

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 117 856**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **20 14102**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/84 (2020.12)**, A 61 K 8/37, 8/89, 8/31,
A 61 Q 1/02, 1/06, 19/08, 5/06, 5/10

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 **Date de dépôt** : 23.12.20.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 24.06.22 Bulletin 22/25.

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

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

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

⑦2 **Inventeur(s)** : Sabatie Laurent.

⑦3 **Titulaire(s)** : L'Oréal Société anonyme.

⑦4 **Mandataire(s)** : Cabinet NONY.

⑤4 **Composition cosmétique comprenant un copolymère séquencé à base de fonctions acétoacétates.**

⑤7 **Composition cosmétique comprenant un copolymère séquencé à base de fonctions acétoacétates**

La présente invention concerne une composition comprenant au moins une phase grasse contenant au moins un copolymère séquencé comprenant au moins une première séquence possédant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 40 °C, et obtenue à partir d'au moins un monomère (A) d'(alkyl)acrylate de formule (I) ; et au moins une deuxième séquence possédant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 20 °C, et obtenue à partir d'au moins : (i) un monomère (B) de formule (II), (ii) un monomère (C) d'(alkyl)acrylate de formule (III), et (iii) un monomère (D) choisi parmi les monomères à insaturations éthylénique comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique et/ou sulfonique, l'anhydride maléique et ses dérivés, et l'anhydride itaconique et ses dérivés.

Figure pour l'abrégé : Néant

FR 3 117 856 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition cosmétique comprenant un copolymère séquencé à base de fonctions acétoacétates

Domaine technique

[0001] La présente invention se rapporte plus particulièrement au domaine cosmétique des matières kératiniques, et notamment à celui du soin et/ou du maquillage de la peau et/ou des lèvres et/ou des cils et/ou des sourcils, et celui du soin, coiffage et/ou coloration des fibres kératiniques et de préférence des cheveux. Elle vise ainsi à proposer de nouvelles compositions, notamment cosmétiques, comprenant un copolymère à motifs acétoacétate, tout particulièrement intéressantes au regard de leurs performances techniques, notamment en termes de tenue des dépôts qu'elles permettent d'obtenir, et des ressentis sensoriels qu'elles procurent à l'utilisateur, ainsi que des procédés de traitement notamment cosmétiques correspondants.

Technique antérieure

- [0002] Les produits cosmétiques nécessitent classiquement la mise en œuvre d'un ou plusieurs polymères filmogènes afin d'obtenir un dépôt de qualité de ces produits sur les matières kératiniques, et en particulier donnant satisfaction aux attentes détaillées ci-après.
- [0003] Ainsi, dans le domaine du maquillage de la peau et/ou des lèvres, il est tout particulièrement attendu que le dépôt formé ne transfère pas lors du contact avec les doigts ou les vêtements.
- [0004] Il doit en outre présenter une bonne tenue au contact de l'eau, notamment de la pluie ou lors de la douche ou bien encore de la transpiration ainsi qu'au sébum, voire au contact de matières grasses des aliments, notamment les huiles alimentaires lorsque ce dépôt est formé sur les lèvres. Par ailleurs, ce dépôt se doit d'être confortable voire brillant.
- [0005] Pour ce faire, il est utilisé dans les produits de maquillage tels que des mascaras, des eye-liners, des ombres à paupières ou des rouges à lèvres, et plus particulièrement dans leurs phases organiques et notamment huileuses, des dispersions de particules de polymère de taille nanométrique, à titre d'agent filmogène.
- [0006] Le document WO 2013/103528 propose des copolymères, non organisés à l'état particulaire, dont l'un des monomères porte une fonction acétoacétate, notamment pour des applications capillaires. Les documents WO 93/24098 et WO 95/06454 décrivent pour leur part des dispersions aqueuses contenant des copolymères dont l'un des monomères porte une fonction acétoacétate, destinées à une application sur les ongles. Quant au document WO 2014/098052, il propose une émulsion de résine acrylique

pour agents de coiffage qui a été dispersée de manière stable par une résine de poly(alcool vinylique). Les compositions de ces documents présentent cependant une tenue du coiffage dans le temps insatisfaisante.

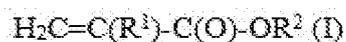
- [0007] Par ailleurs, dans le domaine capillaire, il a récemment été développé une nouvelle gamme de produit dit de maquillage capillaire ou encore « Hair Make-up ». Ces produits garantissent une coloration temporaire des cheveux qui perdure après 1 à 3 shampoings. Ils constituent donc une alternative, particulièrement attractive pour les consommateurs, à la coloration permanente sous réserve bien sûr de garantir effectivement la tenue de l'effet coloriel au contact de l'eau et de quelques shampoings. Cet impératif est également notamment satisfait grâce à la mise en œuvre d'agents filmogènes efficaces. Ainsi, le document FR 2 741 530 propose à cette fin, pour la coloration temporaire des fibres kératiniques, l'utilisation d'une dispersion de particules de polymère filmogène comportant au moins une fonction acide et au moins un pigment dispersé dans la phase continue de ladite dispersion. Les colorations obtenues par ce mode de coloration présentent néanmoins l'inconvénient de s'éliminer facilement au shampoing.
- [0008] Il est par ailleurs proposé dans le document FR 2 907 678 d'effectuer des gainages colorés des cheveux à partir d'une composition comprenant un copolymère bloc polysiloxane/polyurée et un pigment. Cependant, avec une telle composition, les gainages obtenus ne sont pas toujours très homogènes et l'individualisation des cheveux n'est pas toujours très bonne.
- [0009] Il est également connu du brevet EP 1 392 222 d'utiliser une composition cosmétique pour le soin et/ou le traitement des matières kératiniques comprenant un polymère supramoléculaire comportant un squelette polymérique et au moins deux groupements capables de former au moins trois liaisons hydrogène, et du brevet EP 1 435 900 d'utiliser une composition capillaire comprenant un polymère supramoléculaire comportant un squelette polymérique et au moins deux groupements capables de former au moins trois liaisons hydrogène et un agent tensio-actif ou un agent de conditionnement des cheveux. Toutefois, avec ces deux alternatives de composition, les performances de tenue du coiffage dans le temps ou à l'eau obtenues demeurent insuffisantes.
- [0010] D'une manière générale, les polymères décrits ci-dessus ne permettent pas d'accéder à des dépôts, tant sur les fibres kératiniques que sur la peau et les lèvres, qui donnent satisfaction à l'ensemble des exigences précitées, à savoir une très bonne tenue à l'eau, en particulier aux shampoings pour les cheveux, et/ou aux corps gras notamment pour les lèvres, dont le port soit en outre confortable pour les utilisateurs, qui permettent d'ajuster des qualités de brillance ou d'invisibilité et qui, dans le cas d'un usage capillaire, procurent une tenue du coiffage très satisfaisante.

- [0011] Il subsiste donc un besoin de compositions cosmétiques destinées à une application sur la peau qui permettent d'obtenir un dépôt non collant, qui transfère peu, voire pas du tout, brillant, confortable, et rémanent.
- [0012] Il subsiste également un besoin de compositions qui soient résistantes à l'eau et aux matières grasses, en particulier au sébum.
- [0013] Il demeure également un besoin de compositions permettant de procurer des qualités de brillance, d'invisibilité et/ou un effet volumateur.
- [0014] Il demeure également un besoin de compositions cosmétiques colorantes et destinées à une application capillaire qui présentent une bonne résistance à l'eau et aux shampoings pour garantir une tenue de la couleur dans le temps comparable à une coloration directe.
- [0015] Il existe également aussi un besoin de compositions cosmétiques notamment non colorantes, destinées à une application capillaire qui présentent des propriétés de coiffage, notamment de tenue des boucles, résistantes à l'eau.
- [0016] La présente invention vise précisément à répondre à tout ou partie de ces besoins.

Résumé de l'invention

- [0017] Ainsi, selon un premier de ses aspects, la présente invention concerne une composition, dite « C1 », notamment cosmétique pour les matières kératiniques, et en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant au moins une phase grasse contenant au moins un copolymère séquencé dit « CP » comprenant :
- au moins une première séquence possédant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 40 °C, et obtenue à partir d'au moins un monomère (A) d'(alkyl)acrylate de formule (I) :

[0018] [Chem.1]

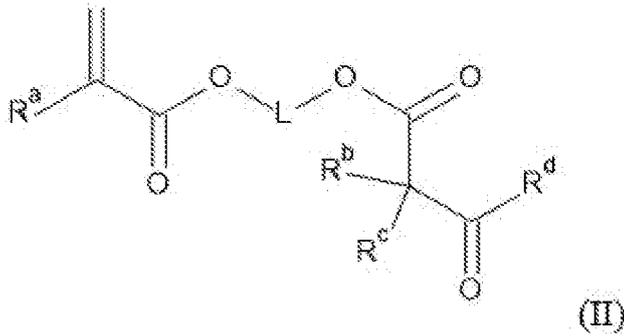


[0019] dans laquelle :

- R¹ représente un hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R¹ représente un groupe méthyle ; et
- R² représente un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂ ; et
- au moins une deuxième séquence possédant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 20 °C, et obtenue à partir d'au moins :
 - (i) un monomère (B) de formule (II) :

[0020]

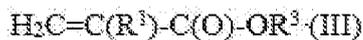
[Chem.2]



[0021] dans laquelle :

- R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^a représente un groupe méthyle ;
 - R^b et R^c, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^b et R^c représentent un atome d'hydrogène ;
 - R^d représente un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^d représente un groupe méthyle ; et
 - L représente un groupe (C₁-C₆)alkylène, linéaire ou ramifié, ou cycloalkylène, en particulier L représente un groupe (C₁-C₄)alkylène, de préférence L représente l'éthylène ;
- et de préférence le monomère (B) est le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle ;
- (ii) un monomère (C) d'(alkyl)acrylate de formule (III) :

[0022] [Chem.3]



[0023] dans laquelle :

- R¹ représente un atome d'hydrogène ou un radical (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R¹ représente un groupe méthyle ; et
 - R³ représente un groupe (C₁-C₄)alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, ou un groupe méthoxyéthyle ; et
- (iii) un monomère (D) choisi parmi les monomères à insaturations éthylénique comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique et/ou sulfonique, l'anhydride maléique et ses dérivés, et l'anhydride itaconique et ses dérivés.

[0024] A la connaissance des inventeurs, l'obtention d'une composition cosmétique à partir d'un copolymère comprenant une première séquence obtenue à partir d'au moins un monomère (A) et une deuxième séquence obtenue à partir d'au moins un monomère (B), au moins un monomère (C) et au moins un monomère (D) selon l'invention, et présentant des températures de transition vitreuse (T_g) telles que définies ci-dessus, n'a jamais été décrite dans l'art antérieur.

- [0025] Selon un autre aspect, la présente invention concerne une composition, dite « C2 », notamment cosmétique pour les matières kératiniques, et en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant :
- i) au moins une phase grasse ;
 - ii) au moins un copolymère CP tel que défini précédemment ;
 - iii) au moins un agent réticulant dit « R » tel que défini ci-après.
- [0026] De préférence, la présente invention concerne une composition C2 comprenant au moins un agent réticulant, dit « R », et éventuellement au moins un actif cosmétique, dit « AC », choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV, et d) leurs mélanges.
- [0027] Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne une composition, dite « C3 », notamment cosmétique pour les matières kératiniques, et en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant :
- i) au moins une phase grasse
 - ii) au moins un copolymère CP tel que défini précédemment ;
 - iii) au moins un agent réticulant R tel que défini ci-après,
- [0028] au moins un actif cosmétique, dit « AC », notamment choisi parmi a) les matières colorantes choisies parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges.
- [0029] Ainsi, de préférence, la présente invention concerne également une composition C3, comprenant au moins un actif cosmétique, dit « AC », choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV, et d) leurs mélanges.
- [0030] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé notamment cosmétique pour les matières kératiniques, et en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant une étape d'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition C1, C2 ou C3, de préférence C2 ou C3 selon l'invention.
- [0031] Ainsi, les inventeurs ont constaté, de manière surprenante, qu'un copolymère CP conforme à l'invention permet d'obtenir des compositions cosmétiques C1, C2 ou C3,

notamment C2 ou C3, conduisant à des dépôts pour le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils présentant une bonne résistance aux agressions extérieures comme par exemple l'eau, les huiles notamment alimentaires, la sueur et/ou le sébum et donc dotés d'une très bonne tenue dans le temps. Avantageusement, les dépôts obtenus avec de telles compositions sont en outre très confortables.

