels que le perfluorodiméthyladamantane et les dérivés perfluorés de phénanthrène hydrogéné tel que le tétracosafuoro-tétradécahydrophénanthrène.

Parmi les perfluoroarènes, on peut citer les dérivés perfluorés du naphthalène comme le perfluoronaphthalène et le perfluorométhyl-1-naphthalène.

A titre d'exemple de références commerciales de pigments et de charges traités avec un composé fluoré, on peut citer :

-L'oxyde de fer jaune/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 Yellow 601 par la société Daito Kasei,

-L'oxyde de fer rouge/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 Red R 516L par la société Daito Kasei,

-L'oxyde de fer noir/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 Black BL 100 par la société Daito Kasei,

-Le dioxyde de titane/phosphate de perfluoroalkyle vendu sous la référence PF 5 TiO₂ CR 50 par la société Daito Kasei,

-L'oxyde de fer jaune/perfluoropolyméthylisopropylether vendu sous la référence Iron oxyde yellow BF-25-3 par la société Toshiki,

-Le DC Red 7/perfluoropolyméthylisopropylether vendu sous la référence D&C Red 7 FHC par la société Cardre Inc.,

-Le DC Red 6/PTFE vendu sous la référence T 9506 par la société Warner – Jenkinson,

- Le nitrure de bore/perfluoroperhydrophénanthrène vendu sous la référence Boron nitride TBN12 par la Société Saint Gobain Advanced Ceramics.

Polymères filmogènes

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un polymère filmogène.

Les compositions selon l'invention peuvent ainsi comprendre au moins un polymère filmogène, et le mélange 1) décrit ci-dessus.

Dans la présente invention, on entend par « polymère filmogène », un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film macroscopiquement continu et adhérent sur les matières kératiniques, et de préférence un film cohésif, et mieux encore un film dont la cohésion et les propriétés mécaniques sont telles que ledit film peut être isolable et manipulable isolément, par exemple lorsque ledit film est réalisé par coulage sur une surface antiadhérente comme une surface téflonnée ou siliconnée.

Le ou les polymères filmogènes utilisés, en association avec les mélanges de résines MQ et T propyle, peuvent être véhiculés dans la phase huileuse (polymères liposolubles ou lipo-dispersibles) ou véhiculés dans une phase aqueuse (polymères hydrosolubles ou latex).

- 5 La composition peut comporter une phase aqueuse et le polymère filmogène peut être présent dans cette phase aqueuse. Dans ce cas celui-ci sera de préférence un polymère en dispersion aqueuse (latex) ou hydrosoluble.

10 Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Comme exemples de polymères filmogènes hydrosolubles, on peut citer :

- les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;
- 15 - les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;
- les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;
- 20 - les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ; les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;
- 25 - les polymères de chitine ou de chitosane anioniques, cationiques, amphotères ou non-ioniques,
- les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;
- les alginates et les carraghénanes ;
- 30 - les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;
- la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals ;
- l'acide désoxyribonucléique ;
- les mucopolysaccharides tels les chondroïtines sulfate,
- 35 - et leurs mélanges.

Le polymère filmogène peut être également présent dans la composition sous la forme de particules en dispersion dans une phase aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

- 40 Comme dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations Neocryl XK-90[®], Neocryl A-1070[®], Neocryl A-1090[®], Neocryl BT-62[®], Neocryl A-1079[®] et Neocryl A-523[®] par la société AVECIA-NEORESINS, Dow Latex 432[®] par la société DOW CHEMICAL, Daitosol 5000 AD[®] ou Daitosol 5000 SJ[®] par la société DAITO KASEY KOGYO; Syntran 5760[®] par la société Interpolymer Allianz Opt[®] par la société Rohm and Haas, les dispersions aqueuses de polymères acryliques ou styrene/acrylique vendues sous le nom de JONCRYL[®] par la société JOHNSON POLYMER ou encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations Neorez R-981[®] et Neorez R-974[®] par la société AVECIA-NEORESINS, les Avalure UR-405[®], Avalure UR-410[®], Avalure UR-425[®], Avalure UR-450[®], Sancure 875[®], Avalure UR-445[®] et Sancure 2060[®] par la société NOVEON, Impranil 85[®] par la société BAYER, Aquamere H-1511[®] par la société HYDROMER ; les sulfopolyesters vendus sous le nom de marque Eastman AQ[®] par la société EASTMAN CHEMICAL PRODUCTS, les dispersions vinyliques comme le Mexomère PAM[®] de la société CHIMEX, les dispersions aqueuses de polyvinyl acétate comme le "Vinybran[®]" de la société Nisshin

Chemical ou celles commercialisées par la société UNION CARBIDE, les dispersions aqueuses de terpolymère vinyl pyrrolidone, diméthylaminopropyl méthacrylamide et chlorure de lauryldiméthylpropylméthacrylamidoammonium telles que le Styleze W-d'ISP, les dispersions aqueuses de polymères hybrides polyuréthane/polyacryliques telles que celles commercialisées sous les références "Hybridur[®]" par la société AIR PRODUCTS ou "Duomer[®]" de NATIONAL STARCH, les dispersions type core/shell : par exemple celles commercialisées par la société ATOFINA sous la référence Kynar (core : fluoré- shell : acrylique) ou encore ceux décrits dans le document US 5 188 899 (core ; silice – shell : silicone) et leurs mélanges.

Selon un mode particulier de réalisation, la composition conforme à l'invention comprend à titre de polymères filmogènes hydrophiles au moins l'association d'un polymère cationique et d'un polymère anionique.

Le polymère cationique peut être choisi parmi les dérivés d'éther de cellulose quaternaires, les copolymères de cellulose avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, les cyclopolymères, les polysaccharides cationiques, les polymères cationiques siliconés, les copolymères vinylpyrrolidone-acrylate ou -méthacrylate de dialkylamino-alkyle quaternisés ou non, les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole, les polyamidoamines et leurs mélanges.

De préférence, le polymère cationique est une hydroxyalkyl(C₁-C₄)cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires.

Le polymère anionique est avantageusement choisi parmi :

A) les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels, les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide et leurs sels, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques tels que les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN[®] par la société HERCULES, le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination DARVAN N°7[®] par la société VANDERBILT, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques vendus sous la dénomination HYDAGEN F[®] par la société HENKEL,

B) les copolymères des acides acrylique ou méthacrylique avec un monomère monoéthylénique tel que l'éthylène, le styrène, les esters vinyliques, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalkylène glycol tel que le polyéthylène glycol; les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alkylé et/ou hydroxyalkylé, les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C1-C4 et les terpolymères de vinylpyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C1-C20 ;

C) les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motif acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allyliques ou méthallyliques, éther vinylique ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés ;

D) les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumérique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters ; les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une α -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acryliques ou méthacryliques ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont monoestérifiées ou monoamidifiées ;

E) les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates,

F) l'acide désoxyribonucléique ;

G) les copolymères d'au moins un diacide carboxylique, d'au moins un diol et d'au moins un monomère aromatique bifonctionnel portant un groupement -SO₃M avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH₄⁺ ou un ion métallique ;

- et leurs mélanges.

Les polymères anioniques les plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères anioniques non réticulés comme les copolymères méthylvinyléther / anhydride maléique mono estérifiés commercialisés sous la dénomination GANTREZ ES 425 par la société ISP, les terpolymères acide acrylique / acrylate d'éthyle / N-tertiobutylacrylamide commercialisés sous la dénomination ULTRAHOLD STRONG par la société BASF, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle commercialisés sous la dénomination EUDRAGIT L par la société ROHM PHARMA, les terpolymères acétate de vinyle / tertio-butyl benzoate de vinyle / acide crotonique et les terpolymères acide crotonique / acétate de vinyle / néododécanoate de vinyle commercialisés sous la dénomination Résine 28-29-30 par la société NATIONAL STARCH, les copolymères d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle commercialisés sous la dénomination LUVIMER MAEX OU MAE par la société BASF, les terpolymères vinylpyrrolidone / acide acrylique / méthacrylate de lauryle commercialisés sous la dénomination ACRYLIDONE LM par la société ISP et les homopolymères d'acide acrylique ou méthacrylique commercialisés par exemple sous la dénomination VERSICOL E 5 OU le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination DARVAN 7 par la société VANDERBILT, et leurs mélanges. De préférence, le polymère anionique est un polyméthacrylate de sodium.

La composition peut comporter une phase huileuse et le polymère filmogène peut être présent dans cette phase huileuse. Le polymère pourra alors être en dispersion ou en solution.

Comme exemples de dispersions non aqueuses de polymère filmogène lipodispersibles sous forme de dispersions non aqueuses de particules de polymère dans une ou plusieurs huiles de silicone et/ou hydrocarbonées et pouvant être stabilisées en leur surface par au moins un agent stabilisant, notamment un polymère séquencé, greffé ou statistique, on peut citer les dispersions acryliques dans l'isododécane comme le Mexomère PAP® de la société CHIMEX, les dispersions de particules d'un polymère éthylénique greffé, de préférence acrylique, dans une phase grasse liquide, le polymère éthylénique étant avantageusement dispersé en l'absence de stabilisant additionnel en surface des particules telles que décrite notamment dans le document WO 04/055081.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés α,β -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C1-C30, de préférence en C1-C20, des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C6-C10, des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C2-C6.

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en C2-C12. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyester amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les poly-uréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

Les polyester peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norbornane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide

thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou para-phénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

Selon un exemple de composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère solubilisé dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques (on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble). De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile.

A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une α -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

Comme exemples supplémentaires de polymères filmogènes liposolubles, on peut citer les copolymères d'ester vinylique et au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique, notamment le néodécanoate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle, une α -oléfine, un alkylvinyléther, ou un ester allylique ou méthallylique.

Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les copolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de copolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

De tels copolymères liposolubles peuvent être choisis parmi les copolymères de polystéarate de vinyle, de polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, les copolymères de poly(méth)acrylate de stéaryle, de polyaurate de vinyle, de poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

Les copolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C2-C20, comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C1 à C8 comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C2 à C40 et mieux en C3 à C20. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

On peut également citer les résines de silicone, généralement solubles ou gonflables dans les huiles de silicone, qui sont des polymères de polyorganosiloxanes réticulés.

A titre d'exemples de résines polyméthylsilsesquioxanes commercialement disponibles, on peut citer celles qui sont commercialisées par la société Wacker sous la référence Resin MK tels que la Belsil PMS MK, ou par la société SHIN-ETSU sous les références KR-220L. A titre d'exemples de résines polypropylsilsesquioxanes commercialement disponibles, on peut citer celles qui sont commercialisés sous la référence DC670 par la société Dow Corning.

Comme résines siloxysilicates, on peut citer les résines triméthylsiloxysilicate (TMS) telles que celle 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 diméthylsiloxysilicate 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.

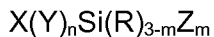
On peut aussi citer des copolymères de résines de silicone telles que celles citées ci-dessus avec des polydiméthylsiloxanes, comme les copolymères adhésifs sensibles à la pression commercialisés par la société Dow Corning sous la référence BIO-PSA et décrits dans le document US 5 162 410 ou encore les copolymères siliconés issus de la réaction d'une résine de silicone, telle que celles décrite plus haut, et d'un diorganosiloxane tels que décrits dans le document WO 2004/073626.

On peut également citer les copolymères greffés acryliques/silicone ayant un squelette polymérique vinyl, méthacrylique ou acrylique, et des greffons pendants organosiloxanes ou polyorganosiloxanes. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets US 4 693 935, US 4 981 903, et US 4 981 902.

De préférence, ces polymères comprennent des monomères A, C et optionnellement B pour lesquels :

- A est au moins un monomère polymérisable vinyl, méthacrylate ou acrylate radicalaire libre ;
- B, lorsqu'il est présent, est au moins un monomère rigidifiant copolymérisable avec A ;

5 - C est un monomère de formule suivante :



Où X est un groupement vinyl copolymérisable avec les monomères A et B ;

Y est un linker divalent ;

n est 0 ou 1 ;

10 m est un entier compris entre 1 et 3 ;

R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical phényle substitué ou non, un radical alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone ;

Z est un groupe polymérique siloxane monovalent.

15 Des exemples de monomères A sont des esters inférieurs à intermédiaires d'acide méthacrylique et d'alcools C1-12 à chaîne linéaire ou ramifiée, du styrène, des esters vinyliques, du chlorure de vinyle, du chlorure de vinylidène, ou des monomères acryloyl.

20 Des exemples de monomères B sont des monomères acryliques ou méthacryliques polaires ayant au moins un groupe hydroxy, amino, ester ou ionique (comme les ammoniums quaternaires, le sel carboxylate ou les acides comme les acides carboxyliques, les acides acryliques, l'acide sulfonique ou ses sels).

Le monomère C est défini ci-dessus.

25 Comme exemples de copolymères greffés acrylique/silicone, on peut citer ceux commercialisés par 3M sous la référence 3M Silicones "Plus" VS70 Dry Polymer®, de nom INCI : Polysilicone-6, ou encore le KP-561® commercialisé par SHIN-ETSU et de nom INCI : Acrylates/ Stearyl Acrylate/ Dimethicone Methacrylate Copolymer, le KP-562®
30 commercialisé par SHIN-ETSU et de nom INCI : Acrylates/ Behenyl Acrylate/ Dimethicone Acrylate Copolymer.

Selon un exemple de mise en œuvre de l'invention, le polymère filmogène est un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène, qui comprend de préférence au moins une
35 première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

40 Avantageusement, les première et deuxième séquences et du polymère séquencé sont incompatibles l'une avec l'autre.

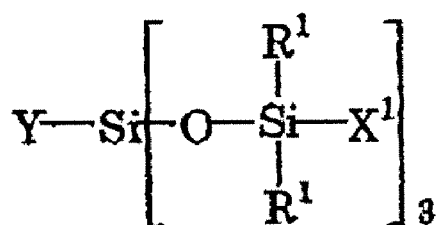
De tels polymères sont décrits par exemple dans les documents EP 1411069 ou WO04/028488.

45 Le polymère filmogène peut être choisi parmi les polymères et/ou copolymères blocs ou statiques comportant notamment les polyuréthanes, polyacryliques, les silicones, les polymères fluorés, les gommés butyliques, les copolymères d'éthylènes, gommés naturelles et les alcools polyvinyliques et leurs mélanges. Les monomères des copolymères blocs ou
50 statiques comprenant au moins une association de monomères dont le polymère résulte à une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (25 °C) peuvent être choisis parmi notamment le butadiène, l'éthylène, le propylène, l'acrylique, le méthacrylique, l'isoprène, l'isobutène, une silicone et leurs mélanges.

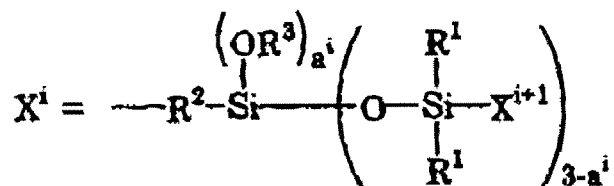
La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un polymère filmogène choisi parmi les polymères vinyliques comprenant au moins un motif dérivé de dendrimère carbosiloxane.

- 5 Le polymère vinylique peut posséder notamment un squelette et au moins une chaîne latérale, laquelle comprend une structure de dendrimère carbosiloxane. Le terme « structure de dendrimère carbosiloxane » dans le contexte de la présente invention représente une structure moléculaire possédant des groupes ramifiés ayant des masses moléculaires élevées, ladite structure ayant une régularité élevée dans la direction radiale en partant de la
- 10 liaison au squelette. De telles structures de dendrimère carbosiloxane sont décrites sous la forme d'un copolymère siloxane-silylalkylène fortement ramifié dans la demande de brevet japonais mise à l'inspection publique Kokai 9-171 154.

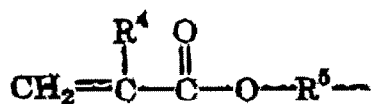
- 15 Le polymère vinylique contient des motifs dérivés de dendrimères carbosiloxane qui peuvent être représentés par la formule générale suivante :



dans laquelle R^1 représente un groupe aryle ou un groupe alkyle possédant de 1 à 10 atomes de carbone, et X^1 représente un groupe silylalkyle qui, lorsque $i = 1$, est représenté par la formule :

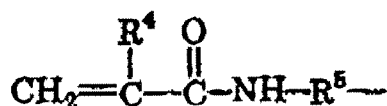


- 20 dans laquelle R^1 est le même que défini ci-dessus, R^2 représente un groupe alkylène possédant de 2 à 10 atomes de carbone, R^3 représente un groupe alkyle possédant de 1 à 10 atomes de carbone, X^{i+1} représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle possédant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe aryle, ou le groupe silylalkyle défini ci-dessus avec
- 25 $i = i + 1$; i est un nombre entier de 1 à 10 qui représente la génération dudit groupe silylalkyle, et a^i est un nombre entier de 0 à 3; Y représente un groupe organique polymérisable à l'aide de radicaux choisi dans le groupe constitué par un groupe organique qui contient un groupe méthacrylique ou un groupe acrylique et qui est représenté par les formules :



and

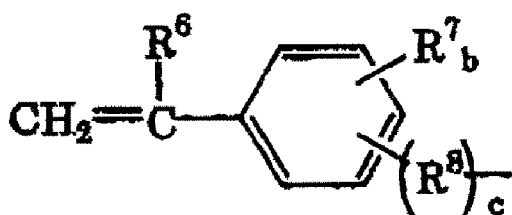
et



dans lesquelles R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, R^5 représente un groupe alkylène possédant de 1 à 10 atomes de carbone tel qu'un groupe méthylène, un

5 groupe éthylène, un groupe propylène, ou un groupe butylène, le groupe méthylène et le groupe propylène étant préférés ; et

un groupe organique qui contient un groupe styryle et qui est représenté par la formule :



dans laquelle R^6 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, R^7 représente un

10 groupe alkyle possédant de 1 à 10 atomes de carbone tel qu'un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, ou un groupe butyle, le groupe méthyle étant préféré, R^8 représente un groupe alkylène possédant de 1 à 10 atomes de carbone tel qu'un groupe méthylène, un groupe éthylène, un groupe propylène, un groupe butylène, le groupe éthylène étant préféré, b est un nombre entier de 0 à 4, et c vaut 0 ou 1 de sorte que si c

15 vaut 0, $-(\text{R}^8)_c-$ représente une liaison.

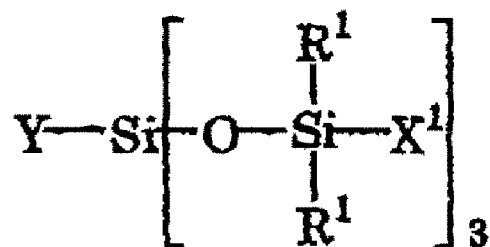
R^1 représente un groupe aryle ou un groupe alkyle possédant de 1 à 10 atomes de carbone, où le groupe alkyle est de préférence représenté par un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe isopropyle, un groupe isobutyle, un groupe cyclopentyle, un groupe cyclohexyle, et où le groupe aryle est de

20 préférence représenté par un groupe phényle et un groupe naphtyle, où les groupes méthyle et phényle sont plus particulièrement préférés, et le groupe méthyle est préféré entre tous.

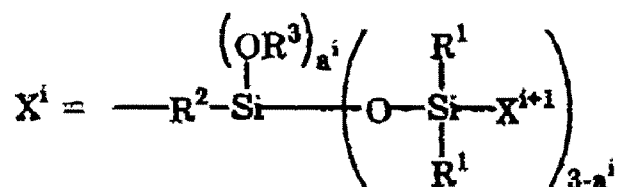
Le polymère vinylique qui contient une structure de dendrimère carbosiloxane peut être le produit de polymérisation de

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

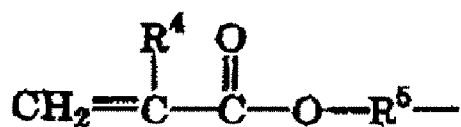
25 (B) de 100 à 0,1 parties en poids d'un dendrimère carbosiloxane qui contient un groupe organique polymérisable à l'aide de radicaux, représenté par la formule générale :



dans laquelle Y représente un groupe organique polymérisable à l'aide de radicaux, R^1 représente un groupe aryle ou un groupe alkyle possédant de 1 à 10 atomes de carbone, et X^1 représente un groupe silylalkyle qui, lorsque $i = 1$, est représenté par la formule :

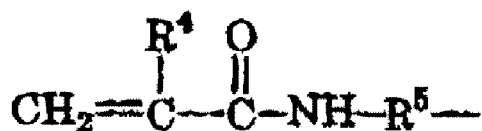


5 dans laquelle R^1 est le même que défini ci-dessus, R^2 représente un groupe alkylène possédant de 2 à 10 atomes de carbone, R^3 représente un groupe alkyle possédant de 1 à 10 atomes de carbone, X^{i+1} représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle possédant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe aryle, ou le groupe silylalkyle défini ci-dessus avec
 10 $i = i + 1$; i est un nombre entier de 1 à 10 qui représente la génération dudit groupe silylalkyle, et a^i est un nombre entier de 0 à 3 ; où ledit groupe organique polymérisable à l'aide de radicaux contenu dans le composant (B) est choisi dans le groupe constitué par un groupe organique qui contient un groupe méthacrylique ou un groupe acrylique et qui est représenté par les formules :



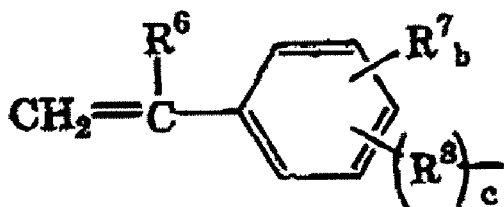
et

and



15

dans lesquelles R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, R^5 représente un groupe alkylène possédant de 1 à 10 atomes de carbone ; et un groupe organique qui contient un groupe styryle et qui est représenté par la formule :



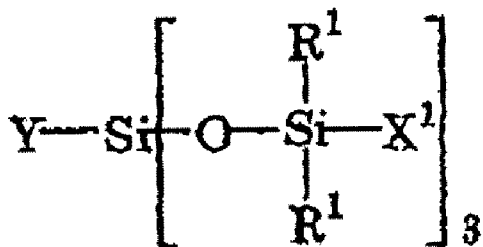
dans laquelle R^6 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, R^7 représente un groupe alkyle possédant de 1 à 10 atomes de carbone, R^8 représente un groupe alkylène possédant de 1 à 10 atomes de carbone, b est un nombre entier de 0 à 4, et c vaut 0 ou 1. Dans le cas où c vaut 0, $-(\text{R}^8)_c$ représente une liaison.

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

Les monomères de type vinyle multifonctionnels peuvent également être utilisés. Ce qui suit représente des exemples de tels composés : le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de pentaérythritol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol,

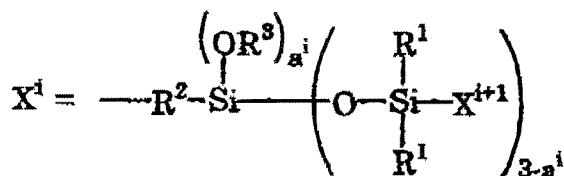
le diméthacrylate de tétraéthylèneglycol, le polyéthylèneglycoldiméthacrylate, le diméthacrylate de 1,4-butanediol, le diméthacrylate de 1,6-hexanediol, le diméthacrylate de néopentylglycol, le triméthylolpropanetrioxyéthylméthacrylate, le diméthacrylate de tris-(2-hydroxyéthyl)isocyanurate, le triméthacrylate de tris-(2-hydroxyéthyl)isocyanurate, le polydiméthylsiloxane coiffé de groupes styryle possédant des groupes divinylbenzène sur les deux extrémités, ou des composés analogues de silicone possédant des groupes insaturés.

Le dendrimère carbosiloxane, lequel est le composant (B), est représenté par la formule suivante :



Ce qui suit représente les exemples préférés de groupe organique Y polymérisable à l'aide de radicaux : un groupe acryloxyméthyle, un groupe 3-acryloxypropyle, un groupe méthacryloxyméthyle, un groupe 3-méthacryloxypropyle, un groupe 4-vinylphényle, un groupe 3-vinylphényle, un groupe 4-(2-propényl)phényle, un groupe 3-(2-propényl)phényle, un groupe 2-(4-vinylphényl)éthyle, un groupe 2-(3-vinylphényl)éthyle, un groupe vinyle, un groupe allyle, un groupe méthallyle, et un groupe 5-hexényle.

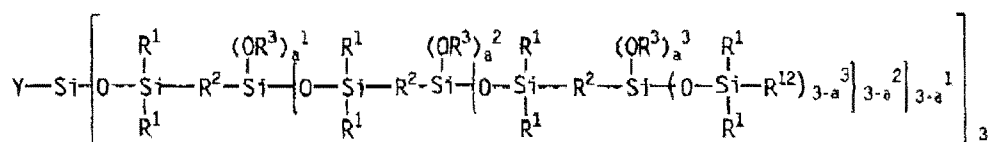
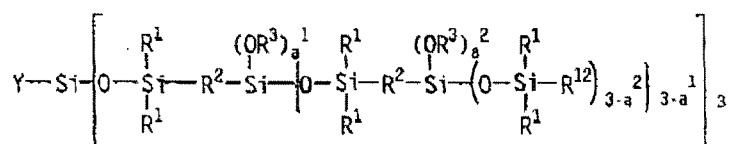
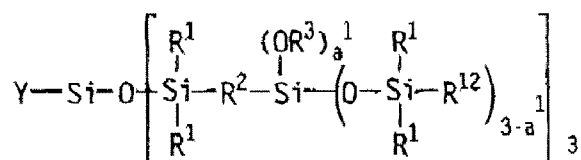
R¹ représente un groupe alkyle ou un groupe aryle possédant de 1 à 10 atomes de carbone, où le groupe alkyle peut être un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe butyle, un groupe pentyle, un groupe isopropyle, un groupe isobutyle, un groupe cyclopentyle, ou un groupe cyclohexyle ; et le groupe aryle peut être un groupe phényle ou un groupe naphthyle. Les groupes méthyle et phényle sont particulièrement préférés, le groupe méthyle étant préféré entre tous. X¹ représente un groupe silylalkyle qui est représenté par la formule suivante, lorsque i est égal à un :



dans laquelle R² représente un groupe alkylène possédant de 2 à 10 atomes de carbone, tel qu'un groupe éthylène, un groupe propylène, un groupe butylène, un groupe hexylène, ou un groupe alkylène linéaire analogue ; un groupe méthylméthylène, un groupe méthyléthylène, un groupe 1-méthylpentylène, un groupe 1,4-diméthylbutylène, ou un groupe alkylène ramifié analogue. Les groupes éthylène, méthyléthylène, hexylène, 1-méthylpentylène et 1,4-diméthylbutylène sont préférés entre tous. R³ représente un groupe alkyle possédant de 1 à 10 atomes de carbone, tel que les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, et isopropyle. R¹ est le même que défini ci-dessus. Xⁱ⁺¹ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle possédant de 1 à 10 atomes de carbone, un groupe aryle, ou le groupe silylalkyle avec i = i + 1. a¹ est un nombre entier de 0 à 3, et i est un nombre entier de 1 à 10 qui indique le nombre de génération qui représente le nombre de répétitions du groupe silylalkyle.

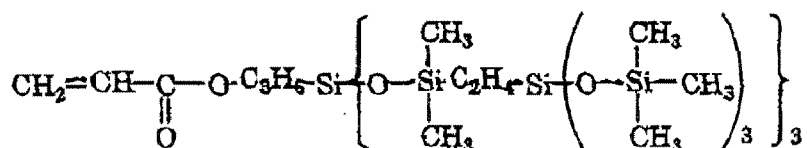
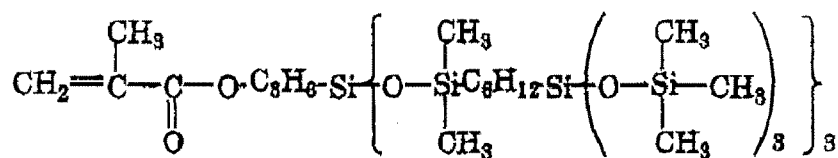
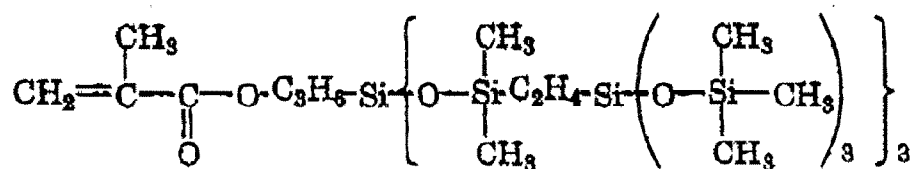
Par exemple, lorsque le nombre de génération est égal à un, le dendrimère carbosiloxane peut être représenté par la première formule générale montrée ci-dessus, dans laquelle Y, R¹, R² et R³ sont les mêmes que définis ci-dessus, R¹² représente un atome d'hydrogène ou est identique à R¹ ; a¹ est identique à a¹. De préférence, le nombre moyen total de groupes OR³ dans une molécule est dans la plage de 0 à 7. Lorsque le nombre de génération est égal à 2, le dendrimère carbosiloxane peut être représenté par la deuxième

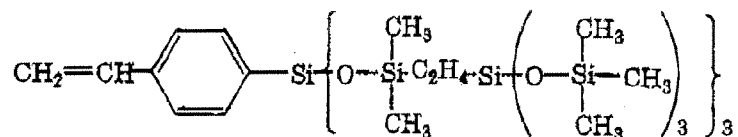
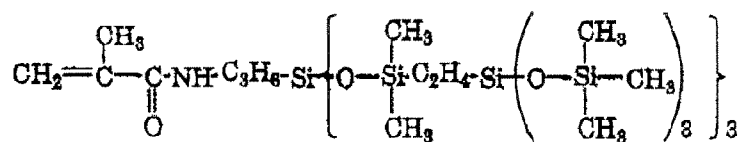
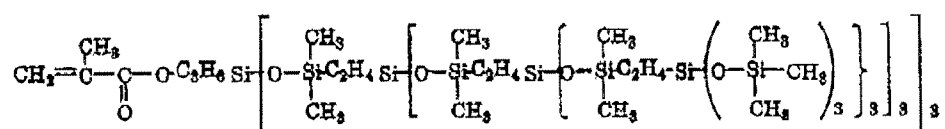
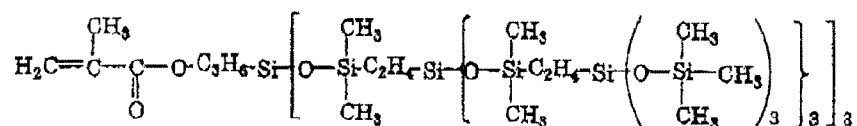
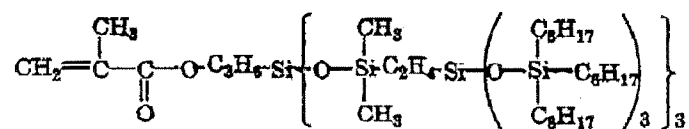
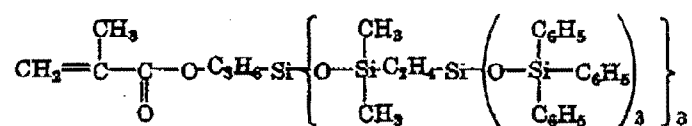
formule générale montrée ci-dessous, dans laquelle Y, R¹, R², R³ et R¹² sont les mêmes que définis ci-dessus ; a¹ et a² représentent le aⁱ de la génération indiquée. De préférence, le nombre moyen total de groupes OR³ dans une molécule est dans la plage de 0 à 25. Dans le cas où le nombre de génération est égal à 3, le dendrimère carbosiloxane est représenté par la troisième formule générale montrée ci-dessous, dans laquelle Y, R¹, R², R³ et R¹² sont les mêmes que définis ci-dessus ; a¹, a² et a³ représentent le aⁱ de la génération indiquée. De préférence, le nombre moyen total de groupes OR³ dans une molécule est dans la plage de 0 à 79.

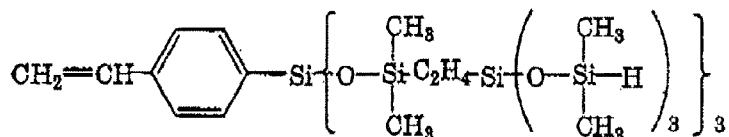
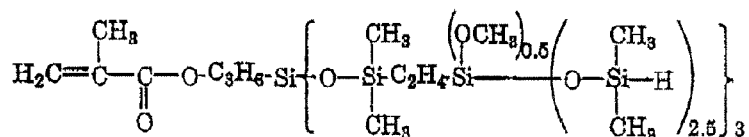
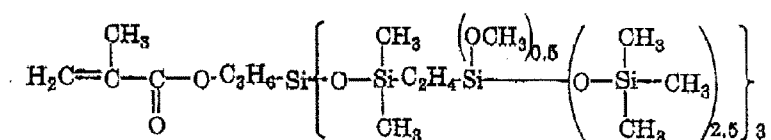
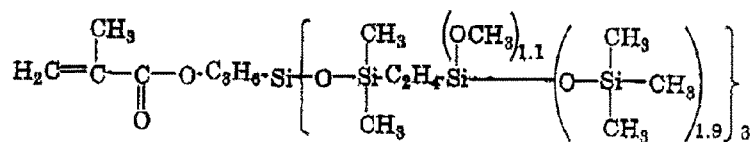
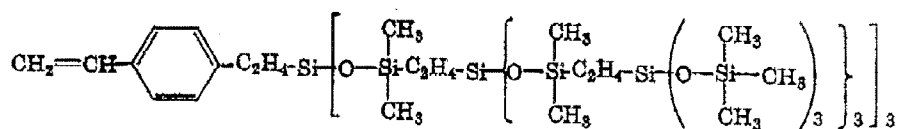


10

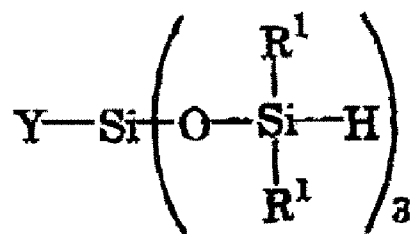
Un dendrimère carbosiloxane qui contient un groupe organique polymérisable à l'aide de radicaux peut être représenté par les formules de structures moyennes suivantes :







Le dendrimère carbosiloxane peut être fabriqué selon le procédé pour fabriquer un siloxane silalkylène ramifié décrit dans la demande de brevet japonais Hei 9-171 154. Par exemple, il peut être produit en soumettant à une réaction d'hydrosilylation un composé organosilicium qui contient un atome d'hydrogène relié à un atome de silicium, représenté par la formule générale suivante :



et un composé organosilicium qui contient un groupe alcényle. Dans la formule ci-dessus, le composé organosilicium peut être représenté par le 3-méthacryloxypropyltris-(diméthylsiloxo)silane, le 3-acryloxypropyltris-(diméthylsiloxo)silane, et le 4-vinylphényl-

(diméthylsiloxy)silane. Le composé organosilicium qui contient un groupe alcényle peut être représenté par le vinyltris-(triméthylsiloxy)silane, le vinyltris-(diméthylphénylsiloxy)silane, et le 5-hexényltris-(triméthylsiloxy)silane. La réaction d'hydrosilylation est réalisée en présence d'un acide chloroplatinique, d'un complexe de vinylsiloxane et de platine, ou d'un catalyseur analogue d'un métal de transition.