- [0032] Les inventeurs ont également constaté, qu'une composition C1, C2 ou C3 conforme à l'invention, notamment une composition C2 ou C3 permet d'obtenir un dépôt plus résistant aux agressions extérieures comme par exemple l'eau, les huiles notamment alimentaires, la sueur et/ou le sébum et donc doté d'une très bonne tenue dans le temps.
- [0033] Les inventeurs ont également observé que des compositions cosmétiques C1, C2 ou C3, notamment C2 ou C3, conformes à l'invention et plus particulièrement destinées à une application capillaire, permettent d'obtenir des dépôts possédant une très bonne résistance aux shampoings et à l'eau.
- [0034] Selon un de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé notamment cosmétique pour des matières kératiniques, en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques et de préférence des cheveux, consistant à appliquer sur lesdites matières kératiniques une composition C1 selon l'invention, éventuellement au moins un agent réticulant R, en particulier selon l'invention, et éventuellement au moins un actif cosmétique AC, ledit AC étant choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV, et d) leurs mélanges.
- [0035] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de maquillage de la peau, notamment des lèvres, comprenant une étape d'application sur ladite peau d'au moins une composition C1, C2 ou C3 selon l'invention, et d'au moins une matière colorante avec notamment ledit procédé comprenant au moins les deux étapes successives consistant à appliquer séquentiellement sur ladite peau i) au moins une composition C1 selon l'invention, et ii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R en particulier selon l'invention, étant entendu que ladite composition C1 et/ou ladite composition CR contient au moins une matière colorante ou ledit procédé comprenant au moins les trois étapes successives consistant à appliquer séquentiellement sur la peau i) une composition CAC contenant au moins une matière colorante, ii) une composition C1 selon l'invention, et iii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R en particulier selon l'invention avec ladite composition C1 et/ou ladite composition CR contenant le cas échéant au moins une matière colorante.

- [0036] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de soin, en particulier non thérapeutique et cosmétique, de la peau notamment du visage ou des lèvres, comprenant une étape d'application sur ladite peau d'au moins une composition C1, C2 ou C3 selon l'invention et d'au moins un actif cosmétique hydratant; avec notamment ledit procédé comprenant au moins les deux étapes successives consistant à appliquer séquentiellement sur: ladite peau : i) une composition C1 selon l'invention, et ii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R en particulier selon l'invention ; étant entendu que ladite composition C1 et/ou ladite composition CR contient au moins un actif cosmétique hydratant en particulier le glycérol et éventuellement au moins une matière colorante ou ledit procédé comprenant au moins les trois étapes successives consistant à appliquer séquentiellement sur la peau i) une composition CAC, ii) une composition C1 selon l'invention, et iii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R en particulier selon l'invention avec ladite composition CAC et/ou composition C1 et/ou composition CR contenant au moins un actif cosmétique hydratant en particulier le glycérol et éventuellement une matière colorante.
- [0037] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de coiffage des fibres kératiniques, notamment des fibres kératiniques humaines, en particulier des cheveux, comprenant une étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition C1, C2 ou C3 selon l'invention.
- [0038] Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de coloration des fibres kératiniques, de préférence des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux et les sourcils, comprenant une étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition C1, C2, ou C3 selon l'invention, et d'au moins un agent colorant avec notamment ledit procédé comprenant au moins les deux étapes successives consistant à appliquer séquentiellement sur lesdites fibres i) au moins une composition C1 selon l'invention, et ii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R en particulier selon l'invention, étant entendu que ladite composition C1 et/ou ladite composition CR contient au moins une matière colorante ou ledit procédé comprenant au moins les trois étapes successives consistant à appliquer séquentiellement i) une composition CAC contenant au moins une matière colorante, ii) une composition C1 selon l'invention et iii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R en particulier selon l'invention avec ladite composition C1 et/ou ladite composition CR contenant le cas échéant au moins une matière colorante.
- [0039] Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention vise également un kit, notamment cosmétique, pour les matières kératiniques, en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils, et/ou pour le soin, le

coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques et de préférence des cheveux, comprenant :

- un premier compartiment contenant au moins une composition C1 selon l'invention, et de préférence dénuée d'agent réticulant R ;
- un deuxième compartiment distinct dudit premier compartiment et comprenant au moins un agent réticulant R, en particulier selon l'invention ; et
- le cas échéant, un troisième compartiment distinct des premier et deuxième compartiments contenant au moins un actif cosmétique, dit « AC » identique ou différent de celui/ceux éventuellement contenu(s) dans les premier et/ou deuxième compartiments ;

étant entendu que les premier et/ou deuxième compartiments peuvent en outre contenir un ou plusieurs actifs cosmétiques AC identiques ou différents et en ce que ledit actif AC est choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV, et d) leurs mélanges.

[0040] Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention vise également un kit, notamment cosmétique, pour les matières kératiniques, en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou sourcils et/ou le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques et de préférence des cheveux, comprenant :

- un premier compartiment contenant au moins une phase grasse, au moins un copolymère CP tel que défini ci-dessus et de préférence dénué d'agent réticulant R tel que défini ci-après ;
- un deuxième compartiment distinct dudit premier compartiment, comprenant au moins un agent réticulant, en particulier un agent réticulant R, en particulier convenant à la présente invention ; et
- le cas échéant, un troisième compartiment, distinct des premier et deuxième compartiments et contenant au moins un actif cosmétique, dit « AC », identique ou différent à celui/ceux éventuellement contenu(s) dans les premier et/ou deuxième compartiment(s) ;

étant entendu que les premier et/ou deuxième compartiments peuvent en outre contenir un ou plusieurs actifs cosmétiques AC identiques ou différents, et que ledit actif AC est choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges.

[0041] Par « matières kératiniques » au sens de la présente invention, on entend désigner notamment les lèvres, la peau, les ongles et les fibres kératiniques, en particulier les cils, les sourcils et les cheveux, de préférence les lèvres et/ou les cheveux.

[0042] Une composition selon l'invention est généralement adaptée à une application sur les

matières kératiniques, en particulier une application sur la peau, les lèvres et/ou les fibres kératiniques, et comprend donc généralement un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec les matières kératiniques, en particulier une application sur la peau, les lèvres et/ou les fibres kératiniques, notamment les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

[0043] Il s'agit de préférence d'un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et ne génère pas d'inconforts inacceptables, c'est-à-dire picotements, tiraillements, susceptibles de détourner l'utilisateur d'appliquer cette composition.

[0044] Au sens de la présente invention, les termes « matière colorante » et « agent colorant » sont équivalents.

Description détaillée

[0045] Comme précisé ci-dessus, une composition C1 selon l'invention contient i) au moins une phase grasse, et ii) au moins un copolymère CP tel que défini précédemment.

Copolymère CP

[0046] Comme mentionné ci-dessus, une composition selon l'invention contient au moins un copolymère séquencé CP comprenant :

- au moins une première séquence possédant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 40 °C, et obtenue à partir d'au moins un monomère (A) d'(alkyl)acrylate de formule (I) telle que définie ci-dessus ; et

- au moins une deuxième séquence possédant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 20 °C, et obtenue à partir d'au moins :

- (i) un monomère (B) de formule (II) telle que définie ci-dessus ;

et de préférence le monomère (B) est le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle ;

- (ii) un monomère (C) d'(alkyl)acrylate de formule (III) telle que définie ci-dessus ; et

- (iii) un monomère (D) choisi parmi les monomères à insaturations éthylénique comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique et/ou sulfonique, l'anhydride maléique et ses dérivés, et l'anhydride itaconique et ses dérivés.

[0047] Au sens de la présente invention, par « copolymère séquencé », il est entendu un copolymère constitué d'un enchaînement linéaire de séquences. Une séquence est définie comme une portion du copolymère dans laquelle les unités monomériques sont structurellement identiques. En particulier, il est entendu un copolymère constitué d'au moins deux séquences distinctes de chacun des monomères constituant le copolymère dans le squelette du copolymère. Par exemple, le copolymère de l'invention contient au moins une séquence possédant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 40 °C et au moins une séquence possédant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 20 °C, dans le squelette du copolymère.

- [0048] Par ailleurs, les termes « première séquence » et « deuxième séquence » ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences dans la structure du copolymère.
- [0049] Selon l'invention, le copolymère séquencé peut être un copolymère alterné ou à gradient.
- [0050] De préférence, le copolymère est un copolymère alterné.
- [0051] Au sens de la présente invention, par « copolymère alterné », il est entendu un copolymère dans lequel l'évolution des monomères le long de la chaîne polymérique n'est pas systématique. Par exemple, au sein d'un copolymère obtenu à partir de monomères M_i et M_j , au sein d'une séquence M_i , la concentration en monomères M_j est nulle.
- [0052] Ainsi, au sens de la présente invention, par « copolymère à gradient », il est entendu un copolymère présentant une évolution systématique du ratio des différents monomères tout au long de sa chaîne polymérique. Ceci signifie que toutes les chaînes polymériques ont au moins un monomère M_i pour lequel, quelle que soit la position normalisée x sur la chaîne polymérique, il y a une probabilité non nulle de retrouver ce monomère M_i le long de la chaîne.
- [0053] Les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences telles que définies ci-dessus peuvent être des températures de transition vitreuse théoriques déterminées à partir des températures de transition vitreuse théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 3rd ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :
- [0054] [Math.1]

$$1/T_g = \sum (\omega_i / T_{g_i})$$
- [0055] ω_i étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et T_{g_i} étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i .
- [0056] Sauf indication contraire, les températures de transition vitreuse indiquées pour les première et deuxième séquences selon la présente invention sont des températures de transition vitreuse théoriques.
- [0057] L'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 20 °C, de préférence supérieur à 40 °C, et mieux supérieur à 60 °C.
- [0058] Selon un mode de réalisation particulier, le copolymère séquencé compris dans une composition selon l'invention comprend de 60 % à 80 % en poids de la première séquence et de 20 % à 40 % en poids de la deuxième séquence, et de préférence comprenant de 65 % à 75 % en poids de la première séquence et de 25 % à 35 % en poids de la deuxième séquence, par rapport à son poids total.

- [0059] Selon un autre mode de réalisation particulier, la première et la deuxième séquence du copolymère sont reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.
- [0060] Une composition C1 selon l'invention peut comprendre de 1 % à 60 % en poids, de préférence de 2 % à 30 % en poids du copolymère séquencé, par rapport au poids total de la composition.
- [0061] De préférence, le copolymère est un polymère filmogène.
- [0062] Par « polymère filmogène », on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.
- [0063] De préférence, l'indice de polydispersité du copolymère compris dans une composition selon l'invention est supérieur à 2.
- [0064] L'indice de polydispersité du copolymère séquencé est égal au rapport de la masse moyenne en poids (M_w) du copolymère sur sa masse moyenne en nombre (M_n).
- [0065] On détermine les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) par chromatographie liquide par perméation de gel utilisant un détecteur réfractométrique, dans du tétrahydrofurane (THF) comme solvant, à partir d'une courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire.
- [0066] De préférence, la masse moyenne en poids (M_w) du copolymère compris dans une composition selon l'invention est inférieure ou égale à 300000 g.mol⁻¹.
- [0067] De préférence, la masse moyenne en poids (M_w) du copolymère est comprise de 35000 à 200000 g.mol⁻¹, et mieux de 45000 à 150000 g.mol⁻¹.
- [0068] De préférence, la masse moyenne en nombre (M_n) du copolymère est inférieure ou égale à 70000 g.mol⁻¹.
- [0069] De préférence, la masse moyenne en nombre (M_n) du copolymère est comprise de 10000 à 60000 g.mol⁻¹, et mieux de 12000 à 50000 g.mol⁻¹.
- [0070] De préférence, le copolymère a un indice de polydispersité supérieur à 2, par exemple allant de 3 à 20, de préférence supérieur ou égal à 4, par exemple allant de 4 à 18.