Dans le polymère vinylique qui contient une structure de dendrimère, le rapport de polymérisation entre les composants (A) et (B), en termes de rapport en poids entre (A) et (B), peut être dans une plage de 0/100 à 99,9/0,1, et de préférence dans une plage de 1/99 à 99/1. Un rapport entre les composants (A) et (B) de 0/100 signifie que le composé devient un homopolymère de composant (B).

Le polymère vinylique contient une structure de dendrimère carbosiloxane et ce polymère peut être obtenu par la copolymérisation des composants (A) et (B), ou par la polymérisation du seul composant (B). La polymérisation peut être une polymérisation radicalaire ou une polymérisation ionique, toutefois la polymérisation radicalaire est préférée. La polymérisation peut être réalisée en provoquant une réaction entre les composants (A) et (B) dans une solution pendant une période de 3 à 20 heures en présence d'un initiateur de radicaux à une température de 50°C à 150°C. Un solvant approprié dans ce but est l'hexane, l'octane, le décane, le cyclohexane, ou un hydrocarbure aliphatique analogue ; le benzène, le toluène, le xylène, ou un hydrocarbure aromatique analogue ; l'éther diéthylique, l'éther dibutylique, le tétrahydrofurane, le dioxane, ou des éthers analogues ; l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la di-isobutylcétone, ou des cétones analogues ; l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, l'acétate d'isobutyle, ou des esters analogues ; le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le butanol, ou des alcools analogues ; l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, ou un oligomère organosiloxane analogue. Un initiateur de radicaux peut être tout composé connu dans l'art pour des réactions classiques de polymérisation radicalaire. Les exemples spécifiques de tels initiateurs de radicaux sont le 2,2'-azobis(isobutyronitrile), le 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile), le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile) ou des composés analogues de type azobis ; le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxybenzoate de tert-butyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle, ou un peroxyde organique analogue. Ces initiateurs de radicaux peuvent être utilisés seuls ou dans une combinaison de deux ou plus. Les initiateurs de radicaux peuvent être utilisés dans une quantité de 0,1 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids des composants (A) et (B). Un agent de transfert de chaîne peut être ajouté. L'agent de transfert à chaîne peut être le 2-mercaptoéthanol, le butylmercaptan, le n-dodécylmercaptan, le 3-mercaptopropyltriméthoxysilane, un polydiméthylsiloxane possédant un groupe mercaptopropyle ou un composé analogue de type mercapto ; le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le bromure de butyle, le 3-chloropropyltriméthoxysilane, ou un composé halogéné analogue. Dans la fabrication du polymère de type vinyle, après la polymérisation, le monomère vinylique résiduel qui n'a pas réagi peut être éliminé dans des conditions de chauffage sous vide.

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

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

Le polymère vinylique ayant une structure de dendrimère carbosiloxane dans sa chaîne moléculaire latérale, dans ce mode de réalisation, est le même que celui décrit ci-dessus. Le liquide peut être une huile de silicone, une huile organique, un alcool, ou l'eau. L'huile de silicone peut être un diméthylpolysiloxane ayant les deux extrémités moléculaires coiffées de groupes triméthylsiloxy, un copolymère de méthylphénylsiloxane et de

diméthylsiloxane ayant les deux extrémités moléculaires coiffées de groupes triméthylsiloxyle, un copolymère de méthyl-3,3,3-trifluoropropylsiloxane et de diméthylsiloxane ayant les deux extrémités moléculaires coiffées de groupes triméthylsiloxyle, ou des huiles de silicone linéaires non-réactives analogues, aussi bien que l'hexaméthylcyclotrisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, ou un composé cyclique analogue. En plus des huiles de silicone non-réactives, des polysiloxanes modifiés possédant des groupes fonctionnels tels que des groupes silanol, des groupes amino, et des groupes polyéther sur les extrémités ou à l'intérieur des chaînes moléculaires latérales peuvent être utilisés.

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

L'alcool peut être de n'importe quel type approprié pour une utilisation conjointement avec une matière première de produits cosmétiques. Par exemple, il peut être le méthanol, l'éthanol, le butanol, l'isopropanol ou des alcools analogues inférieurs. Une solution ou une dispersion de l'alcool devrait avoir une viscosité dans la plage de 10 à 10^9 mPa à 25°C. Pour améliorer les propriétés de sensation d'utilisation dans un produit cosmétique, la viscosité devrait être dans la plage de 100 à 5×10^8 mPa.s.

Les solutions et les dispersions peuvent facilement être préparées en mélangeant Le polymère vinylique ayant une structure de dendrimère carbosiloxane, à une huile de silicone, une huile organique, un alcool, ou de l'eau. Les liquides peuvent être présents dans l'étape de polymérisation du polymère de type vinyle ayant une structure de dendrimère carbosiloxane. Dans ce cas, le monomère vinylique résiduel qui n'a pas réagi devrait être complètement éliminé par traitement thermique de la solution ou de la dispersion sous pression atmosphérique ou réduite. Dans le cas d'une dispersion, la dispersité du polymère de type vinyle peut être améliorée en ajoutant un agent tensio-actif. Un tel agent peut être l'acide hexylbenzènesulfonique, l'acide octylbenzènesulfonique, l'acide décylbenzènesulfonique, l'acide dodécylbenzènesulfonique, l'acide cétylbenzènesulfonique, l'acide myristylbenzènesulfonique, ou des agents tensio-actifs anioniques des sels de sodium de ces acides ; l'hydroxyde d'octyltriméthylammonium, l'hydroxyde de dodécyltriméthylammonium, l'hydroxyde d'hexadécyltriméthylammonium, l'hydroxyde d'octyldiméthylbenzylammonium, l'hydroxyde de décyldiméthylbenzylammonium, l'hydroxyde de dioctadécyldiméthylammonium, l'hydroxyde de suif de bœuf-triméthylammonium, l'hydroxyde d'huile de noix de coco-triméthylammonium, ou un agent tensio-actif cationique analogue ; un éther d'alkyle de polyoxyalkylène, un polyoxyalkylènealkylphénol, un ester d'alkyle de polyoxyalkylène, l'ester de sorbitol de polyoxyalkylène, le polyéthylèneglycol, le polypropylèneglycol, un additif de l'oxyde d'éthylène de diéthylèneglycol triméthylnonanol, et des agents tensio-actifs non ioniques de type polyester, aussi bien que des mélanges. En outre, les solvants et les dispersions peuvent être combinés avec de l'oxyde de fer approprié pour une utilisation avec les produits cosmétiques, ou un pigment analogue, aussi bien que de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de titane, de l'oxyde de silicium, du mica, du talc ou des oxydes inorganiques analogues sous forme de poudre. Dans la dispersion, un diamètre moyen des particules de polymère de type vinyle peut être dans une plage comprise entre 0,001 et 100 micron, de préférence entre 0,01 et 50 micron. En effet, au-delà de la plage recommandée, un produit cosmétique mélangé à l'émulsion n'aura pas une sensation

suffisamment bonne sur la peau ou au toucher, ni des propriétés d'étalement suffisantes ni une sensation plaisante.

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

Le polymère vinylique peut être un des polymères décrits dans les exemples de la demande EP0963751 ou par exemple le produit TIB-4-200 commercialisé par Dow Corning.

- 10 Selon un mode de réalisation, le polymère vinylique comprend en outre au moins un groupement organique fluoré.

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

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

- 20 Les groupements représentés par la formule : $-(CH_2)_x-(CF_2)_y-R^{13}$ sont suggérés à titre d'exemple de groupements fluoroalkyle, obtenus en substituant des atomes de fluor pour des atomes d'hydrogène de groupements alkyle. Dans la formule, l'indice « x » est 0, 1, 2 ou 3 et « y » est un entier de 1 à 20. R^{13} est un atome ou un groupement choisi parmi un atome d'hydrogène, un atome de fluor, $-(CH(CF_3)_2)-$ ou $CF(CF_3)_2$. De tels groupements alkyle substitués par fluor sont exemplifiés par des groupements polyfluoroalkyle ou perfluoroalkyle linéaires ou ramifiés représentés par les formules présentées ci-dessous.

- 30 $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-nC_3F_7$, $-CF(CF_3)_2$, $-nC_4F_9$, $CF_2CF(CF_3)_2$, $-nC_5F_{11}$, $-nC_6F_{13}$, $-nC_8F_{17}$, $-CH_2CF_3$, $-(CH(CF_3)_2)$, $CH_2CH(CF_3)_2$, $-CH_2(CF_2)_2F$, $-CH_2(CF_2)_3F$, $-CH_2(CF_2)_4F$, $-CH_2(CF_2)_6F$, $-CH_2(CF_2)_8F$, $-CH_2CH_2CF_3$, $-CH_2CH_2(CF_2)_2F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_3F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_4F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_6F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_8F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_{10}F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_{12}F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_{14}F$, $-CH_2CH_2(CF_2)_{16}F$, $-CH_2CH_2CH_2CF_3$, $-CH_2CH_2CH_2(CF_2)_2F$, $-CH_2CH_2CH_2(CF_2)_2H$, $-CH_2(CF_2)_4H$, et $-CH_2CH_2(CF_2)_3H$.

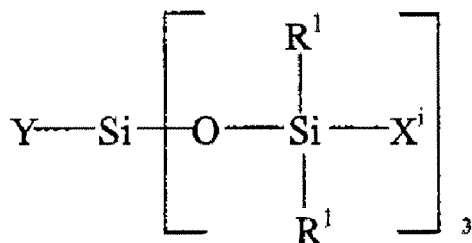
- 35 Les groupements représentés par $-CH_2CH_2-(CF_2)_m-CFR^{14}-[OCF_2CF(CF_3)]_n-OC_3F_7$ sont suggérés comme des groupements fluoroalkyloxyfluoroalkylène obtenus en substituant des atomes de fluor pour des atomes d'hydrogène des groupements alkyoxyalkylène. Dans la formule, l'indice « m » est 0 ou 1, « n » est 0, 1, 2, 3, 4, ou 5, et R^{14} est un atome de fluor ou CF_3 . De tels groupements fluoroalkyloxyfluoroalkylène sont exemplifiés par les groupements perfluoroalkyloxyfluoroalkylène représentés par les formules présentées ci-dessous.

- 40 $-CH_2CH_2CF(CF_3)-[OCF_2CF(CF_3)]_n-OC_3F_7$, $-CH_2CH_2CF_2CF_2-[OCF_2CF(CF_3)]_n-OC_3F_7$.

- Le poids moléculaire moyen en nombre du polymère vinylique utilisé dans la présente invention peut être compris entre 3000 et 2 000 000, et, plus préférablement entre 5000 et 800000.

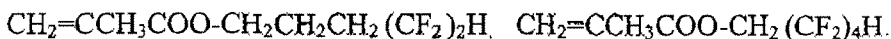
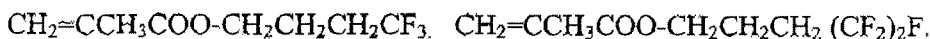
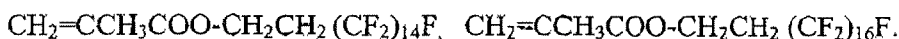
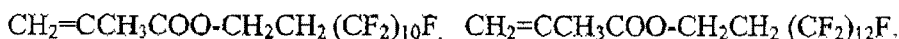
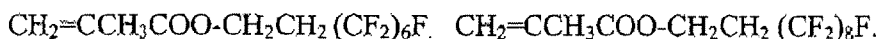
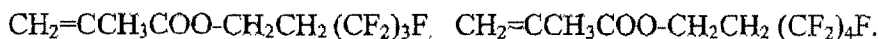
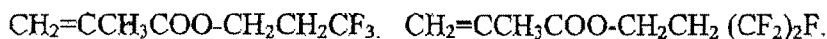
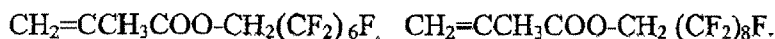
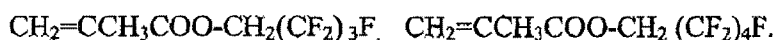
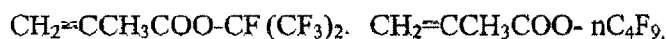
- 45 Ce type de polymère vinylique fluoré peut être obtenu par addition

- d'un monomère vinylique (B) qui n'a pas de groupement organique fluoré dans la molécule
 - sur un monomère vinylique contenant des groupements organiques fluorés dans la molécule (A), et
 - un dendrimère carbosiloxane (C) contenant des groupements organiques polymérisables par voie radicalaire représenté par la formule générale (III) :
- 50



dans laquelle Y est un groupement organique polymérisable par voie radicalaire et R¹ et Xⁱ sont tels que ci-dessus et en les soumettant à une copolymérisation.

Les monomères vinyliques (A) contenant des groupements organiques fluorés dans la molécule sont de préférence des monomères représentés par la formule générale :-(CH₂)=CR¹⁵COOR^f. Dans la formule, R¹⁵ est un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R^f est un groupement organique fluoré exemplifié par les groupements fluoroalkyle et fluoroalkyloxyfluoroalkylène décrits ci-dessus. Les composés représentés par les formules présentées ci-dessous sont suggérés à titre d'exemples spécifiques du composant (A). Dans les formules présentes ci-dessous, « z » est un entier de 1 à 4.



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

Parmi ceux-ci, les polymères vinyliques représentés par les formules présentées ci-dessous sont préférables.

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

- 5 Les polymères vinyliques représentés par les formules présentées ci-dessous sont particulièrement préférables.

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}-\text{CH}_2\text{CF}_3$.

- 10 Les monomères vinyliques (B) qui ne contiennent pas de groupements organiques fluorés dans la molécule peuvent être des monomères quelconques ayant des groupements vinyliques polymérisables par voie radicalaire qui sont exemplifiés par exemple par l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de n-propyle, le méthacrylate de n-propyle, l'acrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isopropyle, et d'autres acrylates ou méthacrylates d'alkyles inférieurs ; l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle ; l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tert-butyle, le méthacrylate de tert-butyle, l'acrylate de n-hexyle, le méthacrylate de n-hexyle, l'acrylate de n-hexyle, le méthacrylate de n-hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'octyle, le méthacrylate d'octyle, l'acrylate de lauryle, le méthacrylate de lauryle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, et d'autres acrylates et méthacrylates supérieurs ; l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, et d'autres esters vinyliques d'acide gras inférieurs ; le butyrate de vinyle, le caproate de vinyle, le 2-éthylhexanoate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, et d'autres esters d'acide gras supérieurs ; le styrène, le vinyltoluène,
- 15
- 20

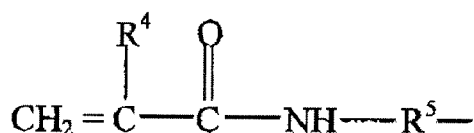
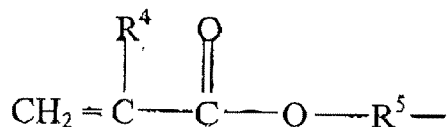
l'acrylate de benzyle, le méthacrylate de benzyle, l'acrylate de phénoxyéthyle, le méthacrylate de phénoxyéthyle, la vinylpyrrolidone, et d'autres monomères vinyliques aromatiques ; l'acrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, l'acrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate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

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

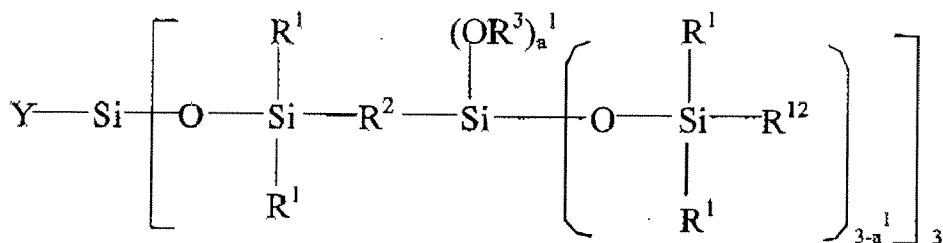
En ce qui concerne le rapport mentionné ci-dessus dans lequel le composant (A) et le composant (B) sont copolymérisés, le rapport en poids du composé (A) au composé (B) doit être dans la gamme de 0,1:99,9 à 100:0, et, de préférence dans la gamme 1:99 à 100:0.

Le dendrimère carbosiloxane (C) est représenté par la formule générale (III) indiquée ci-

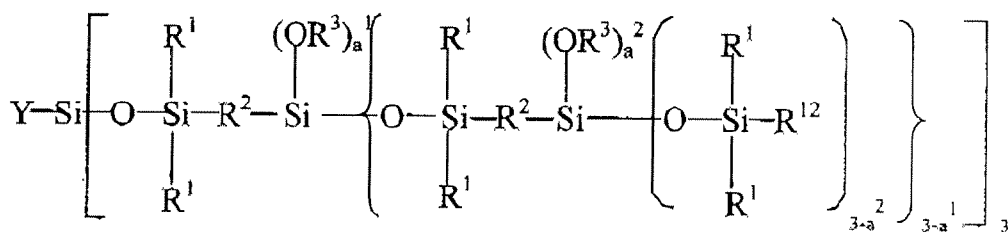
dessus. Dans la formule (III), Y est un groupement organique polymérisable par voie radicalaire, dont le type n'est pas sujet à des limitations spéciales quelconques dès lors qu'il s'agit d'un groupement organique susceptible de subir une réaction d'addition radicalaire. Des groupements organiques à acryle et à méthacryle, des groupements organiques à alcénylaryle, ou des groupements alcényle de 2 à 10 atomes de carbone représentés par les formules générales présentées ci-dessous sont suggérées à titre d'exemples spécifiques.



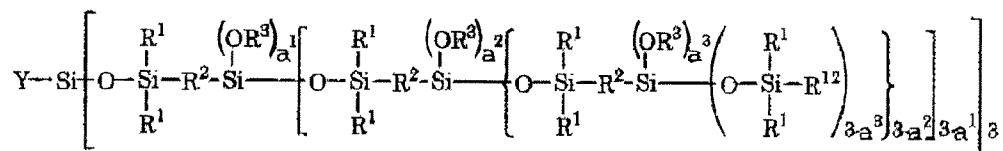
Dans les formules, R^4 et R^6 sont des atomes d'hydrogène ou des groupements méthyle, R^5 et R^8 sont des groupements alkylène de 1 à 10 atomes de carbone, et R^7 est un groupement alkyle de 1 à 10 atomes de carbone. L'indice « b » est un entier de 0 à 4, et « c » est 0 ou 1. Acryloxyméthyle, 3-acryloxypropyle, méthacryloxyméthyle, 3-méthacryloxypropyle, 4-vinylphényle, 3-vinylphényle, 4-(2-propényl)phényle, 3-(2-propényl)phényle, 2-(4-vinylphényl)éthyle, 2-(3-vinylphényl)éthyle, vinyle, allyle, méthallyle, et 5-hexényle sont suggérés à titre d'exemples de tels groupements organiques polymérisables à voie radicalaire. L'exposant « i » dans la formule (II) qui est un entier de 1 à 10 est le nombre de générations dudit groupement silylalkyle, autrement dit le nombre de fois que le groupement silylalkyle est répété. Ainsi, le dendrimère carboxyloxane de ce composant avec un nombre de génération de 1 est représenté par la formule générale :



(dans laquelle Y, R^1 , R^2 , et R^3 sont tels que ci-dessus et R^{12} est un atome d'hydrogène ou tel que R^1 décrit ci-dessus. L'indice « a » est un entier de 0 à 3, le total moyen de « a » par molécule étant de 0 à 7). Les dendrimères carboxyloxane de ce composant avec un nombre de génération de 2 sont représentés par la formule générale :

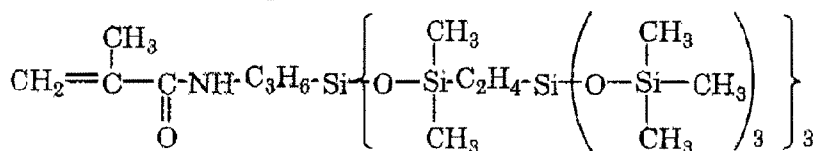
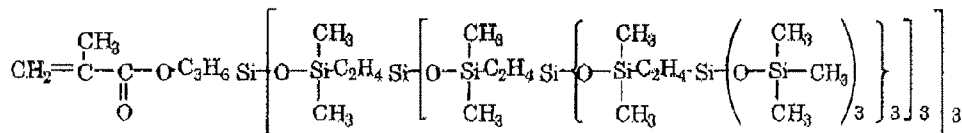
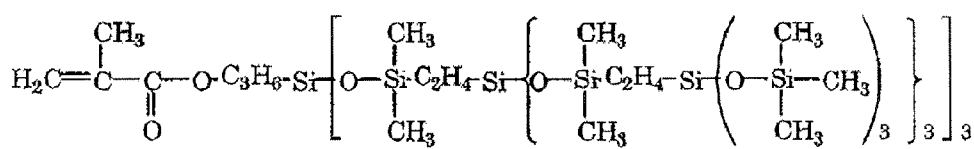
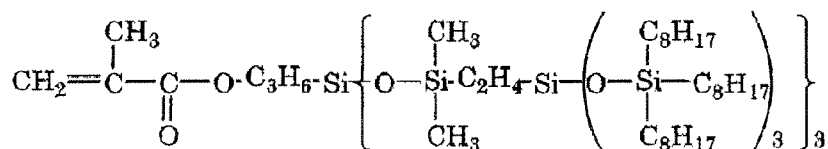
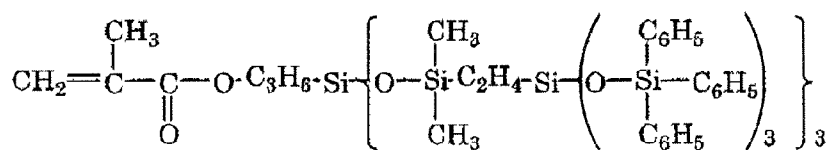
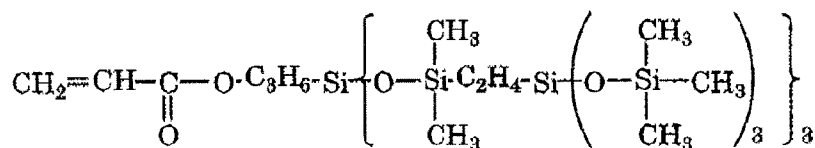
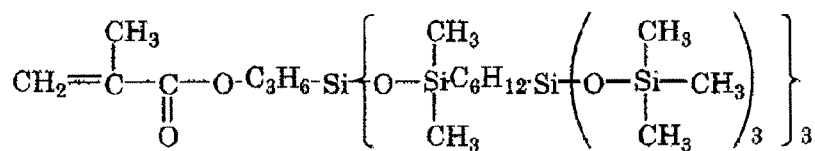
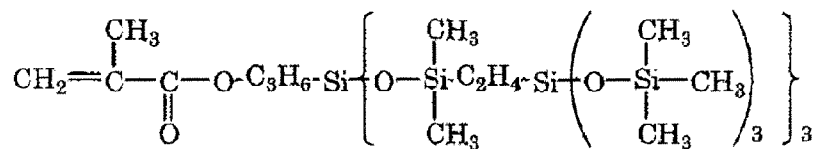


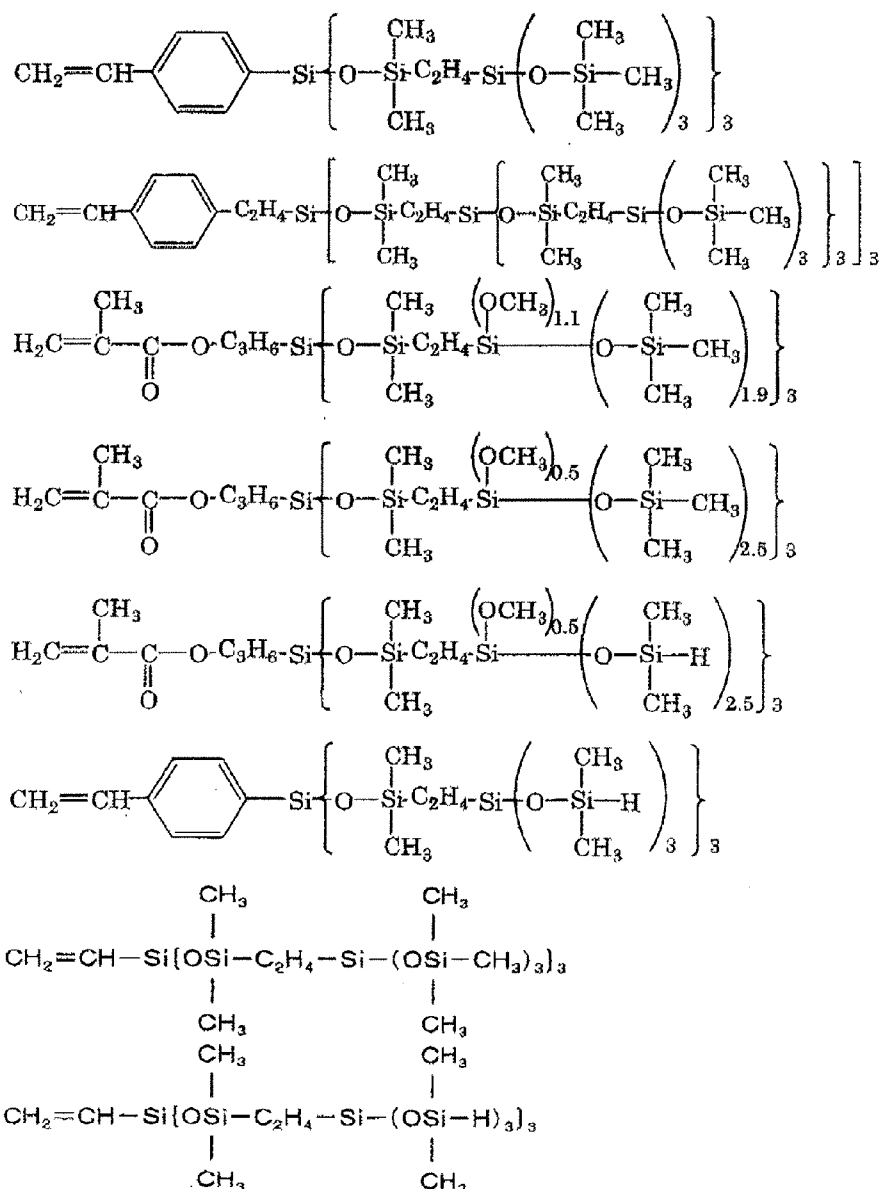
(dans laquelle Y, R^1 , R^2 , R^3 et R^{12} sont tels que ci-dessus et les indices « a » et « a' » sont des entiers de 0 à 3, le total moyen de « a » et de « a' » par molécule étant de 0 à 25). Les dendrimères carboxyloxane de ce composant avec un nombre de génération de 3 sont représentés par la formule générale :



(dans laquelle Y, R¹, R², R³ et R¹² sont tels que ci-dessus et les indices « a¹ », « a² » et « a³ » sont des entiers de 0 à 3, le total moyen de « a¹ », de « a² » et de « a³ » par molécule étant de 0 à 79).

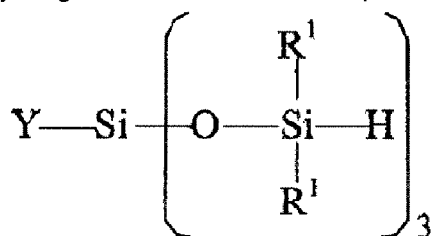
- 5 Le composant (C) est exemplifié par des dendrimères carbosiloxane représentés par des formules de composition moyenne représentées ci-dessous.





Les dendrimères carbosiloxane du composant (C) peuvent être préparés en utilisant le procédé de préparation pour les copolymères de siloxane/silakylène ramifiés décrits dans le document EP1055674. Par exemple, ils peuvent être préparés en soumettant des composés

5 siliconés organiques à alcényle et des composés siliconés comprenant des atomes d'hydrogène liés au silicium, représentés par la formule générale :



(dans laquelle R^1 et Y, sont tels que ci-dessus) à une réaction d'hydrosilation. Par exemple, le 3-méthacyloxypropyltris(diméthylsiloxyl)silane, le 3-acryloxypropyltris(diméthylsiloxyl)silane, et le 4-vinylphényltris(diméthylsiloxyl)silane sont utilisés à titre de composés de silicium

10 représentés par la formule ci-dessus. Le vinyltris(triméthylsiloxyl)silane, le vinyltris(diméthylphénylsiloxyl)silane, et le 5-hexényltris(triméthylsiloxyl)silane sont utilisés comme composés organiques de silicium à alcényle. En outre, il est préférable d'effectuer la

réaction d'hydrosilation en présence d'un catalyseur de métal de transition tel que l'acide chloroplatinique et le complexe de platine/vinylsiloxane.

Le rapport de copolymérisation du composant (C), en termes de son rapport en poids par rapport au total du composé (A) et du composé (B), doit être dans la gamme de 0,1:99,9 à 99,9 :0,1, et de préférence dans la gamme de 1:99 à 99:1, et encore plus préférentiellement dans la gamme de 5:95 à 95:5.

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

Le polymère vinylique fluoré peut être un des polymères décrits dans les exemples de la demande WO03/045337 ou par exemple le produit TIB-4-100 commercialisé par Dow Corning.

On peut également citer comme polymères filmogènes des systèmes à deux composantes telles que des composés X et Y, définis ci-après, capables de polymériser *in situ*, à pression atmosphérique et température ambiante, et de former des films avantageusement biocompatibles, non collants, légèrement opalescents voire pelables. De tels systèmes sont notamment en partie décrits dans les brevets WO 01/96 450 et GB 2 407 496 de Dow Corning.

Selon un mode de réalisation particulier, les composés X et les composés Y sont siliconés. Les composés X et Y peuvent être aminés ou non aminés.

Selon un autre mode de réalisation, au moins un des composés X et Y est un polymère dont la chaîne principale est formée majoritairement d'unités organosiloxanes.

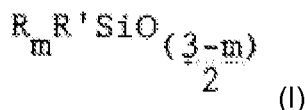
Parmi les composés siliconés cités ci-après, certains peuvent présenter à la fois des propriétés filmogènes et adhésives, selon par exemple leur proportion en silicone ou selon qu'on les utilise en mélange avec un additif particulier. Il est par conséquent possible de moduler les propriétés filmogènes ou les propriétés adhésives de tels composés selon l'utilisation envisagée, c'est en particulier le cas pour les silicones élastomères réactives dites " room temperature vulcanization".

Les composés X et Y peuvent réagir ensemble à une température variant entre la température ambiante et 180°C. Avantageusement les composés X et Y sont susceptibles de réagir ensemble à température ambiante ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) et pression atmosphérique, ou avantageusement en présence d'un catalyseur, par une réaction d'hydrosilylation ou une réaction de condensation, ou une réaction de réticulation en présence d'un peroxyde.

Selon un mode de réalisation particulier, les composés X et Y réagissent par hydrosilylation en présence d'un catalyseur.

De façon avantageuse, les composés X et Y sont choisis parmi les composés siliconés susceptibles de réagir par hydrosilylation en présence d'un catalyseur ; en particulier le composé X est choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant des unités de formule (I) décrits ci-dessous et le composé Y est choisi parmi les organosiloxanes comprenant des unités alkylhydrogénosiloxanes de formule (III) décrits ci-dessous.

Selon un mode de réalisation particulier, le composé X est un polydiméthylsiloxane à groupements vinyliques terminaux, et le composé Y est un polyméthylhydrogénosiloxane. Le composé X est donc avantageusement choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant des unités siloxanes de formule :



dans laquelle :

- R représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20, et mieux de 1 à 10 atomes de carbone, comme par exemple un radical alkyle à chaîne courte, comprenant par exemple de 1 à 10 atomes de carbone, en particulier un radical méthyle ou encore un groupement phényle, de préférence un radical méthyle,

- m est égal à 1 ou 2 et

- R' représente :

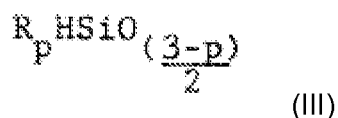
- un groupement hydrocarboné aliphatique insaturé comprenant de 2 à 10, de préférence de 3 à 5 atomes de carbone comme par exemple un groupe vinyle ou un groupe -R''-CH=CHR''' dans lequel R'' est une chaîne hydrocarbonée aliphatique divalente, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, liée à l'atome de silicium et R''' est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un atome d'hydrogène ; on peut citer comme groupement R' les groupements vinyle, allyle et leurs mélanges ; ou

- un groupement hydrocarboné cyclique insaturé comprenant de 5 à 8 atomes de carbone comme par exemple un groupe cyclohexène.

De préférence R' est un groupement hydrocarboné aliphatique insaturé, de préférence un groupe vinyle.

Selon un mode de réalisation, R représente un radical alkyle comprenant de 1 à 10 atomes de carbone ou encore un groupement phényle, et de préférence un radical méthyle, et R' est un groupe vinyle.

Le composé Y peut être avantageusement choisi parmi les polyorganosiloxanes comprenant au moins une unité alkylhydrogénosiloxane de formule suivante :



dans laquelle :

R représente un groupe hydrocarboné monovalent, linéaire ou cyclique, comprenant de 1 à 30 atomes de carbone, comme par exemple un radical alkyle ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 20 et mieux de 1 à 10 atomes de carbone, en particulier un radical méthyle, ou encore un groupement phényle et p est égal à 1 ou 2. De préférence R est un groupement hydrocarboné, de préférence le méthyle.

Selon un mode de réalisation, les compositions comprenant le composé X et/ou Y peut comprendre en outre un composé réactif additionnel tels que :

- les particules organiques ou minérales comprenant à leur surface au moins 2 groupements aliphatiques insaturés, on peut citer par exemple les silices traitées en surface par exemple par des composés siliconés à groupements vinyliques tels que par exemple la silice traitée cyclotetraméthyltetravinylsiloxane,

- des composés silazanes tels que l'hexaméthylidisilazane.

La réaction d'hydrosilylation se fait en présence d'un catalyseur qui peut être présent avec l'un ou l'autre des composés X ou Y ou être présent de manière isolée. Par exemple, ce catalyseur peut être présent dans la composition sous une forme encapsulée si les deux composés X et Y, dont il doit provoquer l'interaction, sont présents dans cette même composition sous une forme non encapsulée ou à l'inverse il peut y être présent sous une forme non encapsulée si au moins l'un des composés X et Y est présent dans la composition sous une forme encapsulée. Le catalyseur est de préférence à base de platine ou d'étain.

Le catalyseur peut être présent en une teneur allant de 0,0001% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition le comprenant.

Les composés X et/ou Y peuvent être associés à des inhibiteurs ou retardateurs de polymérisation, et plus particulièrement des inhibiteurs du catalyseur. De façon non limitative, on peut citer les polyméthylvinylsiloxanes cycliques, et en particulier le tétravinyl tétraméthyl cyclotetrasiloxane, les alcools acétyléniques, de préférence volatils, tels que le méthylisobutynol.

La présence de sels ioniques, tels que l'acétate de sodium peut avoir une influence dans la vitesse de polymérisation des composés.