Première séquence

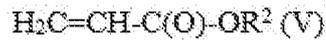
- [0071] Comme mentionné ci-dessus, la première séquence d'un copolymère compris dans une composition selon l'invention possède une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 40 °C, et est obtenue à partir d'au moins un monomère (A) d'(alkyl)acrylate de formule (I) telle que définie ci-dessus.
- [0072] Dans un mode de réalisation particulier, la température de transition vitreuse (T_g) de la première séquence va de 40 °C à 150 °C.
- [0073] Dans un mode de réalisation particulier, la température de transition vitreuse (T_g) de

la première séquence est supérieure ou égale à 60 °C, en particulier, la température de transition vitreuse (T_g) de la première séquence varie de 60 °C à 150 °C, plus particulièrement varie de 60 °C à 140 °C, et de préférence varie de 80 °C à 120 °C.

[0074] Dans un mode de réalisation particulier, la première séquence d'un copolymère compris dans une composition selon l'invention est obtenue à partir :

a) d'au moins un monomère acrylate (A1) de formule (V) :

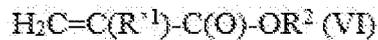
[0075] [Chem.4]



[0076] dans laquelle R^2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} , en particulier R^2 représente un groupe (iso)bornyle ; et

b) d'au moins un monomère (alkyl)acrylate (A2) de formule (VI) :

[0077] [Chem.5]



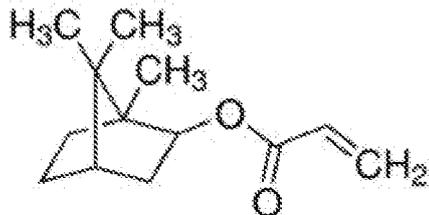
[0078] dans laquelle R^1 représente un groupe (C_1 - C_4)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^1 représente un groupe méthyle et R^2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} .

[0079] De préférence, la première séquence est obtenue exclusivement à partir d'au moins un monomère (A1) et d'au moins un monomère (A2).

[0080] De préférence, la première séquence est obtenue à partir du méthacrylate d'isobornyle et de l'acrylate d'isobornyle.

[0081] L'acrylate d'isobornyle est un composé de formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$, et de formule semi-développée :

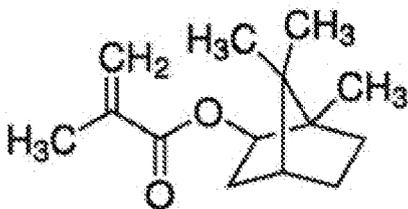
[0082] [Chem.6]



[0083] Comme acrylate d'isobornyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Isobornyl acrylate par la Société Sigma-Aldrich.

[0084] Le méthacrylate d'isobornyle est un composé de formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$, et de formule développée :

[0085] [Chem.7]



[0086] Comme méthacrylate d'isobornyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Isobornyl methacrylate par la Société Sigma-Aldrich.

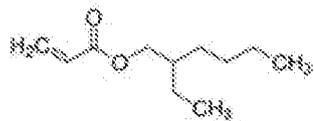
[0087] Selon un mode de réalisation préféré, la première séquence d'un copolymère compris dans une composition selon l'invention est obtenue à partir de monomères (A1) et (A2) tels que définis ci-dessus, dans un ratio massique (A1)/(A2) variant de 30:70 à 70:30, en particulier variant de 40:60 à 60:40, et de préférence variant de 45:55 à 55:45.

[0088] La première séquence peut en outre comprendre au moins un monomère additionnel choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyles linéaires ou ramifiés en C₈-C₂₂.

[0089] En particulier, l'au moins un monomère additionnel compris dans la première séquence est choisi parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de lauryle, le méthacrylate de lauryle, l'acrylate de béhényle, le méthacrylate de béhényle, l'acrylate de stéaryle et le méthacrylate de stéaryle.

[0090] L'acrylate de 2-éthylhexyle, encore appelé le 2-éthylhexyle prop-2-énoate, est un composé de formule brute C₁₁H₂₀O₂, et de formule semi-développée :

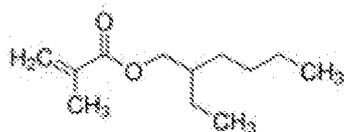
[0091] [Chem.8]



[0092] Comme acrylate de 2-éthylhexyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination 2-Ethylhexyl acrylate par la Société Sigma-Aldrich.

[0093] Le méthacrylate de 2-éthylhexyle, encore appelé le 2-éthylhexyl 2-méthylprop-2-énoate, est un composé de formule brute C₁₂H₂₂O₂, et de formule développée :

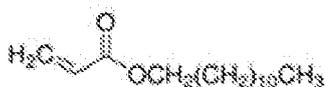
[0094] [Chem.9]



[0095] Comme méthacrylate de 2-éthylhexyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination 2-Ethylhexyl methacrylate par la Société Sigma-Aldrich.

[0096] L'acrylate de lauryle, encore appelé l'acrylate de dodécyle, est un composé de formule brute C₁₅H₂₈O₂, et de formule développée :

[0097] [Chem.10]

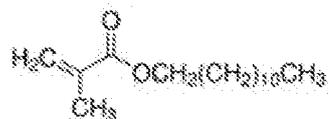


[0098] Comme acrylate de lauryle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Lauryl acrylate par la Société Sigma-Aldrich.

[0099] Le méthacrylate de lauryle, encore appelé le méthacrylate de dodécyle, est un

composé de formule brute $C_{13}H_{24}O_2$, et de formule développée :

[0100] [Chem.11]



[0101] Comme méthacrylate de lauryle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Lauryl methacrylate par la Société Sigma-Aldrich.

[0102] L'acrylate de béhényle, encore appelé l'acrylate de docosyle, est un composé de formule brute $C_{25}H_{48}O_2$, et de formule développée :

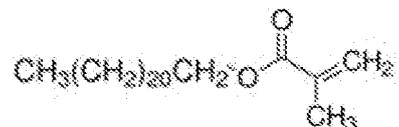
[0103] [Chem.12]



[0104] Comme acrylate de béhényle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination behenyl acrylate par la Société Sigma-Aldrich.

[0105] Le méthacrylate de béhényle, encore appelé le méthacrylate de docosyle, est un composé de formule brute $C_{26}H_{50}O_2$, et de formule développée :

[0106] [Chem.13]



[0107] Comme méthacrylate de béhényle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Behenyl Methacrylate 1822 F (BEMA 1822 F) par la Société BASF.

[0108] L'acrylate de stéaryle, encore appelé l'acrylate d'octadécyle, est un composé de formule brute $C_{21}H_{40}O_2$, et de formule développée :

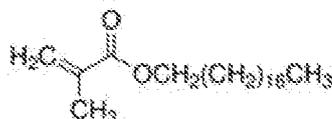
[0109] [Chem.14]



[0110] Comme acrylate de stéaryle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Octadecyl acrylate par la Société Sigma-Aldrich.

[0111] Le méthacrylate de stéaryle, encore appelé le méthacrylate de d'octadécyle, est un composé de formule brute $C_{22}H_{42}O_2$, et de formule développée :

[0112] [Chem.15]



[0113] Comme méthacrylate de stéaryle peut notamment être cité celui commercialisé sous

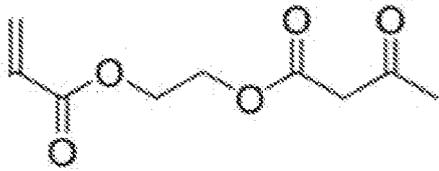
la dénomination Octadecyl methacrylate par la Société Sigma-Aldrich.

- [0114] La première séquence d'un copolymère compris dans une composition selon l'invention peut contenir de 0,1 % à 15 %, et en particulier de 0,1 % à 5 % en poids de monomère additionnel tel que décrit ci-dessus, par rapport au poids total des monomères de la première séquence.
- [0115] De préférence, la première séquence d'un copolymère selon l'invention représente de 60 % à 80 %, mieux de 65 % à 75 % en poids, par rapport au poids total du copolymère CP.
- [0116] Dans un mode de réalisation particulier, la première séquence représente de 60 % à 80 % en poids, de préférence de 65 % à 75 % en poids, par rapport au poids total du copolymère CP.

Deuxième séquence

- [0117] Comme mentionné ci-dessus, la deuxième séquence d'un copolymère compris dans une composition selon l'invention possède une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 20 °C, et obtenue à partir d'au moins :
- (i) un monomère (B) de formule (II) telle que définie ci-dessus ;
 - (ii) un monomère (C) d'(alkyl)acrylate de formule (III) telle que définie ci-dessus ; et
 - (iii) un monomère (D) choisi parmi les monomères à insaturations éthylénique comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique et/ou sulfonique, l'anhydride maléique et ses dérivés, et l'anhydride itaconique et ses dérivés.
- [0118] De préférence, la deuxième séquence d'un copolymère selon l'invention possède une température de transition vitreuse (T_g) allant de -100 °C à 20 °C.
- [0119] De préférence, la deuxième séquence d'un copolymère selon l'invention possède une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 10 °C, en particulier allant de -80 °C à 15 °C.
- [0120] De préférence, la deuxième séquence d'un copolymère selon l'invention possède une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 0 °C, en particulier allant de -30 °C à 0 °C.
- [0121] Dans un mode de réalisation particulier, la deuxième séquence d'un copolymère selon l'invention possède une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 10 °C, en particulier inférieure ou égale à 0 °C, de préférence variant de -100 °C à 0 °C, et plus préférentiellement variant de -30 °C à 0 °C.
- [0122] De préférence, le monomère (B) est choisi parmi l'acrylate d'acétoacétoxyéthyle, le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, et leurs mélanges.
- [0123] De préférence, le monomère (B) est le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle.
- [0124] L'acrylate d'acétoacétoxyéthyle est un composé de formule brute $C_9H_{12}O_5$, et de formule semi-développée :
- [0125]

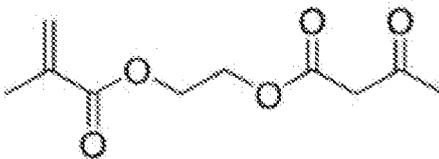
[Chem.16]



[0126] Comme acrylate d'acétoacétoxyéthyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Butanoic acid, 3-oxo-,2-[(1-oxo-2-propen-1-yl)oxy]ethyl ester par la Société Alfa Chemistry.

[0127] Le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle est un composé de formule brute $C_{10}H_{14}O_5$, et de formule semi-développée :

[0128] [Chem.17]



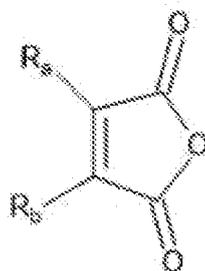
[0129] Comme méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle peut notamment être cité celui commercialisé sous la dénomination Eastman™ AAEM par la Société Eastman.

[0130] De préférence, le monomère à insaturation éthylénique (D) comprend au moins une fonction acide carboxylique.

[0131] Dans un mode de réalisation particulier, le monomère à insaturation éthylénique (D) est choisi parmi l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidopropane-sulfonique, l'acide acrylamidoglycolique, et leurs sels.