A titre d'exemple d'une combinaison de composés X et Y réagissant par hydrosilylation en présence d'un catalyseur, on peut citer les références suivantes proposée par la société Dow Corning : DC 7-9800 Soft Skin Adhesive Parts A & B, ainsi que la combinaison des mélanges A et B suivants préparés par Dow Corning :

MELANGE A :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Dimethyl Siloxane, Dimethylvinylsiloxo-terminaux	68083-19-2	55-95	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	10-40	Charge
1,3-Diethenyl-1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane complexes	68478-92-2	Trace	Catalyseur
Tetramethyldivinylsiloxane	2627-95-4	0.1-1	Polymère

MELANGE B :

Ingrédient (Nom INCI)	N°CAS	Teneurs (%)	Fonction
Dimethyl Siloxane, Dimethylvinylsiloxo-terminaux	68083-19-2	55-95	Polymère
Silica Silylate	68909-20-6	10-40	Charge
Dimethyl, Methylhydrogen Siloxane, trimethylsiloxo-terminaux	68037-59-2	1-10	Polymère

Le composé X peut représenter de 0,1 % à 95% en poids par rapport au poids total de la composition le contenant, de préférence de 1% à 90%, et mieux de 5% à 80%.

Le composé Y peut représenter de 0.1 % à 95% en poids par rapport au poids total de la composition le contenant, de préférence de 1% à 90% et mieux de 5% à 80%.

La composition selon l'invention peut comprendre un agent plastifiant favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent plastifiant peut être choisi parmi tous les

composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée.

Tensioactifs ioniques

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un tensioactif ionique.

Les compositions selon l'invention peuvent ainsi comprendre au moins un tensioactif ionique, et le mélange 1) décrit ci-dessus.

Le tensioactif peut être lipophile et/ou hydrophile, utilisé seul ou en couplage. Le tensioactif peut être choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères.

Le tensioactif peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,5 % à 8 % en poids, et préférentiellement allant de 0,5 % à 7 % en poids.

Lorsque le tensioactif ionique est un tensioactif anionique, il est choisi parmi :

- les carboxylates, comme le 2-(2-Hydroxyalkyloxy) acétate de sodium ;
- les taurates et N-acyl N-méthyltaurates ;
- les alkylsulfoacétates ;
- les polypeptides ;
- les dérivés anioniques d'alkyl polyglycoside (acyl-D-galactoside uronate) ;
- les sels d'acides gras en C16-C30 notamment ceux dérivant des amines, comme le stéarate de triéthanolamine et/ou le stéarate d'amino-2-méthyl-2-propane di-ol-1,3 ;
- les sels d'acides gras polyoxyéthylénés notamment ceux dérivant des amines ou les sels alcalins, et leurs mélanges ;
- les esters phosphoriques et leurs sels tels que le "DEA oleth-10 phosphate" (Crodafos N 10N de la société CRODA) ou le phosphate de monocétyle monopotassique (Amphisol K de Givaudan) ;
- les sulfosuccinates tels que le "Disodium PEG-5 citrate lauryl sulfosuccinate" et le "Disodium ricinoleamido MEA sulfosuccinate" ;
- les alkyl sulfates ;
- les iséthionates et N-acyliséthionates ;
- les acylglutamates tels que le "Disodium hydrogenated tallow glutamate" (AMISOFT HS-21 R[®] commercialisé par la société AJINOMOTO) et le sodium stearoyl glutamate (AMISOFT HS-11 PF[®] commercialisé par la société AJINOMOTO) et leurs mélanges ;
- les dérivés de soja comme le potassium soyate ;
- les citrates, comme le Glyceryl stearate citrate (Axol C 62 Pellets de Degussa) ;
- les dérivés de proline, comme le Sodium palmitoyl proline (Sepicalm VG de Seppic), ou le Mélange de Sodium palmitoyl sarcosinate, Magnesium palmitoyl glutamate, Palmitic acid et Palmitoyl proline (Sepifeel One de Seppic) ;
- les lactylates, comme le Sodium stearoyl lactylate (Akoline SL de Karlshamns AB) ;
- les sarcosinates, comme le sodium palmitoyl sarcosinate (Nikkol sarcosinate PN) ou le mélange de Stéaroyl sarcosine et Myristoyl sarcosine 75/25 (Crodasin SM de Croda) ;
- les sulfonates, comme le Sodium C14-17 alkyl sec sulfonate (Hostapur SAS 60 de Clariant) ;
- les glycinates, comme le sodium cocoyl glycinate (Amilite GCS-12 d'Ajinomoto).

Les compositions conformes à l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs tensioactifs amphotériques comme les N-acyl-aminoacides tels que les N-alkyl-aminoacétates et le cocoamphodiacetate disodique et les oxydes d'amines tels que l'oxyde

de stéaramine, les bétaïnes, les N-alkylamidobétaïnes et leurs dérivés, les sultaïnes, les alkyl polyaminocarboxylates, les alkylamphoacétates, ou encore des tensioactifs siliconés comme les diméthicone copolyols phosphates tels que celui vendu sous la dénomination PECOSIL PS 100® par la société PHOENIX CHEMICAL et leurs mélanges.

- 5 De préférence, les compositions selon l'invention comprennent également un élastomère de silicone amphiphile comportant des groupes, séquences ou greffons hydrophiles polyoxyalkylènes, en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylènes, ou des groupes, séquences ou greffons hydrophiles polyglycérols, et pouvant posséder en plus des groupes alkyles latéraux, en particulier des groupes lauryles latéraux, notamment un élastomère de
- 10 silicone polyglycérolé. A titre d'exemple, on utilise un organopolysiloxane réticulé élastomère pouvant être obtenu par réaction d'addition réticulation de diorganopolysiloxane contenant au moins un hydrogène lié au silicium et de composés polyglycérolés ayant des groupements à insaturation éthylénique, notamment en présence de catalyseur platine.
- 15 Comme élastomères de silicone polyglycérolés, on peut utiliser ceux vendus sous les dénominations "KSG-710", "KSG-810", "KSG-820", "KSG-830", "KSG-840" par la société Shin Etsu.

Fibres

- 20 La composition peut comprendre des fibres.

Par "fibre", il faut comprendre un objet de longueur L et de diamètre D tel que L soit supérieur à D, D étant le diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la section de la fibre. En

25 particulier, le rapport L/D (ou facteur de forme) est choisi dans la gamme allant de 3,5 à 2500, de préférence de 5 à 500, et mieux de 5 à 150.

Les fibres utilisables dans la composition de l'invention peuvent être des fibres d'origine synthétique ou naturelle, minérale ou organique. Elles peuvent être courtes ou longues,

30 unitaires ou organisées par exemple tressées, creuses ou pleines. Leur forme peut être quelconque et notamment de section circulaire ou polygonale (carrée, hexagonale ou octogonale) selon l'application spécifique envisagée. En particulier, leurs extrémités sont épointées et/ou polies pour éviter de se blesser.

- 35 En particulier, les fibres ont une longueur allant de 1 µm à 10 mm, de préférence de 0,1 mm à 5 mm et mieux de 0,3 mm à 3 mm. Leur section peut être comprise dans un cercle de diamètre allant de 2 nm à 500 µm, de préférence allant de 100 nm à 100 µm et mieux de 1 µm à 50 µm. Le poids ou titre des fibres est souvent donné en denier ou décitex et représente le poids en gramme pour 9 km de fil. De préférence, les fibres selon l'invention
- 40 ont un titre choisi dans la gamme allant de 0,01 à 10 à deniers, de préférence de 0,1 à 2 deniers et mieux de 0,3 à 0,7 deniers.

De telles fibres sont notamment décrites dans les demandes FR-A-2844710, EP-A-1201221 dont le contenu est incorporé à titre de référence.

- 45 Les fibres peuvent être présentes dans la composition en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 20 % en poids, et préférentiellement allant de 0,1 % à 10 % en poids.

Autres ingrédients et/ou additifs

Les ingrédients décrits ci-dessous peuvent être utilisés seuls en association avec les résines de l'invention ou comme additifs en supplément des autres ingrédients précités en association avec lesdites résines selon l'invention.

Elastomères de silicone

Les compositions selon l'invention peuvent en outre comprendre un élastomère de silicone amphiphile, de préférence choisi parmi les élastomères siliconés polyoxyalkylénés et polyglycérolés.

Comme élastomères de silicone polyoxyalkylénés, on peut citer ceux décrits dans les brevets US5236986, US5412004, US5837793, US5811487.

- 10 Comme élastomères de silicone polyoxyalkylénés, on peut utiliser :
- ceux de nom INCI PEG-10 Dimethicone/Vinyl dimethicone crosspolymer : comme ceux commercialisés sous les dénominations "KSG-21", "KSG-20", par Shin Etsu ;
 - ceux de nom INCI Lauryl PEG-15 Dimethicone/Vinyldimethicone Crosspolymer : comme ceux commercialisés sous les dénominations "KSG-30" et "KSG-31", "KSG-32" (dans l'isododécane), "KSG-33" (dans la trioctanoïne), "KSG-210", "KSG-310" (dans une huile minérale), "KSG-320" (dans l'isododécane), "KSG-330", "KSG-340" par la société Shin Etsu.

Comme élastomères de silicone polyglycérolés, on peut utiliser :

- 20 - ceux de nom INCI Dimethicone (and) Dimethicone/Polyglycerin-3 crosspolymer : comme ceux commercialisés sous les dénominations "KSG-710" par Shin Etsu ;
- ceux de nom INCI Lauryl Dimethicone/Polyglycerin-3 crosspolymer: comme ceux commercialisés sous les dénominations "KSG-840" (dans du squalène) par la société Shin Etsu.

Ces élastomères particuliers, lorsqu'ils sont en association avec les résines selon l'invention, peuvent permettre d'améliorer les propriétés de non transfert et de confort (souplesse) des compositions les comprenant.

Huiles

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une huile.

- 35 L'huile peut être choisie parmi les huiles hydrocarbonées, les huiles siliconées, les huiles fluorées.

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

- 40 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 ester, éther, amine, amide.

- 45 Par huile siliconée, on entend une huile contenant au moins un atome de silicium, et notamment contenant des groupes Si-O.

Par huile fluorée, on entend une huile contenant au moins un atome de fluor.

- 50 La composition selon l'invention peut comprendre au moins une huile volatile.

Par "huile volatile", on entend une huile (ou milieu non aqueux) susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. L'huile volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et

pression atmosphérique, en particulier ayant une pression de vapeur allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10⁻³ à 300 mm de Hg), et de préférence allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et préférentiellement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg) .

- 5 En outre, l'huile volatile a généralement un point d'ébullition, mesuré à pression atmosphérique, allant de 150 °C à 260 °C, et de préférence allant de 170 °C à 250 °C.

La composition selon l'invention peut comprendre une huile volatile hydrocarbonée notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées ayant un point éclair allant de 40 °C à 102 °C, de préférence allant de 40 °C à 55 °C, et préférentiellement allant de 40 °C à 50 °C.

Comme huile volatile hydrocarbonée, on peut citer les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges, et notamment les alcanes ramifiés en C8-C16 comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en C8-C16, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, les esters ramifiés en C8-C16 comme le néopentanoate d'isohexyle, et leurs mélanges. De préférence, l'huile volatile hydrocarbonée est choisie parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges, en particulier parmi l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et est notamment l'isododécane.

Pour de bonnes propriétés de tenue de la couleur tout en conservant un dépôt mat et confortable pour les applications teint, on préférera les solvants volatils hydrocarbonés de 8 à 16 atomes de carbone, en particulier de 9 à 13 atomes de carbone. Comme solvant volatil hydrocarboné en C8 à C16, on peut notamment citer les alcanes linéaires ou ramifiés, en particulier ramifiés, comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en C8-C16, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, et leurs mélanges. De préférence, le solvant volatil hydrocarboné ayant de 8 à 16 atomes de carbone est choisi parmi l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et leur mélange.

Selon un mode de réalisation particulier, le solvant volatil est l'isododécane.

Selon un autre mode particulier de réalisation, le solvant volatil hydrocarboné est un alcane linéaire volatil présentant un point éclair compris dans l'intervalle variant de 70 à 120 °C, et plus particulièrement de 80 à 100 °C, et notamment d'être d'environ 89 °C.

Un alcane linéaire volatil convenant à l'invention est liquide à température ambiante (environ 25 °C).

Selon un mode de réalisation, un alcane convenant à l'invention peut être un alcane linéaire volatil comprenant de 8 à 16 atomes de carbone, en particulier de 10 à 15 atomes de carbone, et plus particulièrement de 11 à 13 atomes de carbone.

Un alcane linéaire volatil convenant à l'invention peut être avantageusement d'origine végétale.

Un tel alcane peut être obtenu, directement ou en plusieurs étapes, à partir d'une matière première végétale comme une huile, un beurre, une cire, etc.

A titre d'exemple d'alcane convenant à l'invention, on peut mentionner les alcanes décrits dans la demande de brevet de la société Cognis WO 2007/068371.

Ces alcanes sont obtenus à partir d'alcools gras, eux-mêmes obtenus à partir d'huile de coprah ou de palme.

A titre d'exemple d'alcane linéaire convenant à l'invention, on peut citer le n-nonane (C9), le n-décane (C10), le n-undécane (C11), le n-dodécane (C12), le n-tridécane (C13), le n-tétradécane (C14), le n-pentadécane (C15), le n-héxadécane (C16) et le n-heptadécane (C17), et leurs mélanges, et en particulier le mélange de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) commercialisé sous la référence de CETIOL UT par la Société Cognis.

Selon un mode de réalisation particulier, un alcane linéaire volatil convenant à l'invention peut être choisi parmi le n-nonane, le n-undécane, le n-dodécane, le n-tridécane, le n-héptadécane, et leurs mélanges.

Plus particulièrement, un alcane linéaire volatil convenant à l'invention peut être mis en œuvre sous la forme d'un mélange n-undécane/n-tridécane.

De préférence, dans un tel mélange, le rapport pondéral n-undécane : n-tridécane peut être 50 : 50 à 90 : 10, de préférence variant de 60 : 40 à 80 : 20, de préférence variant de 65 : 35 à 75 : 25.

En particulier, une composition selon l'invention peut comprendre un mélange n-undécane : n-tridécane dans un rapport pondéral de 70 : 30. Un tel mélange est commercialisé sous la dénomination CETIOL UT par la société COGNIS.

Pour des produits de maquillage de la peau, notamment des fonds de teint et des rouges à lèvres, on utilisera avantageusement des huiles volatiles hydrocarbonées linéaires en ayant de 8 à 16 atomes de carbone.

Comme huile volatile siliconée, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane et leurs mélanges.

L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1 % à 70 % en poids, et préférentiellement allant de 5 % à 50 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une huile non volatile.

Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur les matières kératiniques à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 10^{-3} mm de Hg (0,13 Pa). On peut également définir une huile non volatile comme ayant une vitesse d'évaporation telle que dans les conditions définies précédemment, la quantité évaporée au bout de 30 minutes est inférieure à 0,07mg/cm².

Comme huile non volatile hydrocarbonée, on peut utiliser l'huile de paraffine (ou vaseline), le squalane, le polyisobutylène hydrogéné (huile de Parléam), le perhydrosqualène, l'huile de vison, de tortue, de soja, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'arara, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales ; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique ; les esters gras, notamment en C12-C36, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyl, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de di(2-éthyl hexyle), le malate de diisostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine ; l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique ; les alcools gras supérieurs, notamment en C16- C22, tels que le cétanol, l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol ; et leurs mélanges.

En particulier, pour obtenir un maquillage matifiant le teint, tout en conservant un usage confortable, aussi bien lors de l'application qu'après maquillage, on utilisera les huiles non volatiles hydrocarbonées en C6-C22 pouvant être choisies parmi:

- les carbonates, de formule (I) suivante : $R1-O-C(=O)-O-R'1$, avec R1 et R'1, identiques ou différents, représentent une chaîne alkyle en C4 à C12, et préférentiellement de C5 à C10, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée (de préférence saturée), présentant éventuellement au moins un cycle, saturé ou non, de préférence saturé ;
ces huiles de formule (I) pouvant être le dicaprylyl carbonate, commercialisé sous la dénomination Cetiol CC® par la société COGNIS, le di(éthyl-2-hexyl) carbonate, commercialisé sous la dénomination TEGOSOFT DEC® par la société Goldschmidt, di-isobutyryle carbonate ; di-neopentyl carbonate ; dipentyl carbonate ; di neoheptyl carbonate ; di-heptyl carbonate ; di-isononyl carbonate ; ou di-nonyl carbonate ;
- les monoesters, de formule (II) : $R2-O-C(=O)-R'2$, avec R2 et R'2, identiques ou différents, représentent une chaîne alkyle en C4 à C12, et préférentiellement de C5 à C10, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée (de préférence saturée), présentant éventuellement au moins un cycle, saturé ou non, de préférence saturé ;
ces huiles de formule (II) pouvant être l'éthyl 2-hexyl isobutyrate, éthyl 2-hexyl butyrate, caprylyl butyrate, isononyl isobutyrate, éthyl 2 hexyl hexanoate, isononyl hexanoate, neopentyl hexanoate, caprylyl heptanoate, octyl octanoate, commercialisé sous la dénomination DRAGOXAT EH® par la société SYMRISE, l'isononanoate d'isononyle,
- les di-esters de formule (III) suivante: $R3-O-C(=O)-R'3-C(=O)-O-R''3$, avec R3 et R''3, identiques ou différents, représentent une chaîne alkyle en C4 à C12, et préférentiellement de C5 à C10, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée (de préférence saturée), présentant éventuellement au moins un cycle, saturé ou non, de préférence saturé, et R'3 représente une chaîne alkylène, saturée ou insaturée, en C1 à C4, de préférence de C2 à C4, comme par exemple une chaîne alkylène dérivée de succinate (dans ce cas R'3 est une chaîne alkylène en C2 saturé), maléate (dans ce cas R'3 est une chaîne alkylène en C2 insaturée), glutarate (dans ce cas R'3 est une chaîne alkylène en C3 saturé), ou adipate (dans ce cas R'3 est une chaîne alkylène en C4 saturé) ; en particulier, R3 et R''3 sont choisis parmi isobutyle, pentyle, neopentyle, hexyle, heptyle, neoheptyle, éthyl 2-hexyle, octyle, nonyle, isononyle ; on peut citer préférentiellement le dicaprylyl maléate, notamment commercialisé par la société ALZO ; le succinate de di(2-éthyl hexyle) ;
- les éthers, de formule suivante (IV) : $R4-O-R4'$, avec R4 et R4', identiques ou différents, représentent une chaîne alkyle en C4 à C12, et préférentiellement de C5 à C10, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée (de préférence saturée), présentant éventuellement au moins un cycle, saturé ou non, de préférence saturé ; en particulier, R4 et R4' sont choisis parmi isobutyle, pentyle, neopentyle, hexyle, heptyle, neoheptyle, éthyl 2-hexyle, octyle, nonyle, isononyle ; parmi les composés de formule (IV), on peut citer préférentiellement le dicaprylyl éther, commercialisé sous le nom de Cetiol OE® par la société COGNIS ;
- les tri-esters d'alkyles de formule (V) : $R5-O-C(O)-CH2-CH[-O-C(O)-R'5]-CH2-O-C(O)-R''5$, avec R5, R'5 et R''5, identiques ou différents, représentent une chaîne alkyle en C4-C10, de préférence C5-C8, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée (de préférence saturée), en particulier R5, R'5 et R''5 sont identiques ; de préférence, R5, R'5 et R''5 (en particulier identiques) sont des radicaux alkyles des acides gras suivants : acide caprylique, éthyl-2 hexylique, neopentanoïque, ou neoheptanoïque ; on peut citer préférentiellement, comme composé de formule (V), le caprylique caprique triglycéride, commercialisé notamment sous le nom MYRITOL 318® par la société COGNIS ;
- et leurs mélanges.