[0132] Dans un mode de réalisation particulier, le monomère à insaturation éthylénique (D) est choisi parmi l'anhydride maléique et ses dérivés de formule (VII) :

[0133] [Chem.18]

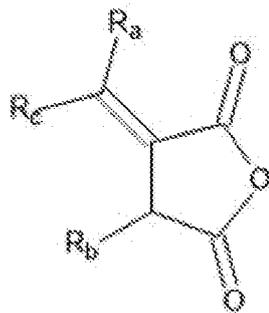


(VII)

[0134] et l'anhydride itaconique et ses dérivés de formule (VIII) :

[0135]

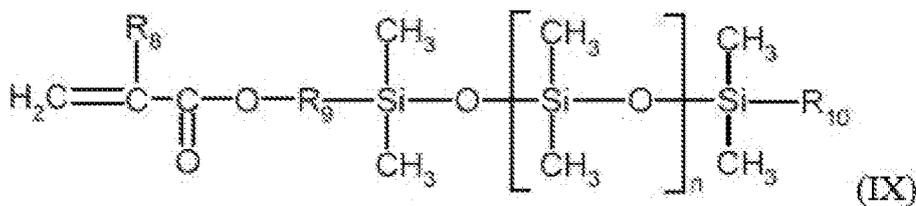
[Chem.19]



(VIII)

- [0136] dans lesquelles R_a, R_b et R_c, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, en particulier R_a, R_b, et R_c représentent un atome d'hydrogène,
de préférence, le monomère (D) est choisi parmi l'anhydride maléique et ses dérivés de formule (VII), et plus préférentiellement le monomère (D) est l'anhydride maléique.
- [0137] Dans un mode de réalisation particulier, la deuxième séquence est obtenue exclusivement à partir d'au moins un monomère (B), d'au moins un monomère (C) et d'au moins un monomère (D), tels que définis ci-dessus.
- [0138] Dans un mode de réalisation préféré, la deuxième séquence est obtenue, de préférence exclusivement, à partir d'au moins un monomère (B) tel que défini ci-dessus, de préférence de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, d'au moins un monomère (C) tel que défini ci-dessus, de préférence d'acrylate d'isobutyle et d'au moins un monomère (D) tel que défini ci-dessus, de préférence d'acide acrylique.
- [0139] Dans un mode de réalisation particulier, les monomères (B) et (C) tels que définis ci-dessus sont présents dans la deuxième séquence d'un copolymère selon l'invention dans un ratio massique (C)/(B) variant de 1:1 à 10:1, notamment variant de 2:1 à 9:1, en particulier variant de 3:1 à 8:1, et de préférence variant de 4:1 à 7:1.
- [0140] De préférence, le monomère (D) tel que défini ci-dessus représente de 0 % à 10 % en poids, plus préférentiellement 5 % en poids par rapport au poids total des monomères dans un copolymère selon l'invention.
- [0141] Dans un mode de réalisation préféré, la deuxième séquence d'un copolymère selon l'invention est obtenue à partir d'au moins un monomère de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, d'au moins un monomère d'acrylate d'isobutyle et d'au moins un monomère d'acide acrylique.
- [0142] La deuxième séquence d'un copolymère selon l'invention peut en outre comprendre au moins un monomère additionnel siliconé de formule (IX) :
- [0143]

[Chem.20]



[0144] dans laquelle :

- R₈ représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R₈ représente un groupe méthyle ;
- R₉ représente un groupe hydrocarboné divalent, saturé ou insaturé, de préférence saturé, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, et contenant éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ;

- R₁₀ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 10 atomes de carbone ; et

- n représente un nombre entier compris de 1 à 300 ;

et de préférence la deuxième séquence comprend en outre au moins un monomère additionnel siliconé choisi parmi les monométhacryloyloxypropyl polydiméthylsiloxanes.

[0145] De préférence, l'au moins un monomère additionnel siliconé compris dans la deuxième séquence d'un copolymère selon l'invention est choisi parmi les polydiméthylsiloxane à groupement terminal mono(méth)acryloyloxy.

[0146] De préférence, l'au moins un monomère additionnel siliconé compris dans la deuxième séquence d'un copolymère selon l'invention est choisi parmi les monométhacryloyloxypropyl polydiméthylsiloxanes.

[0147] Parmi les monométhacryloyloxypropyl polydiméthylsiloxanes, on peut en particulier citer ceux commercialisés sous les dénominations MCR-M07, MCR-M17, MCR-M11, MCR-M22 par la société Gelest Inc ainsi que les macromonomères siliconés commercialisés sous les dénominations X-22-2475, X-22-2426, X-22-174DX par la société Shin Etsu.

[0148] Dans un mode de réalisation particulier, la deuxième séquence d'un copolymère selon l'invention comprend de 0 % à 15 % en poids, et de préférence de 0 % à 5 % en poids de monomères additionnel siliconé de formule (IX) telle que définie ci-dessus, par rapport au poids total des monomères.

[0149] Dans un autre mode de réalisation, la deuxième séquence d'un copolymère selon l'invention ne comprend pas de monomère additionnel siliconé de formule (IX) telle que définie ci-dessus.

[0150] Dans un mode de réalisation particulier, la deuxième séquence représente de 20 % à 40 % en poids, de préférence de 25 % à 35 % en poids, par rapport au poids total du

copolymère selon l'invention.

- [0151] De préférence, le copolymère selon l'invention comprend au moins, voire consiste en, des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle dans la première séquence et des monomères méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, d'acrylate d'isobutyle et d'acide acrylique dans la deuxième séquence.
- [0152] Dans un mode de réalisation particulier, le copolymère selon l'invention comprend au moins, voire consiste en, des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion massique allant de 30:70 à 70:30 dans la première séquence et des monomères méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, d'acrylate d'isobutyle et d'acide acrylique dans la deuxième séquence.
- [0153] De préférence, le copolymère selon l'invention comprend au moins, voire consiste en, des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion massique allant de 40:60 et 60:40 dans la première séquence et des monomères méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, d'acrylate d'isobutyle et d'acide acrylique dans la deuxième séquence.
- [0154] De préférence, le copolymère selon l'invention comprend au moins, voire consiste en, des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion massique allant de 45:55 à 55:45 dans la première séquence et des monomères méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, d'acrylate d'isobutyle et d'acide acrylique dans la deuxième séquence.
- [0155] De préférence, le copolymère selon l'invention comprend au moins, voire consiste en, des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion massique allant de 30:70 à 70:30 dans la première séquence et des monomères méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, d'acrylate d'isobutyle et d'acide acrylique dans la deuxième séquence, la première séquence représentant entre 65 % et 75 % en poids, et notamment 70 % en poids, par rapport au poids total du copolymère.
- [0156] De préférence, le copolymère selon l'invention comprend au moins, voire consiste en, des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion massique allant de 40:60 et 60:40 dans la première séquence et des monomères méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, d'acrylate d'isobutyle et d'acide acrylique dans la deuxième séquence, la première séquence représentant entre 65 % et 75 % en poids, et notamment 70 % en poids, par rapport au poids total du copolymère.
- [0157] De préférence, le copolymère selon l'invention comprend au moins, voire consiste en, des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion massique allant de 45:55 à 55:45 dans la première séquence et des monomères méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, d'acrylate d'isobutyle et d'acide acrylique dans la deuxième séquence, la première séquence représentant entre 65 % et 75 % en poids, et notamment 70 % en poids, par rapport au poids total du copolymère.

- [0158] De préférence, le copolymère selon l'invention comprend au moins, voire consiste en, des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion massique allant de 30:70 à 70:30 dans la première séquence et des monomères méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, d'acrylate d'isobutyle et d'acide acrylique dans la deuxième séquence, la première séquence représentant entre 65 % et 75 % en poids, et notamment 70 % en poids, par rapport au poids total du copolymère, et le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle représentant de 3 % à 7 % en poids, par rapport au poids total du copolymère.
- [0159] De préférence, le copolymère selon l'invention comprend au moins, voire consiste en, des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion massique allant de 40:60 et 60:40 dans la première séquence et des monomères méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, d'acrylate d'isobutyle et d'acide acrylique dans la deuxième séquence, la première séquence représentant entre 65 % et 75 % en poids, et notamment 70 % en poids, par rapport au poids total du copolymère, et le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle représentant de 3 % à 7 % en poids, par rapport au poids total du copolymère.
- [0160] De préférence, le copolymère selon l'invention comprend au moins, voire consiste en, des monomères acrylate d'isobornyle et méthacrylate d'isobornyle en proportion massique allant de 45:55 à 55:45 dans la première séquence et des monomères méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle, d'acrylate d'isobutyle et d'acide acrylique dans la deuxième séquence, la première séquence représentant entre 65 % et 75 % en poids, et notamment 70 % en poids, par rapport au poids total du copolymère, et le méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle représentant de 3 % à 7 % en poids, par rapport au poids total du copolymère.

Segment intermédiaire

- [0161] Les première et deuxième séquences d'un copolymère selon l'invention telles que décrites ci-dessus peuvent être reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.
- [0162] Ainsi, on entend par « segment intermédiaire » au sens de l'invention, une partie structurale de la chaîne du copolymère, formée de monomères, et permettant de relier les séquences du copolymère.
- [0163] De préférence, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère.
- [0164] De préférence, le segment intermédiaire est un copolymère statistique.
- [0165] Au sens de la présente invention, par « copolymère statistique », il est entendu un copolymère formé de macromolécules dans lesquelles la distribution séquentielle des

unités monomères obéit à des lois statistiques connues. En d'autres termes, dans un copolymère statistique, les différents monomères se suivent dans n'importe quel ordre. Les copolymères statistiques sont encore appelés copolymères aléatoires. Par exemple, la séquence d'un copolymère statistique, formé de monomères A et B, peut être la suivante A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A.

- [0166] De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.
- [0167] Par « essentiellement », on entend au moins à 85 %, de préférence au moins à 90 %, mieux à 95 % et encore mieux à 100 %.
- [0168] De préférence, la séquence intermédiaire a une température de transition vitreuse (T_g) comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences telles que définies ci-dessus.

Préparation du copolymère

- [0169] Le copolymère CP compris dans une composition C1, C2 ou C3 selon l'invention peut être préparé par le mélange, dans un même réacteur, d'un solvant de polymérisation, d'un amorceur, d'au moins un monomère (A), d'au moins un monomère (B), d'au moins un monomère (C) et d'au moins un monomère (D), les monomères (A), (B), (C) et (D) étant tels que décrits précédemment, selon la séquence d'étapes suivante :

- une partie du solvant de polymérisation et une partie de l'amorceur sont versées dans le réacteur, et leur mélange est chauffé à une température de polymérisation comprise entre 60 °C et 120 °C,
- une première coulée est ensuite versée, contenant l'amorceur et ledit au moins monomère (A) puis laissée à réagir pendant une durée T correspondant à un taux de conversion desdits monomères de 90 % maximum,
- une deuxième coulée est ensuite versée, dans le réacteur, contenant également de l'amorceur de polymérisation ainsi que le monomère (B), le monomère (C) et le monomère (D), puis laissée à réagir pendant une durée T' au bout de laquelle le taux de conversion desdits monomères atteint un plateau,
- le mélange réactionnel est laissé refroidir à température ambiante.

- [0170] Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisi notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcanes les ramifiés en C₈-C₁₆ tels que les isoalcanes en C₈-C₁₆ comme l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et leurs mélanges.

- [0171] De préférence, le solvant de polymérisation est l'isododécane.
- [0172] De préférence, la température de polymérisation est comprise de 85 °C à 95 °C.
- [0173] De préférence, la température de polymérisation est 90 °C.
- [0174] De préférence, T' va de 3 à 6 heures.

- [0175] En particulier, la polymérisation peut être effectuée en présence d'un amorceur radicalaire, notamment de type peroxyde ou azoïque.
- [0176] En particulier, l'amorceur radicalaire peut être choisi parmi le tert-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate, tel que le Trigonox 21S commercialisé par AkzoNobel, le 2,5-diméthyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane, tel que le Trigonox 141 commercialisé par AkzoNobel, le tertbutyl peroxy-pivalate, tel que le Trigonox 25C75 commercialisé par AkzoNobel, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), le 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) dihydrochlorure (V50).
- [0177] De préférence l'amorceur est le 2,5-diméthyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane, tel que le Trigonox 141 commercialisé par AkzoNobel.
- [0178] Les monomères mis en œuvre dans le cadre de ce procédé, ainsi que leurs proportions peuvent être ceux et celles décrites précédemment.
- [0179] A titre illustratif et non limitatif de copolymères CP mis en œuvre selon l'invention, peuvent notamment être cités les copolymères comprenant :
- une première séquence obtenue par la copolymérisation d'acrylate d'isobornyle et de méthacrylate d'isobornyle dans un rapport massique de 1/1, et
 - une deuxième séquence obtenue par la copolymérisation d'acrylate d'isobutyle, de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle et d'acide acrylique dans un rapport massique acrylate d'isobutyle/méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle/acide acrylique 60/15/15, dans lequel le rapport massique première séquence/deuxième séquence est de 70/30.

Compositions cosmétiques selon l'invention

- [0180] Comme énoncé ci-dessus, la présente invention vise en outre une composition, notamment cosmétique, pour les matières kératiniques, en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques et de préférence des cheveux comprenant un copolymère CP tel que défini ci-dessus.
- [0181] Comme précisé ci-dessus, cette composition selon l'invention peut notamment se présenter sous les variantes de compositions dites C1, C2 et C3.
- [0182] Ainsi, une composition C1 peut comprendre, outre une phase grasse et un copolymère CP conformes à l'invention, au moins un actif cosmétique dit « AC », choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges.
- [0183] Selon une forme particulière de l'invention, une composition C1 consiste en une phase grasse et un copolymère CP conformes à l'invention, éventuellement au moins un actif cosmétique dit « AC » choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges et éven-

tuellement au moins un composé cosmétiquement acceptable différent d'un actif cosmétique AC.

- [0184] Une composition C2 comprend outre une phase grasse et un copolymère CP conformes à l'invention, au moins un agent réticulant dit « R » tel que défini ci-après, et éventuellement au moins actif cosmétique AC.
- [0185] Selon une forme particulière de l'invention, une composition C2 est dénuée d'actif cosmétique dit « AC » notamment tel que défini ci-après.
- [0186] Selon une autre forme particulière de l'invention, une composition C2 consiste en une phase grasse et un copolymère CP conformes à l'invention, au moins un agent réticulant, dit « R » tel que défini ci-après et éventuellement un composé cosmétiquement acceptable différent d'un actif cosmétique AC.
- [0187] Une composition C3 comprend outre une phase grasse et un copolymère CP conformes à l'invention, au moins un agent réticulant, dit « R » tel que défini ci-après, et au moins un actif cosmétique AC.

Agent réticulant

- [0188] Au sens de l'invention, le terme « agent réticulant », dit encore « R », désigne un composé apte à établir au moins une liaison covalente avec une fonction acétoacétate du (co)polymère CP contenu dans une composition selon l'invention et ainsi de réticuler ce (co)polymère.
- [0189] Au sens de la présente invention, il est entendu que les termes « agent réticulant » et « réticulant » sont équivalents.
- [0190] Dans un mode de réalisation particulier, une composition selon l'invention est dénuée d'un tel agent réticulant R.
- [0191] Ainsi, une composition C1 telle que décrite précédemment comprend un copolymère CP et une phase grasse conformes à l'invention et est dénuée d'agent réticulant R.
- [0192] Dans un autre mode de réalisation particulier, des compositions selon l'invention comme les compositions C2 et C3 sont obtenues en mélangeant une composition C1 avec au moins un agent réticulant R ou une composition contenant un tel agent réticulant et dite composition « CR ».
- [0193] Comme il ressort de ce qui précède, une composition CR contient au moins un agent réticulant. En particulier, une composition CR ne contient pas de copolymère CP. Une composition CR peut en revanche, comprendre une phase grasse, une phase aqueuse ou peut être sous forme d'émulsion directe ou inverse. Une composition CR peut également comprendre un actif cosmétique dit « AC », choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges et notamment au moins un agent colorant, plus particulièrement au moins un pigment.

- [0194] Plus particulièrement, une composition C3 peut être obtenue soit :
- en mélangeant une composition C1 avec au moins un agent réticulant R ou une composition contenant un tel agent réticulant et dite CR, et au moins un actif cosmétique AC, ledit AC étant considéré via une composition distincte dite « CAC », et/ou via la composition C1 et/ou CR, soit
 - en mélangeant une composition C2 avec au moins un actif cosmétique AC ou une composition CAC, distincte de C2, contenant ledit un actif cosmétique AC.
- [0195] En ce qui concerne une composition CAC, elle contient au moins un actif cosmétique choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges. En particulier, une composition CAC ne contient pas de copolymère CP. Une composition CAC ne contient également pas d'agent réticulant R. Une composition CAC peut en revanche comprendre une phase grasse, une phase aqueuse ou peut être sous forme d'émulsion directe ou inverse.
- [0196] Selon un autre mode de réalisation particulier, une composition C3 peut être obtenue par mélange d'une composition C1 selon l'invention à une composition CR comprenant au moins un agent réticulant R, ladite composition C1 et/ou CR pouvant en outre contenir chacune au moins un actif cosmétique AC.
- [0197] Lorsqu'une composition selon l'invention contient au moins un agent réticulant, ledit agent réticulant et ledit copolymère CP sont présents de préférence dans un ratio massique allant de 5 à 40 %.
- [0198] Plus précisément, un agent réticulant R convenant à l'invention peut être choisi parmi les composés à fonctions amines, thiols, alcools, acrylates et/ou carbonyles telles que les fonctions cétones et/ou aldéhydes, ou leur mélange.
- [0199] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, l'agent réticulant R est choisi parmi les composés (poly)aminés, (poly)thiolés et/ou (poly)hydroxylés, (poly)carbonylés, (poly)acrylates et leurs mélanges, et de préférence choisi parmi les composés (poly)aminés, et (poly)thiolés et notamment tels que détaillés ci-après.
- [0200] Par composés (poly)aminés, (poly)thiolés et/ou (poly)hydroxylés, (poly)carbonylés et (poly)acrylates, on entend désigner les composés comportant respectivement au moins une fonction amine, thiol et/ou hydroxyle, carbonyle telle qu'une fonction cétone ou aldéhyde, ou acrylate.

Agents réticulants (poly)aminés

- [0201] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent réticulant R est choisi parmi les composés (poly)aminés.
- [0202] Le composé (poly)aminé peut en particulier être choisi parmi les composés polyaminés ayant plusieurs groupes amine primaire et/ou amine secondaire ou bien encore parmi les amino alcoxysilanes, et plus particulièrement parmi les composés

amino alcoxysilanes, les composés diaminés, les composés triaminés, et leurs mélanges.

[0203] Le composé (poly)aminé peut être un composé comprenant de 2 à 20 atomes de carbones, notamment un composé non polymérique.

[0204] Par « composé non polymérique », on entend un composé qui n'est pas directement obtenu par une réaction de polymérisation de monomères.

[0205] Comme composés (poly)aminés, on peut en particulier citer le N-méthyl-1,3-diaminopropane, le N-propyl 1,3-diaminopropane, le N-isopropyl 1,3-diaminopropane, le N-cyclohexyl 1,3-diaminopropane, le 2-(3-aminopropylamino)éthanol, le 3-(2-aminoéthyl)aminopropylamine, le bis(3-aminopropyl)amine, la méthyl bis(3-aminopropyl)amine, le N-(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutane, la N,N-diméthylidipropylène triamine, le 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, la N,N'-bis(3-aminopropyl)-1,3-propanediamine, l'éthylène diamine, la 1,3-propylènediamine, la 1,4-butylènediamine, la lysine, la cystamine, la xylène diamine, la tris(2-aminoéthyl)amine, et la spermidine.

[0206] Le composé aminé peut être également choisi parmi les amino alcoxysilanes, tels que ceux de formule $R'_1Si(OR'_2)_z(R'_3)_x$ dans laquelle :

- R'_1 est une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_6 , linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique substituée par un groupement choisi parmi les groupements amine NH_2 ou NHR avec R représentant un alkyle en C_1-C_4 , un aryle ou un aryloxy substitué par un groupement amino ou par un groupement aminoalkyl en C_1-C_4 ; R'_1 pouvant être interrompu dans sa chaîne par un hétéroatome (O, S, NH) ou un groupement carbonyle (CO), R'_1 étant lié à l'atome de silicium directement via un atome de carbone,

- R'_2 et R'_3 identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,

- z désigne un nombre entier allant de 1 à 3, et

- x désigne un nombre entier allant de 0 à 2,

avec $z + x = 3$.

[0207] En particulier, R'_1 est une chaîne acyclique. De préférence, R'_1 est une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_6 , linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, substituée par un groupement amine NH_2 ou NHR , avec R représentant un alkyle en C_1-C_6 , un cycloalkyle en C_3-C_6 ou aromatique en C_6 . Plus préférentiellement, R'_1 est une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_6 , linéaire saturée substituée par un groupement amine NH_2 . Encore plus préférentiellement, R'_1 est une chaîne hydrocarbonée en C_2-C_4 , linéaire saturée substituée par un groupement amine NH_2 .

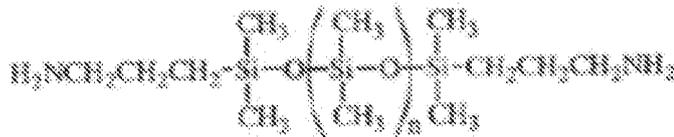
[0208] En particulier, R'_2 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, R'_2 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4

atomes de carbone, et plus préférentiellement R'_2 représente le groupe éthyle.

- [0209] En particulier, R'_3 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence, R'_3 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, et plus préférentiellement R'_3 représente le groupe méthyle ou éthyle.
- [0210] De préférence, z est égal à 3.
- [0211] Selon un mode de réalisation particulier, l' amino alcoxysilane est choisi parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, le 3-(m-aminophénoxy)propyltriméthoxysilane, le p-aminophényltriméthoxysilane et le N-(2-aminoéthylaminométhyl)phénéthyltriméthoxysilane.
- [0212] De préférence, l' amino alcoxysilane est choisi parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, et le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, et plus préférentiellement l' amino alcoxysilane est le 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES).
- [0213] Selon un mode de réalisation préféré, le composé (poly)aminé est choisi parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le N-méthyl-1,3-diaminopropane, le N-propyl 1,3-diaminopropane, le N-isopropyl 1,3-diaminopropane, le N-cyclohexyl 1,3-diaminopropane, le 2-(3-aminopropylamino) éthanol, le 3-(2-aminoéthyl)aminopropylamine, le bis(3-aminopropyl)amine, la méthyl bis(3-aminopropyl)amine, le N-(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutane, la N,N-diméthyl-dipropylène triamine, le 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, la N,N'-bis(3-aminopropyl)-1,3-propanediamine, l'éthylènediamine, la 1,3-propylènediamine, la 1,4-butylènediamine et la lysine.
- [0214] Préférentiellement, le composé (poly)aminé est choisi parmi l'éthylène diamine, la 1,3-propylènediamine, la 1,4-butylènediamine, le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), et plus préférentiellement, le composé (poly)aminé est l'éthylène diamine ou le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).
- [0215] Le composé (poly)aminé peut également être choisi parmi les polymères aminés, notamment ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 500 g.mol^{-1} à $1000000 \text{ g.mol}^{-1}$, de préférence allant de 500 g.mol^{-1} à $500000 \text{ g.mol}^{-1}$, et préférentiellement allant de 500 g.mol^{-1} à $100000 \text{ g.mol}^{-1}$.
- [0216] Comme polymère aminé, on peut en particulier citer les poly(alkylène (C_2 - C_5) imines), et de préférence les polyéthylèneimines et les polypropylèneimines, notamment les poly(éthylène imine), en particulier celui vendu sous la référence 46,852-3 par la société Aldrich Chemical ; la poly(allylamine), en particulier celle

vendue sous la référence 47,913-6 par la société Aldrich Chemical ; les polyvinyamines et leurs copolymères notamment avec des vinylamides, en particulier les copolymères vinylamine/vinylformamide tels que ceux commercialisés sous la dénomination Lupamin® 9030 par la société BASF ; les polyacides aminés présentant des groupes NH₂ comme par exemple la polylysine, en particulier celle vendue par la société JNC Corporation (anciennement Chisso) ; l' amino dextrane, en particulier celui vendu par la société CarboMer Inc ; l' amino alcool polyvinylique, en particulier celui vendu par la société CarboMer Inc, les copolymères à base d'acrylamidopropylamine ; les chitosanes comme par exemple la poly(D-Glucosamine) vendue sous la référence Kionutrime CSG® par la société Kytzyme ; les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales, par exemple des groupes terminaux ou latéraux aminopropyl, comme par exemple ceux de formule (X) ou (XI) ou (XII) :

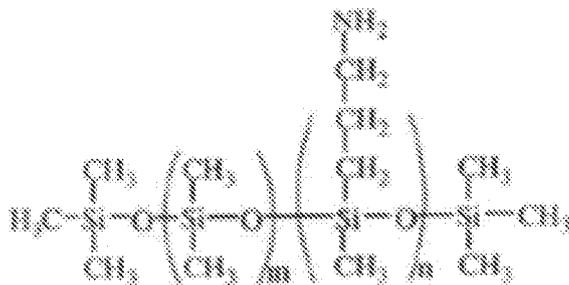
[0217] [Chem.21]



(X)

[0218] dans laquelle la valeur de n est telle que le poids moléculaire moyen en poids du polydiméthylsiloxane va de 500 g.mol⁻¹ à 55000 g.mol⁻¹. Comme exemples de composés de formule (X), on peut citer ceux vendus sous les dénominations « DMS-A11 », « DMS-A12 », « DMS-A15 », « DMS-A21 », « DMS-A31 », « DMS-A32 » et « DMS-A35 » par la société Gelest.