L'huile non volatile hydrocarbonée en C6-C22 avantageusement utilisée dans lesdites compositions de maquillage et/ou de soin destinées à matifier le teint est le dicaprylyl carbonate, notamment commercialisé sous le nom de CETIOL CC par la société COGNIS.

Avantageusement, lorsque la composition est destinée au maquillage et/ou au soin des lèvres et comprend une huile non volatile, cette huile est choisie parmi les huiles siliconées phénylées. Une telle huile est également appelée silicone phénylée.

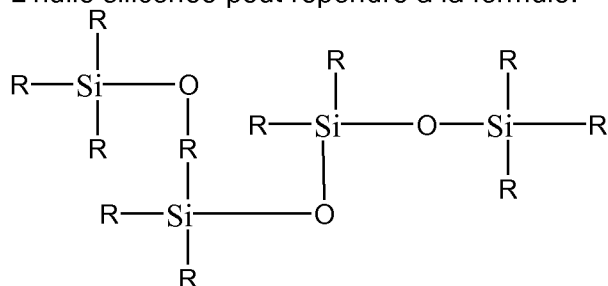
On entend par silicone phénylée, un organopolysiloxane substitué par au moins un groupe phényle.

La silicone phénylée est de préférence non volatile. Par « non volatile », on entend une huile dont la pression de vapeur à température ambiante et pression atmosphérique, est non nulle et inférieure à 0,13 Pa.

- 10 De préférence, le poids moléculaire en poids de l'huile siliconée phénylée est compris entre 500 et 10 000 g/mol.

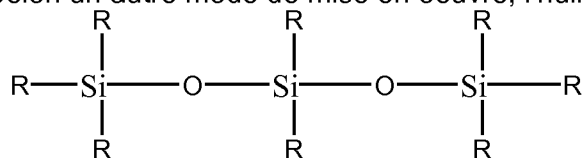
L'huile siliconée peut être choisie parmi les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates.

L'huile siliconée peut répondre à la formule:



- 20 dans laquelle les groupements R représentent indépendamment les uns des autres un méthyle ou un phényle. De préférence dans cette formule, l'huile siliconée comprend au moins trois groupes phényle, par exemple au moins quatre, au moins cinq ou au moins six.

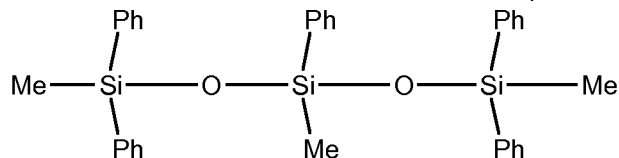
Selon un autre mode de mise en oeuvre, l'huile siliconée répond à la formule



- 25 dans laquelle les groupements R représentent indépendamment les uns des autres un méthyle ou un phényle. De préférence dans cette formule, ledit organopolysiloxane comprend au moins trois groupes phényles, par exemple au moins quatre ou au moins cinq. Des mélanges des organopolysiloxanes phénylés décrits précédemment peuvent être utilisés.

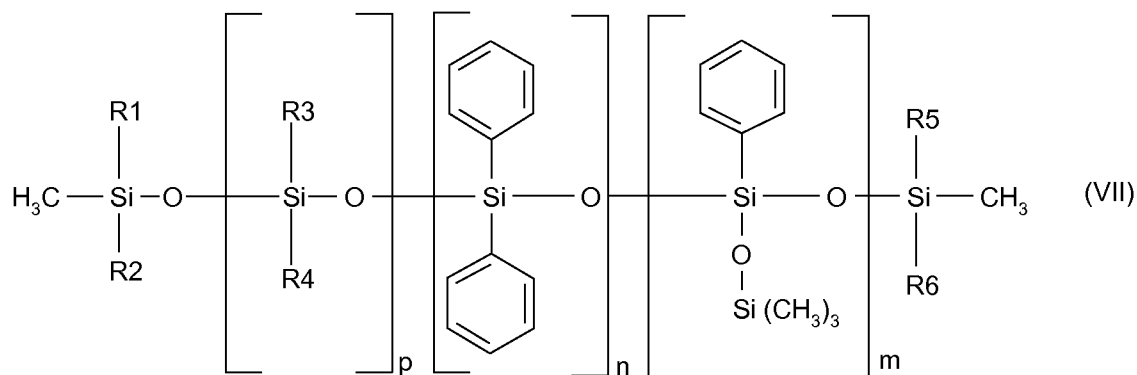
- 30 On peut citer par exemples des mélanges d'organopolysiloxane triphénylé, tétra- ou penta-phénylé.

Selon un autre mode de mise en oeuvre, l'huile siliconée répond à la formule



- 35 dans laquelle Me représente méthyle, Ph représente phényle. Une telle silicone phénylée est notamment fabriquée par Dow Corning sous la référence Dow Corning 555 Cosmetic Fluid (nom INCI : triméthyl pentaphényl trisiloxane). La référence Dow Corning 554 Cosmetic Fluid peut aussi être utilisée.

Selon un autre mode de mise en oeuvre, l'huile siliconée répond à la formule



dans laquelle :

- R1 à R6, indépendamment les uns des autres, sont des radicaux hydrocarbonés, saturés ou insaturés, linéaires cycliques ou ramifiés, en C1-C30,

5 - m, n et p sont, indépendamment les uns des autres, des nombres entiers compris entre 0 et 100, sous réserve que la somme 'n + m' est comprise entre 1 et 100.

De préférence, R1 à R6, indépendamment les uns des autres, représentent un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, en C1-C30, notamment en C1-C12, et en particulier

10 un radical méthyle, éthyle, propyle ou butyle.

Notamment, R1 à R6 peuvent être identiques, et en outre peuvent être un radical méthyle.

De préférence, on peut avoir m=1 ou 2 ou 3, et/ou n=0 et/ou p=0 ou 1., dans la formule (VII).

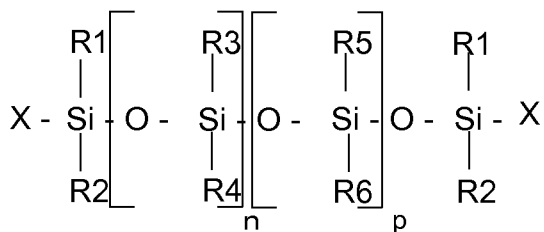
On peut utiliser une huile siliconée phénylée de formule (VI) ayant une viscosité à 25°C comprise entre 5 et 1500 mm²/s (soit 5 à 1500 cSt), de préférence ayant une viscosité

15 comprise entre 5 et 1000 mm²/s (soit 5 à 1000 cSt).

Comme huile siliconée phénylée de formule (VII), on peut utiliser notamment les phényltriméthicones telles que la DC556 de Dow Corning (22,5 cSt), l'huile Silbione 70663V30 de Rhône Poulenc (28 cSt), ou les diphenyldiméthicones telles que les huiles

20 Belsil, notamment Belsil PDM1000 (1000cSt), Belsil PDM 200 (200 cSt) et Belsil PDM 20 (20cSt) de Wacker. Les valeurs entre parenthèses représentent les viscosités à 25°C.

L'huile siliconée non volatile peut être choisie parmi les silicones de formule :



dans laquelle :

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

25 R₃ et R₄ sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un radical aryle,

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

30 n et p étant choisis de manière à conférer à l'huile une masse moléculaire en poids inférieure à 200 000 g/mol, de préférence inférieure à 150 000 g/mol et de préférence encore inférieure à 100 000 g/mol.

L'huile non volatile peut être présente en une teneur allant de 0,1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide non volatile, de préférence allant de 0,5 % à 60 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 50 % en poids.

5 Pour des produits de maquillage de la peau, notamment des fonds de teint et des rouges à lèvres, on utilisera avantageusement des huiles de silicones linéaires volatiles ou non volatiles. L'association des résines selon l'invention et d'une huile siliconée linéaire peut notamment permettre d'améliorer le non transfert.

10 Pour des produits de maquillage de la peau, notamment des rouges à lèvres, on utilisera avantageusement des huiles de silicones phénylées. L'association des résines selon l'invention et d'une huile siliconée phénylée peut notamment permettre d'améliorer la brillance, le confort et diminuer la sensation du collant.

15 Tensioactifs non ioniques

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un tensioactif non ionique.

En particulier, on peut utiliser un émulsionnant possédant à 25 °C une balance HLB (hydrophile-lipophile balance) au sens de GRIFFIN, spécifique de la composition que l'on souhaite obtenir.

20 La valeur HLB selon GRIFFIN est définie dans J. Soc. Cosm. Chem. 1954 (volume 5), pages 249-256.

On peut se reporter au document "Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER", volume 22, p. 333-432, 3^{ème} édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p. 347-377 de cette référence, pour les tensioactifs non ioniques.

Les tensioactifs non ioniques utilisés préférentiellement dans la composition selon l'invention sont choisis parmi :

30 a) les tensioactifs non ioniques de HLB supérieur ou égal à 8 à 25 °C, utilisés seuls ou en mélange; on peut citer notamment :

- les esters et éthers d'oses tels que le mélange de cétylstéaryl glucoside et d'alcools cétylique et stéarylique comme le Montanov 68 de Seppic;

35 - les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) de glycérol ;

- les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) d'alcools gras (notamment d'alcool en C8-C24, et de préférence en C12-C18) tels que l'éther oxyéthyléné de l'alcool cétéarylique à 30 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "Cetareth-30"), l'éther oxyéthyléné de l'alcool stéarylique à 20 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "Steareth-20"), et l'éther oxyéthyléné du mélange d'alcools gras en C12-C15 comportant 7 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "C12-15 Pareth-7") commercialisé sous la dénomination NEODOL 25-7[®] par SHELL CHEMICALS,

45 - les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et de polyéthylène glycol (pouvant comprendre de 1 à 150 motifs d'éthylèneglycol) tels que le stéarate de PEG-50 et le monostéarate de PEG-40 commercialisé sous le nom MYRJ 52P[®] par la société ICI UNIQUEMA,

50 - les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et des éthers de glycérol oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), comme le monostéarate de PEG-200 glycéryle vendu sous la dénomination Simulsol 220 TM[®] par la société SEPPIC ; le stéarate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT S[®] vendu par la société GOLDSCHMIDT, l'oléate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT O[®] vendu par la société GOLDSCHMIDT, le cocoate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit

VARIONIC LI 13[®] vendu par la société SHEREX, l'isostéarate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT L[®] vendu par la société GOLDSCHMIDT et le laurate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT I[®] de la société GOLDSCHMIDT,

- les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et des éthers de sorbitol oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), comme le polysorbate 20 vendu sous la dénomination Tween 20[®] par la société CRODA, le polysorbate 60 vendu sous la dénomination Tween 60[®] par la société CRODA,

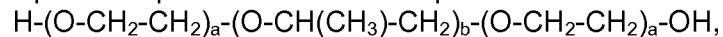
- la diméthicone copolyol, telle que celle vendue sous la dénomination Q2-5220[®] par la société DOW CORNING,

- la diméthicone copolyol benzoate (FINSOLV SLB 101[®] et 201[®] de la société FINTEX),

- les copolymères d'oxyde propylène et d'oxyde d'éthylène, également appelés polycondensats OE/OP,

- et leurs mélanges.

Les polycondensats OE/OP sont plus particulièrement des copolymères consistant en des blocs polyéthylène glycol et polypropylène glycol, comme par exemple les polycondensats tribloc polyéthylène glycol/polypropylène glycol/polyéthylène glycol. Ces polycondensats tribloc ont par exemple la structure chimique suivante :



formule dans laquelle a va de 2 à 120, et b va de 1 à 100.

Le polycondensat OE/OP a de préférence un poids moléculaire moyen en poids allant de 1000 à 15000, et de mieux allant de 2000 à 13000. Avantageusement, ledit polycondensat OE/OP a une température de trouble, à 10 g/l en eau distillée, supérieure ou égale à 20 °C, de préférence supérieure ou égale à 60 °C. La température de trouble est mesurée selon la norme ISO 1065. Comme polycondensat OE/OP utilisable selon l'invention, on peut citer les polycondensats tribloc polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène glycol vendus sous les dénominations SYNPERONIC[®] comme les SYNPERONIC PE/ L44[®] et SYNPERONIC PE/F127[®] par la société ICI.

b) les tensioactifs non ioniques de HLB inférieur à 8 à 25 °C, éventuellement associés à un ou plusieurs agents tensioactif non ioniques de HLB supérieur à 8 à 25 °C, tels que cités ci-dessus tels que :

- les esters et éthers d'oses tels que les stéarate de sucrose, cocoate de sucrose, stéarate de sorbitan et leurs mélanges comme l'Arlatone 2121[®] commercialisé par la société ICI ;

- les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) d'alcools gras (notamment d'alcool en C8-C24, et de préférence en C12-C18) tels que l'éther oxyéthyléné de l'alcool stéarylique à 2 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "Steareth-2") ;

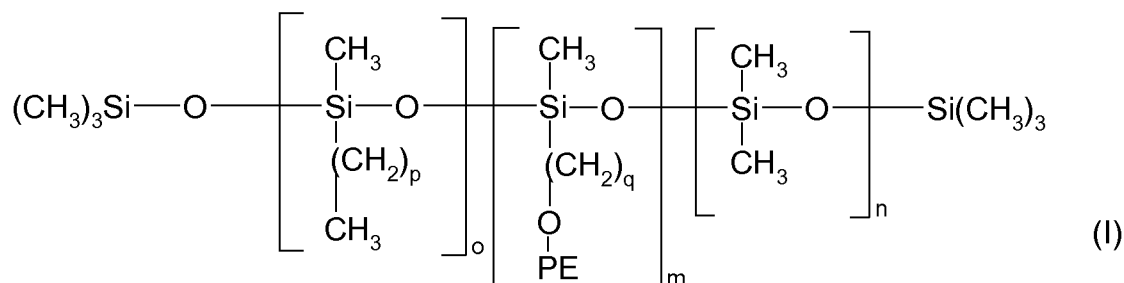
- les esters d'acides gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et de polyol, notamment de glycérol ou de sorbitol, tels que stéarate de glycéryle, stéarate de glycéryle tel que le produit vendu sous la dénomination TEGIN M[®] par la société GOLDSCHMIDT, laurate de glycéryle tel que le produit vendu sous la dénomination IMWITOR 312[®] par la société HULS, stéarate de polyglycéryl-2, tristéarate de sorbitan, ricinoléate de glycéryle ;

- les lécithines, telles que les lécithines de soja (comme Emulmetik 100 J de Cargill, ou Biophilic H de Lucas Meyer) ;

- le mélange de cyclométhicone/diméthicone copolyol vendu sous la dénomination Q2-3225C[®] par la société DOW CORNING.

Le tensioactif non ionique peut aussi être choisi parmi un alkyl C8-C22 diméthicone copolyol, c'est-à-dire un poly méthyl alkyl(C8-C22) diméthyl méthyl siloxane oxypropyléné et/ou oxyéthyléné.

- 5 L'alkyl C8-C22 diméthicone copolyol est avantageusement un composé de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- 10 - PE représente $(-\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x(-\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_y\text{-R}$, R étant choisi parmi un atome d'hydrogène et un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, x allant de 0 à 100 et y allant de 0 à 80, x et y n'étant pas simultanément 0
 - m allant de 1 à 40
 - n allant de 10 à 200
 15 - o allant de 1 à 100
 - p allant de 7 et 21
 - q allant de 0 à 4

et de préférence :

- 20 R = H
 m = 1 à 10
 n = 10 à 100
 o = 1 à 30
 p = 15
 25 q = 3

Comme alkyl C8-C22 diméthicone copolyol, on peut citer le cétyl diméthicone copolyol comme le produit commercialisé sous la dénomination Abil EM-90 par la société Goldschmidt.

- 30 Selon un mode particulier destiné à formuler des émulsions stables, présentant une viscosité faible permettant une application aisée, tout en conférant au produit de maquillage une tenue dans le temps du maquillage une fois appliqué, on utilisera avantageusement au moins un tensioactif non ionique siliconé, éventuellement associé à au moins un tensioactif hydrocarboné et éventuellement en outre au moins une cire:

- 35 Comme tensioactif siliconé non ionique, on peut citer par exemple :

- a) les polydialkyl silicones à groupes latéraux et/ou terminaux hydrophiles polyoxyalkylénés (polyoxyéthylénés (ou POE) et/ou polyoxypropylénés (ou PPO)). De plus, ces tensio-actifs
 40 siliconés comportent, de préférence, des groupes latéraux alkyles en C1 à C20 linéaires ou

ramifiés, de préférence des groupes alkyles linéaires, tels que lauryle ou cétyle. Ces tensio-actifs peuvent encore porter des groupes latéraux organosiloxanes.

En particulier, dans cette première catégorie, on peut citer :

- les polydiméthyl siloxanes à groupes latéraux POE, tels que notamment les KF-6011, KF-6012, KF-6013, KF-6015, KF-6016 et KF-6017 de la société Shin Etsu. ;
- les polydiméthyl siloxanes à groupements latéraux POE et à groupes latéraux alkyles, tels que notamment le Cetyl PEG-PPG 10/1 diméthicone, commercialisé sous la dénomination ABIL EM90 par la société Evonik GOLDSCHMIDT ;
- les polydiméthylsiloxanes ramifiées à groupes latéraux POE, tels que notamment le PEG-9 polydiméthyl siloxyethyl diméthicone, commercialisé sous la dénomination KF-6028 par la société Shin Etsu ;
- les polydiméthyl siloxanes ramifiées à groupes latéraux alkyles, tels que notamment le lauryl PEG-9 polydiméthylsiloxylethyl diméthicone, commercialisé sous la dénomination KF-6038 par la société Shin Etsu.

b) les polydialkyl silicones à groupements latéraux polyglycérolés ou glycérolés. Ces tensio-actifs siliconés comportent en plus, de préférence, des groupes latéraux alkyles en C1 à C20 linéaires ou ramifiés, et de préférence aussi des groupes alkyles linéaires tels que lauryl ou cetyl. De même, ces tensio-actifs siliconés et glycérolés peuvent, en plus, porter des groupes latéraux organosiloxanes.

En particulier, dans cette catégorie, on peut citer :

- les polydiméthyl siloxanes à groupes latéraux polyglycérolés, tel que le polyglycéryl -3 disiloxane diméthicone, commercialisé sous la dénomination KF-6100 par la société Shin Etsu ;
- les polydiméthyl siloxanes ramifiés et à groupes latéraux polyglycérolés, tel que le polyglycéryl -3 polydiméthylsiloxylethyl diméthicone, commercialisé sous la dénomination KF-6104 par la société Shin Etsu ;
- les polydiméthyl siloxanes ramifiés, à groupes latéraux polyglycérolés et à groupe latéraux alkyles, tel que le lauryl polyglycéryl -3 polydiméthyl siloxyethyl diméthicone, commercialisé sous la dénomination KF-6105 par la société Shin Etsu.

Parmi les tensioactifs non ioniques siliconés, on préfère le Cetyl PEG/PPG - 10/1 diméthicone, commercialisé sous la dénomination ABIL EM90 par la société EVONIK GOLDSCHMIDT.

Le tensioactif siliconé non ionique est avantageusement en association avec au moins un tensioactif organique non ionique.

Comme tensioactif organique non ionique, on peut citer les esters d'acides gras de polyols comme les mono-, di-, tri- ou sesqui-oléates ou stéarates de sorbitol ou de glycérol, les laurates de glycérol ou de polyéthylène glycol ; les esters d'acides gras de polyéthylène glycol (monostéarate ou monolaurate de polyéthylène glycol) ; les esters d'acides gras (stéarate, oléate) de sorbitol polyoxyéthylénés ; les alkyl (lauryl, cétyl, stéaryl, octyl) éthers polyoxyéthylénés.

Parmi les tensio-actifs organiques non ioniques, on préfère :

- les esters d'acides gras polyglycérolés comportant au moins 3 motifs glycérol éther, tel que le polyglycéryl 3 ;
- les esters d'acides gras polyoxyalkylénés (polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés), comportant de préférence au moins 3 groupes oxyéthylène ;
- les éthers d'alcools gras et de polyglycérols avec au moins 3 motifs éther de glycéryle ;
- les éthers d'alcools gras et de polyoxyalkylène (POE et/ou POE/PPO) avec au moins 3 groupes POE.

Parmi les tensioactifs organiques non ioniques, on préfère le polyglyceryl-4 isostéarate commercialisé sous la dénomination ISOLAN GI34® par la société EVONIK GOLDSCHMIDT.

5 En association avec le tensioactif siliconé non ionique et le tensioactif organique non ionique, on pourra utiliser avantageusement au moins une cire.

Parmi les cires, on préfère le mélange de stéarate d'éthylène glycol acétyl / tri-stéarate de glycéryl, notamment commercialisé sous la dénomination UNITWIX par la société UNITED GARDIAN.

10 Matières colorantes

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une matière colorante.

15 La matière colorante peut être choisie parmi les matières colorantes pulvérulentes (notamment les pigments et les nacres), les matières colorantes hydrosolubles ou liposolubles.

20 Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

25 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, 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, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

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

35 On peut également citer les pigments à effet tels 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, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.

40 Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane 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 nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. On peut
45 également utiliser les pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

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

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

Les matières colorantes pulvérulentes telles que décrites précédemment peuvent être traitées en surface totalement ou partiellement avec un agent hydrophobe, en particulier un

composé de nature siliconée, un composé de nature fluorée, un composé de nature fluoro-siliconée, un acide gras ou acide aminé ou un de leurs mélanges.

Par composé siliconé, on entend un composé comprenant au moins un atome de silicium.

5 Par composé fluoré, on entend un composé comprenant au moins un atome de fluor.

Par composé fluoro-siliconé, on entend un composé comprenant au moins un atome de fluor et au moins un atome de silicium.

10 A titre d'exemple, l'agent de traitement hydrophobe peut être choisi parmi les silicones comme les méthicones, les diméthicones, les perfluoroalkylsilanes, les perfluoroalkylsilazanes, le triéthoxy caprylsilane, le triéthoxysilyléthyl polydiméthylsiloxéthyl hexyl diméthicone ; les acides gras comme l'acide stéarique ; les savons métalliques comme le dimyrystate d'aluminium, le sel d'aluminium du glutamate de suif hydrogéné; les perfluoroalkyl phosphates, les polyoxydes d'hexafluoropropylène, les polyorganosiloxanes
15 comprenant des groupes perfluoroalkylles perfluoropolyéthers, les polymères acryliques greffés silicone (notamment décrits dans la demande JP-A-05-339125 dont le contenu est incorporé à titre de référence) ; les acides aminés ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine, le trisostéaryle titanate d'isopropyle, le sébacate d'isostéaryle, et leurs mélanges.

20 Les matières colorantes pulvérulentes traitées en surface peuvent être préparées selon des techniques de traitement de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique ou mécanique bien connues de l'homme de l'art. On peut également utiliser des produits commerciaux.

25 L'agent de surface peut être absorbé ou adsorbé sur les matières colorantes pulvérulentes par évaporation de solvant, réaction chimique et création d'une liaison covalente.

Selon une variante, le traitement de surface consiste en un enrobage des matières colorantes pulvérulentes.

30 L'enrobage peut représenter de 1 à 300% en poids du poids des matières colorantes pulvérulentes non traitées, par exemple de 5 à 200%, en particulier de 10 à 100% en poids du poids de matières colorantes pulvérulentes non traitées.

L'enrobage peut représenter de 0,1 à 10% en poids, et en particulier de 1 à 5% en poids du poids total de la matière colorante pulvérulente enrobée.

35 L'enrobage peut être réalisé par exemple par adsorption d'un agent de surface liquide à la surface des matières colorantes pulvérulentes par simple mélange sous agitation matières colorantes pulvérulentes et dudit agent de surface, éventuellement à chaud, préalablement à l'incorporation des particules dans les autres ingrédients de la composition de maquillage ou de soin.
40

L'enrobage peut être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des matières colorantes pulvérulentes et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les matières colorantes pulvérulentes. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4 578 266.

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

50 Agent de surface fluoré

Les particules solides peuvent être traitées en surface totalement ou partiellement avec un composé de nature fluorée.

55 Les agents de surface fluorés peuvent être choisis parmi les phosphates de perfluoroalkyle, les perfluoropolyéthers, les polytétrafluoropolyéthylène (PTFE) et les perfluoroalcanes.

Les perfluoropolyéthers sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-486135, et vendus sous les dénominations commerciales FOMBLIN par la société MONTEFLUOS.

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

- 10 Les perfluoroalcanes peuvent être des perfluoroalcanes linéaires ou cycliques. Parmi les perfluoroalcanes linéaires, on peut citer la série des alcanes linéaires, tels que le perfluorooctane, le perfluorononane ou le perfluorodécane. Parmi les perfluoroalcanes cycliques, on peut citer les perfluorocycloalcanes, les perfluoro(alkylcycloalcanes), les perfluoropolycycloalcanes, les hydrocarbures perfluorés aromatiques (les perfluoroarènes). Parmi les perfluoroalcanes, on peut aussi citer les composés organo perfluorés
- 15 hydrocarbonés comportant au moins un hétéroatome.

- 20 Parmi les perfluorocycloalcanes et les perfluoro(alkylcycloalcanes), on peut citer la perfluorodécaline vendue sous la dénomination de "FLUTEC PP5 GMP" par la Société RHODIA, la perfluoro(méthyl-décaline), les perfluoro(C3-C5 alkyl-cyclohexanes) tels que le perfluoro(butylcyclohexane).

- 25 Parmi les perfluoropolycycloalcanes, on peut citer les dérivés de bicyclo [3.3.1] nonane tel que le perfluorotriméthylbicyclo [3.3.1] nonane, les dérivés de l'adamantane, tels que le perfluorodiméthyladamantane, et les dérivés perfluorés de phénanthrène hydrogéné, tels que le tétracosafuoro-tétradécahydrophénanthrène.

Parmi les perfluoroarènes, on peut citer les dérivés perfluorés du naphthalène comme le perfluoronaphthalène et le perfluorométhyl-1-naphthalène.

- 30 A titre d'exemple de références commerciales de pigments traités avec un composé fluoré, on peut citer :
- L'oxyde de fer jaune/phosphate de perfluoroalkyle, vendu en particulier sous la référence PF 5 Yellow 601 par la société Daito Kasei,
 - L'oxyde de fer rouge/phosphate de perfluoroalkyle, vendu en particulier sous la référence
 - 35 PF 5 Red R 516L par la société Daito Kasei,
 - L'oxyde de fer noir/phosphate de perfluoroalkyle, vendu en particulier sous la référence PF 5 Black BL 100 par la société Daito Kasei,
 - Le dioxyde de titane/phosphate de perfluoroalkyle, vendu en particulier sous la référence PF 5 TiO2 CR 50 par la société Daito Kasei,
 - 40 - L'oxyde de fer jaune/perfluoropolyméthylisopropylether, vendu en particulier sous la référence Iron oxyde yellow BF-25-3 par la société Toshiki,
 - Le DC Red 7/perfluoropolyméthylisopropylether, vendu en particulier sous la référence D&C Red 7 FHC par la société Cardre Inc.,
 - 45 - Le DC Red 6/PTFE, vendu en particulier sous la référence T 9506 par la société Warner – Jenkinson,

Agent de traitement acide gras ou acide aminé

- 50 L'agent de traitement hydrophobe peut être choisi parmi les acides gras, comme l'acide stéarique ; les savons métalliques, comme le dimyristate d'aluminium, le sel d'aluminium du glutamate de suif hydrogéné ; les acides aminés ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine, le trisostéaryle titanate d'isopropyle (ou encore appelé ITT), et leurs mélanges. Les acides aminés N-acylés peuvent comprendre un groupe acyle ayant de 8 à 22 atomes de carbone, comme par exemple un groupe 2-éthyl-hexanoyle, caproyle, lauroyle, myristoyle, palmitoyle, stéaroyle, cocoyle. Les sels de ces composés peuvent être les sels d'aluminium,

de magnésium, de calcium, de zirconium, de zinc, de sodium, de potassium. L'acide aminé peut être par exemple la lysine, l'acide glutamique, l'alanine.

5 Les acides gras sont dans la présente invention en particulier des acides de chaînes hydrocarbonées ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence ayant de 5 à 18 atomes de carbone. La chaîne hydrocarbonée peut être saturée, monoinsaturée ou polyinsaturée.

10 A titre d'exemple de pigments enrobés d'acides gras, on peut citer ceux vendus sous la référence commerciale NAI-TAO-77891, NAI – C33-8073 – 10, NAI – C33-8075, NAI – C47-051 – 10, NAI – C33-115, NAI – C33-134, NAI – C33-8001-10, NAI – C33-7001-10, NAI – C33-9001-10 de la Société MIYOSHI KASEI.

Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

15 Les colorants liposolubles, synthétiques ou naturels sont, par exemple, le DC Red 17, le DC Red 21, le DC Red 27, le DC Green 6, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC Orange 5, le rouge Soudan, les carotènes (le β -carotène, le lycopène), les xanthophylles (capsanthine, capsorubine, lutéine), l'huile de palme, le brun Soudan, le jaune quinoléine, le rocou, le curcumin.

20 Les matières colorantes, en particulier les pigments traités avec un agent hydrophobe, peuvent être présents dans la composition en une teneur allant de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 30 % en poids, et préférentiellement allant de 1 % à 20 % en poids.

25 La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les anti-oxydants, les agents anti-chute des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

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

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention est un rouge à lèvres.

40 Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention est sous forme liquide à 25°C.

Selon un autre mode de réalisation la composition est sous forme solide à 25°C. Dans le cas d'un rouge à lèvres, il peut d'agir d'un stick de rouge à lèvres ou d'un rouge à lèvres coulé en coupelle par exemple.

45 Selon un autre aspect, l'invention se rapporte également à un procédé de maquillage et/ou de soin cosmétique des matières kératiniques comprenant une étape d'application d'une composition selon l'invention sur lesdites matières.

50 Selon un autre aspect, l'invention concerne également un ensemble cosmétique comprenant :

- i) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
- ii) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'invention.

55

Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier.

5 L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, d'une bande déchirable, ou d'une capsule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée sur le corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, une valve, ou un clapet.

10

Le récipient peut être associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut être également sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage.

15

De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère, d'un feutre, ou d'une spatule. L'applicateur peut être libre (houppette ou éponge) ou solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5 492 426.

20

L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959.

Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement. A titre d'exemple, le produit peut être disposé sur un support imprégné, notamment sous forme d'une lingette ou d'un tampon, et disposé (à l'unité ou plusieurs) dans une boîte ou dans un sachet. Un tel support incorporant le produit est décrit par exemple dans la demande WO 01/03538.

25

L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

30

Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène. Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal (ou alliage).

40

Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.

45

Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient. Alternativement, notamment lorsque le produit est sous forme d'un stick, ce dernier peut être entraîné par un mécanisme à piston. Toujours dans le cas d'un stick, notamment de produit de maquillage (rouge à lèvres, fond de teint, etc.), le récipient peut comporter un mécanisme, notamment à crémaillère, ou avec une tige filetée, ou avec une rampe hélicoïdale, et apte à déplacer un stick en direction de ladite ouverture. Un tel

50

mécanisme est décrit par exemple dans le brevet FR 2 806 273 ou dans le brevet FR 2 775 566. Un tel mécanisme pour un produit liquide est décrit dans le brevet FR 2 727 609.

5 Le récipient peut être constitué d'un boîtier avec un fond délimitant au moins un logement contenant la composition, et un couvercle, notamment articulé sur le fond, et apte à recouvrir au moins en partie ledit fond. Un tel boîtier est décrit par exemple dans la demande WO 03/018423 ou dans le brevet FR 2 791 042.

10 Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.

15 La composition peut être à la pression atmosphérique à l'intérieur du récipient (à température ambiante) ou pressurisée, notamment au moyen d'un gaz propulseur (aérosol). Dans ce dernier cas, le récipient est équipé d'une valve (du type de celles utilisées pour les aérosols).

20 La présente invention a également pour objet un procédé de maquillage des lèvres, comprenant l'application sur lesdites lèvres d'une composition selon l'invention. Dans la demande, les teneurs, sauf mention express contraire, sont exprimées en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Les exemples suivants ont pour but d'illustrer les compositions et procédés selon cette invention, mais ne sont en aucun cas limitatifs de la portée de l'invention. Toutes les parties et pourcentages dans les exemples sont en poids et toutes les mesures ont été obtenues à environ 23 °C, sauf indication contraire.

Exemple N° 1 : Obtention du mélange de résines MQ et T propyle selon l'invention

Matériaux

30 Résine MQ = une résine MQ de formule $M_{0,43}Q_{0,57}$ et de $M_n = 3\,230$ dissoute dans du xylène à 70,8 % en poids de solides. La résine MQ a été fabriquée selon les techniques décrites par Daudt dans le brevet US 2 676 182.

35 Résine T propyle = une résine de propyle silsesquioxane à 74,8 % en poids dans du toluène. La résine de propyle silsesquioxane a été obtenue par hydrolyse de propyle trichlorosilane.

40 Différentes solutions de résine MQ et de résine de T propyle sont mélangées dans un tricol muni d'un agitateur. Des aliquots de chaque mélange sont placés dans une coupelle en aluminium de 2 pouces de diamètre, et chauffées sous vide à une température de 110°C pendant une heure, suivi de 1h25 à 140°C. Des observations qualitatives visuelles sur la clarté et la dureté des mélanges obtenus sont faites (voir tableau 1 suivant) :

Tableau 1

45

Exemple #	MQ (g)	T propyle (g)	Aliquot (g)	Aliquot séché (g)	% en poids de résine MQ	Clarté	Dureté
1-a	0.00	13.46	2.0475	1.5361	0.0	Clair	Aspect gomme ; solide mou
1-b	1.40	12.03	2.0643	1.5415	9.9	Clair	Solide mou
1-c	2.88	16.74	2.0840	1.5517	14.0	Clair	Plus dur

							que 1-b
1-d	4.19	9.39	2.0746	1.5414	29.7	Clair	Plus dur que 1-c
1-e	5.72	8.14	2.1066	1.5606	39.9	Clair	Plus dur que 1-d
1-f	7.11	6.82	2.0257	1.4968	49.6	Clair	Plus dur que 1-e

Les résultats obtenus montrent la miscibilité inattendue des résines MQ et T propyle, basée sur la clarté du mélange sans solvant et la dureté croissante à mesure que la quantité de résine MQ croît.