[0219] [Chem.22]

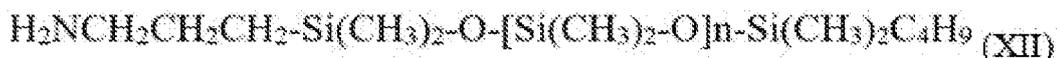


(XI)

[0220] dans laquelle les valeurs de n et m sont telles que le poids moléculaire moyen en poids du polydiméthylsiloxane va de 1000 g.mol⁻¹ à 55000 g.mol⁻¹. Comme exemples de polydiméthylsiloxanes de formule (XI), on peut citer ceux vendus sous les dénominations « AMS-132 », « AMS-152 », « AMS-162 », « AMS-163 », « AMS-191 » et « AMS-1203 » par la société Gelest.

[0221]

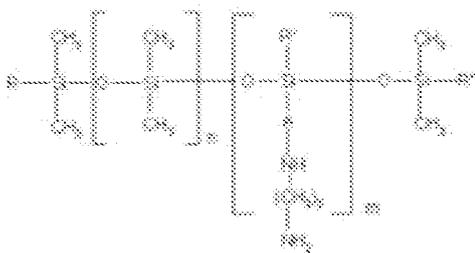
[Chem.23]



[0222] dans laquelle la valeur de n est telle que le poids moléculaire moyen en poids du polydiméthylsiloxane va de 500 à 3000 g.mol⁻¹. Comme exemples de polydiméthylsiloxanes (XII), on peut citer ceux vendus sous les dénominations « MCR-A11 » et « MCR-A12 » par la société Gelest.

[0223] Comme polymère aminé, peuvent également être cités les amodiméthicones de formule (XIII) :

[0224] [Chem.24]



[0225] dans laquelle R, R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydroxyle ou alkyle en C₁-C₄ ; A représente un groupe alkylène en C₃, et m et n sont tels que la masse moléculaire moyenne en poids du composé de formule (XIII) va de 5000 g.mol⁻¹ à 500000 g.mol⁻¹.

[0226] Comme polymère aminé, peuvent également être cités les polyéthers amines, en particulier connues sous la référence Jeffamine de la société Hunstman ; et notamment les polyéthylèneglycol et/ou polypropylèneglycol α, ω-diamine (à fonction amine en bout de chaîne) comme par exemple celles vendues sous les dénominations Jeffamine D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-9000, ED-2003.

[0227] Comme polymère aminé, peuvent également être cités les polytétrahydrofurane (ou polytétraméthylèneglycol) α, ω-diamine, les polybutadiènes α, ω-diamine et les dendrimères polyamidoamine (PAMAM) à fonctions amines terminales.

[0228] Comme polymère aminé, peuvent également être cités les poly(méth)acrylates ou poly(méth)acrylamides porteurs de fonctions amines primaires ou secondaires latérales, telles que le poly(3-aminopropyl)méthacrylamide, le poly(2-aminoéthyl) méthacrylate.

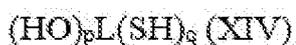
[0229] Comme polymère aminé, on utilise de préférence les chitosanes et les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales.

[0230] De préférence, les composés polyaminés sont choisis parmi les chitosanes et les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales, et l'APTES.

- [0231] Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, une composition C2 ou C3 selon l'invention comprend un agent réticulant R choisi parmi les composés (poly)aminés, en particulier choisi parmi les chitosanes, les aminoalcoxysilanes, les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales, les amodiméthicones, les polyglucosamines, et leurs mélanges.
- [0232] Plus préférentiellement, une composition C2 ou C3 selon l'invention comprend un agent réticulant R choisi parmi les chitosanes, les aminoalcoxysilanes et les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales, et encore plus préférentiellement choisi parmi la poly(D-Glucosamine), le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, et les polydiméthylsiloxanes comprenant en bout de chaîne des groupes terminaux aminopropyl, et encore plus préférentiellement est le 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES).
- [0233] **Agents réticulants (poly)thiolés et/ou (poly)hydroxylés**
- [0234] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent réticulant est choisi parmi les composés (poly)thiolés et/ou (poly)hydroxylés.
- [0235] Le composé (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé peut en particulier être organique ou inorganique, de préférence organique.
- [0236] Le composé (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé de l'invention est choisi parmi les composés liposolubles ou non, de préférence le composé (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé est liposoluble.
- [0237] Par composé « *liposoluble* », on entend un composé soluble ou miscible à au moins 1 % en poids dans l'isododécane à 25 °C.
- [0238] Dans un mode de réalisation préféré, le composé (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé est siliconé, c'est-à-dire qu'il comporte un ou plusieurs groupe hydroxy, ou un ou plusieurs groupes thiols ou un ou plusieurs groupes hydroxy et un ou plusieurs groupes thiols, il comporte en outre au moins une chaîne siloxane.
- [0239] Dans un mode de réalisation particulier, le composé (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé est inorganique. On peut citer par exemple les silicones polythiols et les silices polythiols.
- [0240] Le composé (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé mis en œuvre dans une composition selon l'invention peut en particulier être choisi parmi les composés (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé non polymériques.
- [0241] Par composés « non polymériques », au sens de la présente invention, on entend des composés qui ne sont pas directement obtenus par une réaction de polymérisation de monomères.
- [0242] Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé (poly)thiolé et/ou

(poly)hydroxylé, est organique, non polymérique et de formule (XIV) ci-dessous ainsi que ses solvates tels que ses hydrates :

[0243] [Chem.25]



[0244] dans laquelle :

- p et q, identiques ou différents, représentent un nombre entier étant entendu que la somme p + q est supérieure ou égal à 2, de préférence la somme p + q est comprise inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5 ;

- L désigne un groupe multivalent (au moins divalent), en particulier comprenant entre 1 et 500 atomes de carbone et/ou de silicium, plus particulièrement entre 2 et 40 atomes de carbone et/ou de silicium, encore plus particulièrement entre 3 et 30 atomes de carbone et/ou de silicium, de préférence entre 6 et 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé ;

L étant éventuellement interrompu et/ou terminé par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que -O-, -O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R_c)(R_d)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle ; et/ou

L étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi R_a(R_b)N-, -(X')_a-C(X)-(X'')_b-R_a ;

- X, X' et X'', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R_b) ;

- a, et b valant 0 ou 1, de préférence la somme de a + b vaut 1 ;

- R_a et R_b, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence R_a et R_b représentent un atome d'hydrogène ;

- R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₆)alkyle, aryl(C₁-C₄)alkyle ou (C₁-C₆)alcoxy.

[0245] Selon un mode de réalisation de l'invention, dans la formule (XIV) ci-dessus, q est égal à 0 et p est un entier supérieur ou égal à 2, de préférence p est un entier compris de 2 à 10, de préférence de 2 à 5.

[0246] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le composé (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé est choisi parmi les composés polyhydroxylés. Notamment, les composés polyhydroxylés comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, en particulier les composé(s) polyhydroxylés non polymériques.

[0247] Le composé (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé mis en œuvre selon l'invention peut être choisi parmi les composés hydroxyalcoxysiloxanes ou thioalcoxysiloxanes, étant entendu que ces composés peuvent comprendre en outre un ou plusieurs groupes amine

primaire ou secondaire.

- [0248] Un composé polyhydroxylé mis en œuvre selon l'invention est un composé organique comprenant au moins 2 fonctions hydroxy. Ce composé peut comprendre d'autres fonctions chimiques non réactives telles que les fonctions esters, amides, cétone, uréthanes. Il est possible d'utiliser un mélange de composés polyhydroxylés distincts.
- [0249] Selon une autre variante, le composé polyhydroxylé mis en œuvre selon l'invention est un composé inorganique comprenant au moins 2 fonctions hydroxy. Ce composé peut comprendre d'autres fonctions chimiques non réactives telles que les fonctions esters, amides, cétone, uréthanes. Il est possible d'utiliser un mélange de composés polyhydroxylés distincts tel qu'un mélange de composé(s) polyhydroxylé(s) organique(s) et inorganique(s).
- [0250] Selon un autre mode de réalisation le composé thiolé et/ou hydroxylé, est choisi parmi les composés polyhydroxylés, polythiolés, et polyhydroxylés et polythiolés polymériques.
- [0251] Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé polyhydroxylé est un composé organique non polymérique de formule (XIVa) ci-dessous :
- [0252] [Chem.26]

$$L(OH)_p \text{ (XIVa)}$$
- [0253] dans laquelle :
- p désigne un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5 ;
 - L est tel que défini précédemment, de préférence L désigne un radical multivalent (au moins divalent) comprenant entre 8 et 30 atomes de carbone et/ou de silicium, de préférence entre 10 et 20 atomes de carbone et/ou de silicium, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé, L pouvant en outre être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et/ou comprendre une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions amino, éther, thioéther, ester, thioester, cétone, thiocétone, amide et thioamide.
- [0254] Le composé polyhydroxylé est de préférence un composé diol.
- [0255] De préférence, L désigne un radical multivalent en C₈-C₁₈, notamment linéaire.
- [0256] Préférentiellement, le composé polyhydroxylé est un polyol liposoluble, en particulier un diol en C₈-C₁₈, notamment linéaire. Avantagusement, la chaîne en C₈-C₁₈ est une chaîne hydrocarbonée, c'est-à-dire formée de carbone et d'hydrogène.
- [0257] En particulier, le polyol liposoluble est un diol linéaire en C₈-C₁₆, notamment en C₁₀ - C₁₄.
- [0258] Comme polyol de formule (XIVa), on peut citer le 1,8-octanediol, le

1,10-décanediol, le 1,12-dodécanediol, le 1,14-tétradécanediol, le 1,16-hexadécanediol, le 1,18-octadécanediol.

- [0259] De préférence, on utilise le 1,10-décanediol, le 1,12-dodécanediol, le 1,14-tétradécanediol. Préférentiellement, on utilise le 1,12-dodécanediol.
- [0260] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le composé thiolé et/ou hydroxylé est choisi parmi les composés polythiolés également appelés « *polymercapto* ».
- [0261] Les composés polythiolés mis en œuvre selon l'invention peuvent être hydrosolubles ou liposolubles, de préférence ils sont liposolubles.
- [0262] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le composé thiolé et/ou hydroxylé est choisi parmi les composés polythiolés, notamment, les composés polythiolés comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
- [0263] Selon un mode de réalisation préféré, le composé thiolé et/ou hydroxylé est thiolé, non polymérique et de formule (XIV) définie ci-dessus, dans laquelle p vaut 0 et q est un entier supérieur ou égal à 2, de préférence p est un entier compris inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.
- [0264] En particulier un composé polythiolé convenant à l'invention est un composé organique non polymérique de formule (XIVb) :
- [0265] [Chem.27]

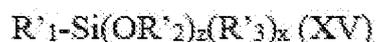
$$L(SH)_q \text{ (XIVb)}$$
- [0266] dans laquelle L est tel que défini dans la formule (XIVa) ci-dessus et q représente un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.
- [0267] Les composés polythiolés convenant à l'invention sont de préférence des composés dithiols.
- [0268] De préférence, L désigne un radical multivalent en C₈-C₁₈, notamment linéaire. Préférentiellement, le polythiol liposoluble est un dithiol en C₈-C₁₈, notamment linéaire. Avantagusement, la chaîne en C₈-C₁₈ est une chaîne hydrocarbonée c'est-à-dire formée de carbone et d'hydrogène. En particulier, le polythiol liposoluble est un diol linéaire en C₈-C₁₆, notamment en C₁₀-C₁₄.
- [0269] Comme polyol de formule (XIVb), on peut citer le 1,8-octanedithiol, le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le 1,14-tétradécanedithiol, le 1,16-hexadécanedithiol, le 1,18-octadécanedithiol.
- [0270] De préférence, on utilise le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le 1,14-tétradécanedithiol. Préférentiellement, on utilise le 1,12-dodécanedithiol.
- [0271] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le composé thiolé et/ou hydroxylé, est thiolé et hydroxylé, non polymérique et de formule (XIV) telle que définie ci-

dessus, dans laquelle q et p sont des entiers supérieurs ou égaux à 1, de préférence la somme p + q est un entier compris de 2 à 10, de préférence de 2 à 5, et de préférence q > p.