5

Selon une alternative nommée 1-g, on utilise le mélange décrit à l'exemple 22 de la demande WO2005/075567 dans lequel le rapport pondéral entre la résine MQ et la résine T propyle est de 85/15.

10

Selon une alternative nommée 1-h, on utilise le mélange de résines décrit à l'exemple 13 de la demande WO2007/145765 dans lequel le rapport pondéral entre la résine MQ et la résine T propyle est de 60/40.

Exemple 2 : Rouge à lèvres liquide

15

Les formules de rouge à lèvres liquides suivantes ont été préparées.

Composés	Nom commercial	Fournisseur	Composition 1 selon l'invention (% en poids)	Composition 2 selon l'invention (% en poids)
MQ - T PROPYL (60:40) SILICONE RESIN (selon l'exemple 1-h ci-dessus) A 60.0% DANS ISODODECANE	DOW CORNING MQ-1603 S	DOW CORNING	79.92	-
MQ - T PROPYL (85:15) SILICONE RESIN (selon l'exemple 1-g ci-dessus) A 60.0% DANS ISODODECANE	DOW CORNING MQ-1603 H	DOW CORNING	-	79.92
DIMETHICONE (and) DIMETHICONE CROSSPOLYMER	DOW CORNING 9041 SILICONE ELASTOMER BLEND	DOW CORNING	3.51	3.51
DIMETHICONE	DOW CORNING 200 FLUID 5 CST	DOW CORNING	4.40	4.40
Copolymère de pentaerythritol 20/ d'acide benzoïque 4/ d'acide isostearique 56/ acide isophtalique 20 (tel que préparé dans l'exemple 2 de EP-A-1870082)	MEXOMERE PAW	CHIMEX	5.00	5.00
ISODODECANE	ISODODECANE	INEOS	6.17	6.17
RED 7	UNIPURE RED LC 3079 OR	LCW (SENSIENT)	1.00	1.00
Total :			100	100

20

Mode opératoire :

- Les charges et les pigments éventuellement présents sont broyés dans une partie de la phase huileuse.

- b. Le reste des ingrédients liposolubles sont ensuite mélangés à une température de l'ordre de 100 °C. Le broyat est alors ajouté dans la phase huileuse.
- c. On place le mélange sous agitation RAYNERI pendant 45 min et on ajoute la résine siloxane à température ambiante.
- d. On coule la formule dans des bouillottes étanches à l'isododécane.

Les compositions obtenues sont brillantes et présentent une bonne rémanence de la brillance.

Exemple 3 : Rouge à lèvres liquide

Les formules de rouge à lèvres liquides suivantes ont été préparées selon le meme protocole que celui décrit précédemment

Composés	Nom commercial	Fournisseur	Composition 3 selon l'invention (% en poids)	Composition 4 selon l'invention (% en poids)
MQ - T PROPYL (60:40) SILICONE RESIN (selon l'exemple 1-h ci-dessus) A 60.0% DANS ISODODECANE	DOW CORNING MQ-1603 S	DOW CORNING	79.92	-
MQ - T PROPYL (85:15) SILICONE RESIN (selon l'exemple 1-g ci-dessus) A 60.0% DANS ISODODECANE	DOW CORNING MQ-1603 H	DOW CORNING	-	79.92
DIMETHICONE (and) DIMETHICONE CROSSPOLYMER	DOW CORNING 9041 SILICONE ELASTOMER BLEND	DOW CORNING	3.51	3.51
DIMETHICONE	DOW CORNING 200 FLUID 5 CST	DOW CORNING	4.40	4.40
Copolymère de pentaerythritol 16,8/ d'acide benzoïque 1,8/ d'acide stearique 65,5/ acide isophtalique 15,9 (tel que préparé dans l'exemple 6 de EP-A-1870082)	MEXOMERE PBA	CHIMEX	5.00	5.00
ISODODECANE	ISODODECANE	INEOS	6.17	6.17
RED 7	UNIPURE RED LC 3079 OR	LCW (SENSIENT)	1.00	1.00
Total :			100	100

Les compositions obtenues sont brillantes et présentent une bonne rémanence de la brillance.

On reproduit les exemples 2 et 3 précédents en remplaçant dans les différentes compositions la résine MQ :T 60 :40 poids pour poids par la résine MQ :T telle que préparée dans l'exemple 1-f (qui correspond à une résine MQ :T (51:49)) également solubilisée dans 60% d'isododécane. On obtient des résultats similaires à ceux obtenus avec la résine MQ :T (60 :40).

Revendications

1. - Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable :

a) une résine de siloxane comprenant au moins 80% en moles d'unités :

(i) $(R'_3SiO_{1/2})_a$ et

(ii) $(SiO_{4/2})_b$

dans lesquelles

- R' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino, avec la condition qu'au moins 95% en moles des groupes R' sont des groupes alkyles,
- a et b ont des valeurs strictement supérieures à 0 ;
- et le rapport a/b est compris entre 0,5 et 1,5,

b) une résine propyl silsesquioxane comprenant au moins 80% en moles d'unités $(R''SiO_{3/2})$ dans lesquelles R'' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino, avec la condition qu'au moins 80% en moles des groupes R'' sont des groupes propyles,

le rapport pondéral entre les résines a) et b) étant compris entre 1/99 et 99/1, en particulier entre 85/15 et 15/85,

les résines a) et b) n'étant pas liées l'une avec l'autre par des liaisons covalentes,

et le nombre d'unités M du mélange final étant strictement inférieur au nombre d'unités (T+Q),

et

c) au moins un polycondensat susceptible d'être obtenu par réaction :

- de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un polyol comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles;

- de 30 à 80% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32 atomes de carbone;

- de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en outre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone;

- de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant au moins 2 groupes carboxyliques COOH, notamment 2 à 4 groupes COOH; et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique.

2. - Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable :

a) une résine de siloxane comprenant au moins 80% en moles d'unités :

(i) $(R'_3SiO_{1/2})_a$ et

(ii) $(SiO_{4/2})_b$

dans lesquelles

- R' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,

avec la condition qu'au moins 95% en moles des groupes R' sont des groupes alkyles,

- a et b ont des valeurs strictement supérieures à 0 ;
- et le rapport a/b est compris entre 0,5 et 1,5,

et

b) une résine propyl silsesquioxane filmogène comprenant au moins 80% en moles d'unités ($R''SiO_{3/2}$) dans lesquelles R'' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino, avec la condition qu'au moins 40% en moles des groupes R'' sont des groupes propyles,

le rapport pondéral entre les résines a) et b) étant compris entre 1/99 et 99/1, en particulier entre 85/15 et 15/85,

les résines a) et b) n'étant pas liées l'une avec l'autre par des liaisons covalentes,

et le nombre d'unités M du mélange final étant strictement inférieur au nombre d'unités (T+Q),

et

c) au moins un polycondensat susceptible d'être obtenu par réaction :

- de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un polyol comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles;

- de 30 à 80% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32 atomes de carbone;

- de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en outre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone;

- de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant au moins 2 groupes carboxyliques COOH, notamment 2 à 4 groupes COOH; et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique.

3. - Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable :

a) une résine de siloxane comprenant au moins 80% en moles d'unités :

(i) $(R'_3SiO_{1/2})_a$ et

(ii) $(SiO_{4/2})_b$

dans lesquelles

- R' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,

avec la condition qu'au moins 95% en moles des groupes R' sont des groupes alkyles,

- a et b ont des valeurs strictement supérieures à 0 ;

- et le rapport a/b est compris entre 0,5 et 1,5,

et

b) une résine propyl silsesquioxane comprenant au moins 80% en moles d'unités ($R''SiO_{3/2}$) dans lesquelles R'' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle,

un groupement carbinol ou un groupement amino, avec la condition qu'au moins 40% en moles des groupes R'' sont des groupes propyles,

le rapport pondéral entre les résines a) et b) étant compris entre 1/99 et 99/1, en particulier entre 85/15 et 15/85,

les résines a) et b) n'étant pas liées l'une avec l'autre par des liaisons covalentes,

et le nombre d'unités M du mélange final étant strictement inférieur au nombre d'unités (T+Q),

et

c) au moins un polycondensat susceptible d'être obtenu par réaction :

- de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un polyol comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles;

- de 30 à 80% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32 atomes de carbone;

- de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en outre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone;

- de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant au moins 2 groupes carboxyliques COOH, notamment 2 à 4 groupes COOH; et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique,

les résines de siloxane et propyl silsesquioxane étant formulées dans la composition via un mélange susceptible d'être obtenu selon le procédé suivant :

- Mélange d'une solution de résine de siloxane avec une solution de résine propyl silsesquioxane, puis

- Chauffage, sous les conditions spécifiques suivantes :

- chauffage de façon homogène pendant au moins 1 heure, de préférence entre 1h et 5h, à une seule température ou à des paliers de températures compris entre 90°C et 250°C;

- à la condition que ce chauffage se fasse sans présence d'un catalyseur de condensation chimique entre les deux résines.

4. - Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le mélange de résines a) et b) est susceptible d'être obtenu selon le procédé comprenant, après ou même pendant l'étape de mélange, une étape supplémentaire de distillation partielle ou totale des solvants aromatiques, en les remplaçant par un solvant volatil cosmétiquement acceptable.

5. - Composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable :

a) une résine de siloxane comprenant au moins 80% en moles d'unités :

(i) $(R'_3SiO_{1/2})_a$ et

(ii) $(SiO_{4/2})_b$

dans lesquelles

- R' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino,

avec la condition qu'au moins 95% en moles des groupes R' sont des groupes alkyles,

- a et b ont des valeurs strictement supérieures à 0 ;

- et le rapport a/b est compris entre 0,5 et 1,5,
et

5 b) une résine propyl silsesquioxane comprenant au moins 80% en moles d'unités ($R''SiO_{3/2}$) dans lesquelles R'' représente indépendamment un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupement aryle, un groupement carbinol ou un groupement amino, avec la condition qu'au moins 40% en moles des groupes R'' sont des groupes propyles,

10 le rapport pondéral entre les résines a) et b) étant compris entre 1/99 et 99/1, en particulier entre 85/15 et 15/85, les résines a) et b) n'étant pas liées l'une avec l'autre par des liaisons covalentes,
15 et le nombre d'unités M du mélange final étant strictement inférieur au nombre d'unités (T+Q),
et

c) au moins un polycondensat susceptible d'être obtenu par réaction :
20 - de 10 à 30% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un polyol comprenant 3 à 6 groupes hydroxyles;
- de 30 à 80% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique non aromatique, saturé ou insaturé, linéaire, ramifié et/ou cyclique, comprenant 6 à 32 atomes de carbone;
25 - de 0,1 à 10 % en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone, éventuellement en outre substitué par 1 à 3 radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires, ramifiés et/ou cycliques, qui comprennent 1 à 32 atomes de carbone;
- de 5 à 40% en poids, par rapport au poids total du polycondensat, d'au moins un acide polycarboxylique, saturé ou insaturé, voire aromatique, linéaire, ramifié et/ou cyclique,
30 comprenant au moins 2 groupes carboxyliques COOH, notamment 2 à 4 groupes COOH; et/ou un anhydride cyclique d'un tel acide polycarboxylique,

les résines de siloxane et propyl silsesquioxane étant formulées dans la composition via un mélange susceptible d'être obtenu selon le procédé suivant :

- 35
- Mélange d'une solution de résine de siloxane avec une solution de résine propyl silsesquioxane, puis
 - Chauffage, sous les conditions spécifiques suivantes :
 - chauffage de façon homogène dans un extrudeur pendant au moins 10 minutes, de préférence entre 10 minutes et 2h, à une seule température ou à des paliers de température compris entre 90°C et 250°C ;
 - à la condition que ce chauffage se fasse sans présence d'un catalyseur de condensation chimique entre les deux résines.
- 40

45 6. - Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le mélange de résines a) et b) est susceptible d'être obtenu selon le procédé comprenant, après ou même pendant l'étape de mélange, une étape supplémentaire de distillation partielle ou totale des solvants aromatiques, en sortant directement le mélange à l'état solide.

50 7. – Composition selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que la résine a) comprend des groupements silanols $-SiOH$ résiduels, en quantité comprise entre 2 et 10% en poids de la résine MQ, de préférence entre 2 et 5% en poids de la résine MQ.

55 8. – Composition selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que la résine b) comprend des groupes résiduels silanols $-SiOH$ en quantité comprise entre 2 et 10% en

poids de la résine b), et/ou des groupes alcoxy en quantité inférieure ou égale à 20% en poids de la résine b).

9. – Composition selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que le radical R' de la résine a) représente indépendamment :

- un groupement alkyle ayant de 1 à 8 atomes choisi parmi les groupements méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle et octyle ;

- un groupement aryle choisi parmi les groupements phényle, naphthyle, benzyle, tolyle, xylyle, xényle, méthylphényle, 2-phényléthyle, 2-phényl-2-méthyléthyle, chlorophényle, bromophényle et fluorophényle ;

- un groupement carbinol choisi parmi les groupements de formule R¹OH dans laquelle R¹ représente un radical hydrocarboné bivalent comportant au moins 3 atomes de carbone ou un radical hydrocarboxy bivalent comportant au moins 3 atomes de carbone, et les groupements de formule R²OH dans laquelle R² représente

un radical arylène -(CH₂)_xC₆H₄-, x ayant une valeur comprise entre 0 et 10,

-CH₂CH(CH₃)(CH₂)_xC₆H₄-, x ayant une valeur comprise entre 0 et 10,

-(CH₂)_xC₆H₄(CH₂)_x-, x ayant une valeur comprise entre 1 et 10 ;

- un groupement amino choisi parmi les groupements de formule -R³NH₂ ou -R³NHR⁴NH₂, R³ représentant un radical hydrocarboné bivalent ayant au moins 2 atomes de carbone et R⁴ représentant un radical hydrocarboné bivalent ayant au moins 2 atomes de carbone.

10. – Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le groupement R¹ est choisi parmi :

- les radicaux alkylène -(CH₂)_x-, la valeur de x étant comprise entre 3 et 10,

-CH₂CH(CH₃)-,

-CH₂CH(CH₃)CH₂-,

-CH₂CH₂CH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂- et

-OCH(CH₃)(CH₂)_x-, la valeur de x étant comprise entre 1 et 10.

11. – Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée en ce que les groupements R³ et R⁴ sont choisis parmi les groupements éthylène, propylène, -CH₂CHCH₃-, butylène, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, pentaméthylène, hexaméthylène, 3-éthyl-hexaméthylène, octaméthylène et décaméthylène.

12. – Composition selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisée en ce que les groupements amino sont choisis parmi :

-CH₂CH₂CH₂NH₂,

-CH₂(CH₃)CHCH₂(H)NCH₃,

-CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂,

-CH₂CH₂NH₂,

-CH₂CH₂NHCH₃,

-CH₂CH₂CH₂CH₂NH₂,

-(CH₂CH₂NH)₃H et

-CH₂CH₂NHCH₂CH₂NHC₄H₉.

13. – Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le radical R' est un groupement méthyle.

14. – Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine b) est telle qu'au moins 90% en moles des groupes R'' sont des groupes propyles.

15. – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polyester est susceptible d'être obtenu par réaction :

- de 10 à 30 % en poids de tétraol ayant de 4 à 10 atomes de carbone ;

- de 40 à 80 % en poids d'acide saturé monocarboxylique, linéaire ou ramifié, ayant de 9 à 23 atomes de carbone ;
 - de 5 à 30 % en poids de diacide carboxylique cyclique ayant de 6 à 12 atomes de carbone ;
 - 5 -de 0,1 à 10 % en poids d'acide monocarboxylique aromatique ayant de 7 à 11 atomes de carbone,
les teneurs étant exprimées en pourcentage en poids par rapport au poids.
- 10 16. – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polyester est susceptible d'être obtenu par réaction :
- de 10 à 30 % en poids d'un tétraol choisi parmi le glycérol et le pentaérythritol;
 - de 40 à 80 % en poids d'un acide monocarboxylique non aromatique saturé comprenant 9 à 29 atomes de carbone choisi parmi l'acide stéarique et l'acide isostéarique;
 - 15 - de 0,1 à 10 % en poids d'un acide monocarboxylique aromatique comprenant 7 à 11 atomes de carbone choisi parmi l'acide benzoïque et l'acide 4-tert-butyl benzoïque, et
 - de 5 à 30 % en poids d'acide isophthalique.
- 20 17. – Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit polyester est présent en une teneur comprise entre 0,1 et 70% en poids, de préférence entre 1 et 50% en poids, notamment entre 2 et 40 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.
- 25 18. - Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un ingrédient additionnel choisi de préférence parmi les composés pâteux d'origine non animale, les agents rhéologiques épaississants ou gélifiants de phase grasse différents dudit polycondensat, à l'exception des diméthicone crosspolymers, les cires à l'exception de la cire de candelilla, l'ozokérite et les cires siliconées, les agents gélifiants hydrophiles, les charges, les polymères filmogènes, les
- 30 tensioactifs ioniques à l'exception du lauryl éther sulfate, les fibres, et leurs mélanges.
- 35 19. – Procédé de maquillage et/ou de soin cosmétique des matières kératiniques comprenant une étape d'application d'une composition selon l'une des revendications précédentes sur lesdites matières.