[0272] Selon encore un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le composé thiolé et/ou hydroxylé est choisi parmi les composés (poly)hydroxylés et (poly)thiolés, notamment, les composés (poly)hydroxylés et (poly)thiolés comprenant de 2 à 20 atomes de carbones, et notamment les composés (poly)hydroxylés et (poly)thiolés non polymériques.

[0273] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le composé thiolé et/ou hydroxylé est choisi parmi les alcoxysiloxanes hydroxylés et/ou thiolés, tels que ceux de formule (XV) ci-dessous :

[0274] [Chem.28]



[0275] dans laquelle :

- R'₁ est une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₁₂, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique, substituée par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements :
 - hydroxy ou thiol, de préférence thiol,
 - aryle, aryloxy, arylthio, arylamino, le groupe aryle étant substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, thiol, hydroxy(C₁-C₆)alkyle ou thiol(C₁-C₆)alkyle, de préférence thiol(C₁-C₆)alkyle, et
 - R'₁ est éventuellement interrompu dans sa chaîne hydrocarbonée par un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, S, N, un groupe carbonyle (CO), ou leur association telles que ester -C(O)-O-, ou amide -C(O)-N(H)-, R'₁ étant lié à l'atome de silicium directement via un atome de carbone,

- R'₂ et R'₃ identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atome(s) de carbone tel que méthyle,

- z désigne un nombre entier allant de 1 à 3, et

- x désigne un nombre entier allant de 0 à 2, avec z + x = 3.

[0276] De préférence, R'₂ représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

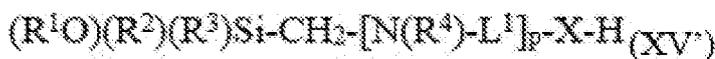
[0277] De préférence, R'₂ représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0278] De préférence, R'₂ représente le groupe éthyle.

[0279] De préférence, R'₃ représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

- [0280] De préférence, R'₃ représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.
- [0281] De préférence, R'₃ représente le groupe méthyle ou éthyle.
- [0282] De préférence, R'₁ est une chaîne acyclique.
- [0283] De préférence, R'₁ est une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₆, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, substituée par un ou plusieurs groupes hydroxy ou thiol, de préférence thiol.
- [0284] Préférentiellement, R'₁ est une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₆, linéaire saturée substituée par un groupe hydroxy ou thiol, de préférence thiol.
- [0285] Plus préférentiellement, R'₁ est une chaîne hydrocarbonée en C₂-C₄, linéaire saturée substituée par un groupe hydroxy ou thiol, de préférence thiol.
- [0286] De préférence, R'₁ est une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₆, linéaire saturée substituée par un groupe hydroxy ou thiol, de préférence thiol, R'₂ représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, R'₃ représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.
- [0287] De préférence z est égal à 3.
- [0288] Selon un mode encore plus particulier de l'invention les alcoxysiloxanes (XV) sont choisis parmi ceux de formule suivante (XV') :

[0289] [Chem.29]



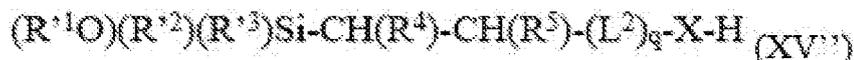
[0290] dans laquelle :

- p vaut 0 ou 1 ;
- X représente un atome d'oxygène ou de soufre, de préférence de soufre ;
- R¹ représente un radical (C₁-C₆)alkyle ;
- R² et R³, identiques ou différents, de préférence identiques, sont choisis parmi :
 - un groupe (C₁-C₆)alcoxy, en particulier en C₁-C₄ ;
 - un groupe (C₁-C₆)alkyle ;
- R⁴ représente un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle ;
- L¹ représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié divalent, saturé, en C₁-C

20.

[0291] Selon un mode encore plus particulier de l'invention les alcoxysiloxanes (XV) sont choisis parmi ceux de formule suivante (XV'') :

[0292] [Chem.30]



[0293] dans laquelle :

- q vaut 0 ou 1 ;
- X représente un atome d'oxygène ou de soufre, de préférence soufre ;

- R¹ désigne un radical (C₁-C₆)alkyle ;
- R² et R³, identiques ou différents, de préférence identiques, sont choisis parmi :
 - un groupe (C₁-C₆)alcoxy, en particulier en C₁-C₄ ;
 - un radical (C₁-C₆)alkyle ;
- R⁵ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un groupe amino, thiol ou hydroxy ;
- R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ en particulier méthyle ;
- L² représente un groupe divalent hydrocarboné, linéaire ou ramifié saturé en C₁-C₂₀, éventuellement interrompu par un hétéroatome tel que -NH-, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, thiol ou amino.

- [0294] De préférence, l'alcoxysilane de formule (XV) est choisi parmi le 4-(triméthoxysilyl)-1-butanol, le 3-(triméthoxysilyl)-1-propanol, le 3-(triéthoxysilyl)-1-propanol, le 11-(triméthoxysilyl)-1-undécane-thiol, le 4-(triméthoxysilyl)-2-butane-thiol, le 2-(triéthoxysilyl)-éthane-thiol, le 3-(triéthoxysilyl)-1-propane-thiol, le 2-(triméthoxysilyl)-éthane-thiol, le 3-(triméthoxysilyl)-1-propane-thiol et le 3-(diméthoxyméthylsilyl)-1-propane-thiol.
- [0295] Plus préférentiellement l'alcoxysilane de formule (XV) est choisi parmi le 2-(triéthoxysilyl)-éthane-thiol (18236-15-2) et le 3-(triéthoxysilyl)-1-propane-thiol (14814-09-6).
- [0296] Selon un autre mode de réalisation, le composé thiolé est une particule portant au moins deux groupements thiol. Il s'agit par exemple d'une silice fonctionnalisée par des radicaux, notamment de type alkyles, substitués par des fonctions thiols.
- [0297] Selon ce mode de réalisation, le composé thiolé peut désigner les particules commercialisées sous la dénomination SiliaMetS[®] Thiol par la société Silicycle ou sous la dénomination SP - THIO – SILICA par la société Suprasciences.
- [0298] Le composé thiolé peut être choisi parmi les silices polythiols préparées selon le mode opératoire décrit dans. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 3726-3732; *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127 (23), pp 8492-8498 ; 10.1109/ICBBE.2010.5517542 ; *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171 (3), 1004-1011 ; *Minerals Engineering*, 2012, 35, 20-26 ; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 380, (1-3), 229-233), *Advanced Science, Engineering and Medicine*, Volume 5, Number 9, September 2013, pp. 984-987(4).
- [0299] La particule portant au moins deux groupements thiol peut aussi être obtenue par réaction d'une particule de silice telle que les particules Sunsphere[®] commercialisées par Asahi Glass avec des mercapto alkylalcoxysilanes tel que le 3-mercaptopropyltriéthoxysilane.
- [0300] De préférence, le composé thiolé est une particule portant au moins deux

groupements thiols obtenue par réaction d'une particule de silice Sunsphere® commercialisées par Asahi Glass, de préférence une particule Sunsphere de 5 µm avec le 3-mercaptopropyltriéthoxysilane selon la publication, *Journal of Chromatography A*, Volume 1217, Issue 47, 19 November 2010, Pages 7448–7454.

- [0301] Selon un second mode de réalisation, les particules polythiolées peuvent être présentes sous forme de latex portant des groupements thiols tels que ceux décrits dans *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 153, 1999, 421-427.
- [0302] Selon un autre mode de réalisation, le composé thiolé est une particule enrobée de composé(s) portant au moins deux fonctions thiols.
- [0303] Le composé (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé mis en œuvre dans une composition selon l'invention peut en particulier être choisi parmi les composés (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé polymériques.
- [0304] Les composés (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé polymériques peuvent être des homopolymères, copolymères, étoile, combe, brosse et dendritiques à motifs hydroxy et/ou thiols. Les polymères peuvent être d'origine naturelle tels que les polysaccharides, les polypeptides, ou synthétique tels que les acryliques, les polyesters, les polyglycols. Les motifs hydroxy et thiols peuvent être présents en tant que groupements terminaux ou pendants.
- [0305] On peut citer comme exemple les polymères décrits dans les articles scientifiques suivants: *Polymers containing groups of biological activity*, CG Overberger et al, *Polytechnic Institute of Brooklyn*, <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1962/pdf/0402x0521.pdf> ; EP 1 247 515 A2 ; U.S. 3,676,440 ; et EP 1 572 778.
- [0306] Les polymères thiolés et/ou hydroxylés pouvant convenir à l'invention sont de préférence organiques ou siliconés, plus préférentiellement de formule (XVI) :
- [0307] [Chem.31]
 $(\text{HO})_p\text{POLY}(\text{SH})_q \text{ (XVI)}$
- [0308] dans laquelle :
- p et q, identiques ou différents, représentent un nombre entier étant entendu que la somme p + q est supérieure ou égal à 3 ;
 - POLY désigne un radical polymérique, de préférence carboné ou siliconé ;
 POLY étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que –O-, –O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R_c)(R_d)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle ; et/ou
 POLY étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un

groupe choisi parmi $R_a(R_b)N-$ et $-(X')_a-C(X)-(X'')_b-R_a$;

- X, X' et X'', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R_b) ;

- a, et b valant 0 ou 1, de préférence la somme de a + b vaut 1 ;

- R_a et R_b , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C_1-C_{10})alkyle, ou aryl(C_1-C_4)alkyle tel que benzyle, de préférence R_a et R_b représentent un atome d'hydrogène ; et

- R_c et R_d , identiques ou différents, représentent un groupe (C_1-C_{10})alkyle, aryl(C_1-C_4)alkyle ou (C_1-C_{10})alkoxy.

[0309] Selon un mode de réalisation particulier, le composé thiolé et/ou hydroxylé est choisi parmi les polymères (poly)hydroxylés également appelé « *polyol* ».

[0310] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le ou les polymères (poly)hydroxylés sont choisis parmi ceux de formule (XVI') :

[0311] [Chem.32]

POLY(OH)_p (XVI')

[0312] dans laquelle :

- p désigne un entier supérieur ou égal à 2, et
- POLY désigne un radical polymérique carboné ou siliconé, POLY pouvant en outre renfermer un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions amino, (thio)esters, (thio)cétones, (thio)amides, (thio)urées, (thio)carbamates, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements (C_1-C_{10})alkyle, linéaires ou ramifiés, (C_1-C_{10})alcoxy, linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque POLY est substitué, les fonctions hydroxy peuvent être portées par le/les substituant(s).

[0313] Le poids moléculaire moyen en poids molaire des composés polymère polyol, tels que ceux de formule (XVI'), est généralement compris entre 500 et 400000 g.mol⁻¹, de préférence entre 500 et 150000 g.mol⁻¹.

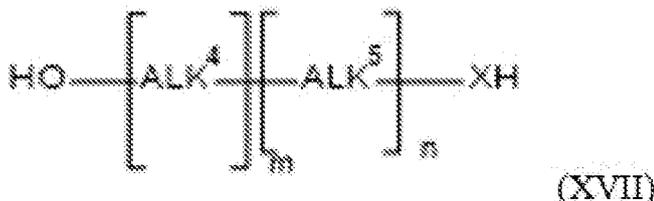
[0314] De préférence, les polymères (poly)hydroxylés (XVI') peuvent être des polymères (di)ols, notamment des polyoléfines (poly)ols, des polydi(C_1-C_6)alkylsiloxane (poly)ols, des polyesters (poly)ols, plus préférentiellement les (poly)ols sont des diols.

[0315] Les polyoléfine (poly)ols peuvent être des polydiènes à extrémités hydroxy, comme par exemples ceux décrits dans FR-A-2782723. Ils peuvent être choisis parmi les (poly)ols issus des homopolymères et des copolymères de polybutadiène, de polyisoprène et de poly(1,3-pentadiène). De préférence, ils ont une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) inférieure à 7000 g.mol⁻¹, de préférence comprise de 1000 à 5000 g.mol⁻¹. On citera en particulier les polybutadiènes hydroxylés commercialisés par la société CRAY VALLEY sous les marques POLY BD R45HTLO, POLY BD R45V, et POLY BD R-20 LM, qui seront utilisés de préférence hydrogénés; ainsi que

les (1,2-polybutadiènes) hydrogénés (poly)hydroxylés, tels que le GI3000 de Mn=3100, le GI2000 (Mn=2100) et le GI1000 (Mn=1500) commercialisés par la société Nisso.

[0316] Plus particulièrement les composés de formule (XVI') sont choisis parmi les polyoléfines (poly)ols de formule (XVII) suivante :

[0317] [Chem.33]



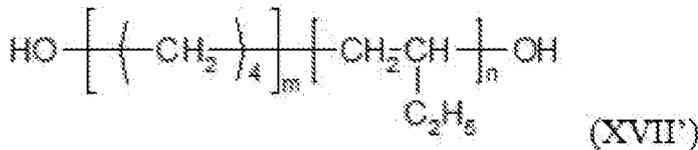
[0318] dans laquelle :

- ALK4 et ALK5, identiques ou différents, de préférence différents, représentent un groupe (C₁-C₆)alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe hydroxy, thiol, ou amino, de préférence ALK4 représente un groupe (C₁-C₆)alkylène linéaire tel que n-butylène, et ALK5 représente un groupe (C₃-C₆)alkylène ramifié tel que i-butylène ;
- X représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupe N(Ra) avec Ra représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence X représente un groupe hydroxy ou thiol, plus préférentiellement hydroxy ; et
- n et m, identiques ou différents, représentent un entier, avec n + m représentant un entier supérieur ou égal à 1.

[0319] Les (poly)ols de formule (XVII) peuvent en particulier être choisis parmi les polyoléfines à extrémités hydroxy.

[0320] Parmi les polyoléfines à extrémités hydroxy, on peut citer préférentiellement les polyoléfines, homopolymères ou copolymères, à extrémités α,ω hydroxy tels que les polyisobutylènes à extrémités α,ω hydroxy et les copolymères de formule (XVII') :

[0321] [Chem.34]

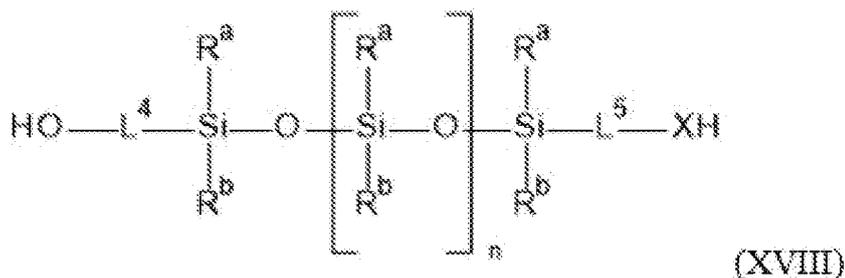


[0322] notamment ceux commercialisés par Mitsubishi sous la marque POLYTAIL. On utilise de préférence des polybutadiènes hydrogénés diols.

[0323] Les (poly)ols de formule (XVII) peuvent en particulier être choisis parmi les polydialkylsiloxane (di)ols, particulièrement parmi ceux de formule (XVIII) suivante :

[0324]

[Chem.35]



[0325] dans laquelle :

● R^a , et R^b , identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, amino ou thiol, $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyle tel que benzyle, ou aryl $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkoxy tel que benzoxy, de préférence $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyle tel que méthyle,

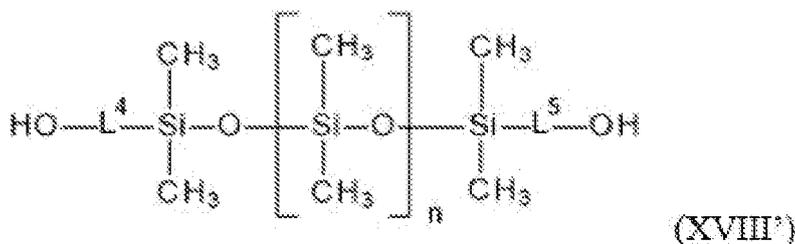
● n représente un entier supérieur ou égal à 1, et plus particulièrement la valeur de n est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 500 et 55000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; particulièrement n est un entier compris de 1 à 100, de préférence compris de 5 à 50, et préférentiellement compris de 10 à 30, et

● L^4 et L^5 , identiques ou différents, représentent une liaison covalente, ou une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote, en particulier oxygène, plus préférentiellement un groupe $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène, $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène-oxy, oxy- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène, $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène-oxy $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène, $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène-oxy $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylénoxy ou oxy $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène-oxy $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène,

● X représente un atome d'oxygène ou de soufre, de préférence oxygène.

[0326] Préférentiellement les polydialkylsiloxane (di)ols de formule (XVIII) sont choisis parmi les polydiméthylsiloxanes, notamment les polydiols de formule (XVIII') suivante :

[0327] [Chem.36]



[0328] dans laquelle :

● L^4 et L^5 sont tels que définis précédemment, de préférence représentent un groupe divalent choisi parmi $-\text{R}_2-$, $-\text{O}-\text{R}_2-$, $-\text{R}_2-\text{O}-$, $-\text{R}_2-\text{O}-\text{R}'_2-$, de préférence $-\text{R}_2-\text{O}-\text{R}'_2-$,

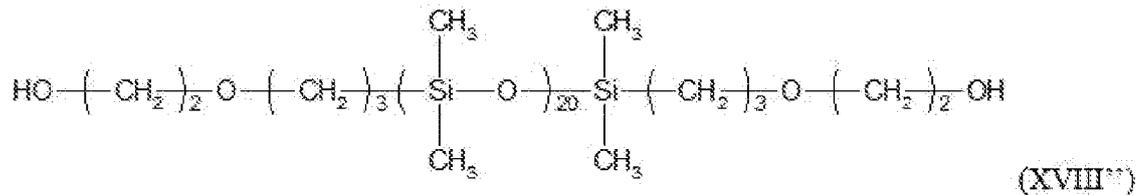
avec R_2 et R'_2 , identiques ou différents, représentant un groupe (C_2 - C_6)alkylène, linéaire ou ramifié, tel que éthylène ou propylène, et

● n représente un entier compris inclusivement entre 1 et 100, de préférence entre 5 et 50, et préférentiellement entre 10 et 30.

[0329] On peut utiliser comme polydiméthylsiloxane diols ceux vendus sous les dénominations KF-6000, KF-6001, KF-6002, KF-6003 par la société Shin-Etsu Chemicals.

[0330] On utilise de préférence le polydiméthylsiloxane diol de formule (XVIII'') suivante :

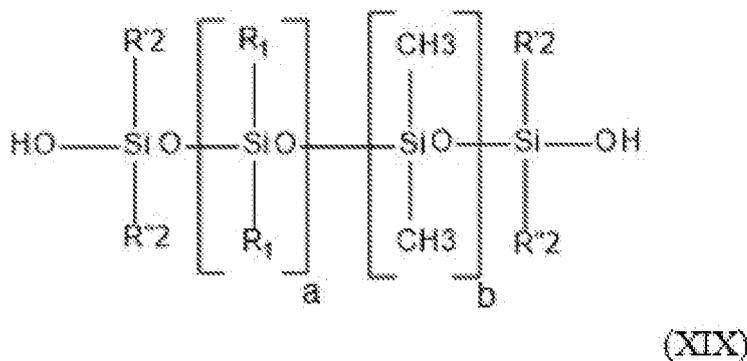
[0331] [Chem.37]



[0332] On peut également utiliser les diméthiconols qui sont des polydiméthylsiloxanes ayant des fonctions OH terminales. On peut citer par exemple celle vendue sous la dénomination « XIAMETER PMX-1502 FLUID » par la société Dow Corning.

[0333] Selon une forme particulière de l'invention, les (poly)ols de formule (XVII) sont choisis parmi les composés polyhydroxylés de formule (XIX) suivante :

[0334] [Chem.38]



[0335] dans laquelle :

- R_1 , identique ou différent, représente indépendamment un groupement hydroxy ; un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, notamment de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyl ; un groupe alcoxy ayant de 1 à 2 atomes de carbone ; ou un groupe $-(\text{CH}_2)_s-\text{Si}(\text{R}_4)_3$ dans lequel s désigne un nombre entier allant de 1 à 4 tel que 2, et R_4 désigne indépendamment un radical alcoxy ayant de 1 à 2 atomes de carbone ;

- R'_2 et R''_2 représentent indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, notamment de 1 à 2 atomes de carbone comme un méthyl ;

- a désigne un nombre entier allant de 0 à 10, b désigne un nombre entier allant de 0 à

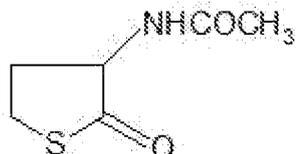
500, avec $a + b \geq 4$.

- [0336] Parmi les composés de formule (XIX), on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) à fonctions terminales hydroxy telles que les composés vendus par la société Shin Etsu sous la dénomination KF-9701 ou X-21-5841, ou ceux vendus par la société Sigma Aldrich sous la référence 481939 ($M_n \sim 550 \text{ g.mol}^{-1}$, $\sim 25 \text{ cSt}$), 481955 ($\sim 65 \text{ cSt}$), ou 481963 ($\sim 750 \text{ cSt}$). On peut également citer les composés vendus par la société Gelest sous la dénomination DMS-S12 (16-32 cSt), DMS-S15 (45-85 cSt), DMS-S21 (90-120 cSt), DMS-S27 (700-800 cSt) ou DMS-S31 ($\sim 1000 \text{ cSt}$).
- [0337] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les silicones de formule (XIX) employées dans le cadre de l'invention sont choisies parmi les composés de formule (XIX) dans laquelle :
- R_1 représente indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, et plus particulièrement de 1 à 2 atomes de carbone tel qu'un méthyl ;
 - R'_2 et R''_2 représentent indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un groupe alkyl ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et plus particulièrement de 1 à 2 atomes de carbone tel que méthyl ;
 - b désigne un nombre entier allant de 0 à 10, a désigne un nombre entier allant de 0 à 5, avec $a + b \geq 4$.
- [0338] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le composé polythiol est un composé polymérique thiolé.
- [0339] Les modes de préparation des polymères thiolés mis en œuvre selon l'invention sont connus de l'homme de l'art, plusieurs modes sont rapportés ci-après de façon non limitative.
- [0340] Les polymères thiolés mis en œuvre selon l'invention peuvent être obtenus par polymérisation, polycondensation de motifs monomères à fonctions thiols ou thiols protégés, éventuellement en co-polymérisation ou co-polycondensation de motifs monomères dépourvus de fonctions thiols ou thiols protégés.
- [0341] Alternativement, les polymères thiolés mis en œuvre selon l'invention peuvent être obtenus par additions de sulfure d'hydrogène, de ses sels tels que l'hydrogénosulfure de sodium ou le sulfure de potassium ou encore un groupement apte à former une liaison carbone-soufre tel que les dérivés de thiourées, le thiosulfate, sur un polymère comportant au moins une double liaison.
- [0342] Les polymères thiolés mis en œuvre selon l'invention peuvent aussi être obtenus par substitution nucléophile d'un groupement partant présent sur une chaîne de polymère (par exemple halogène tel que le chlore, le brome, un ester sulfonique tel que mésylate ou tosylate) par un composé comportant au moins un atome de soufre tel que ceux précités.

[0343] Les polymères thiolés mis en œuvre selon l'invention peuvent aussi être obtenus par réaction de polymères comportant des groupements nucléophiles tels que des amines sur des composés électrophiles comportant un atome de soufre tels que l'acide 2-oxo-4-thiazolidine carboxylique également connu sous le nom de procystéine :

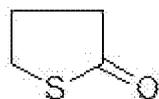
[0344] - la N-acétyl homocystéine-thiolactone :

[0345] [Chem.39]



[0346] - la γ -thiobutyrolactone :

[0347] [Chem.40]



[0348] - l'imino thiolane :

[0349] [Chem.41]



[0350] Selon un mode de réalisation de l'invention, les polymères thiolés mis en œuvre selon l'invention sont des polymères solubles dans les milieux cosmétiques, particulièrement dans les milieux aqueux ou hydroalcoolique. Ils sont plus préférentiellement obtenus à partir des polymères aminés et de leurs sels d'ammonium ou des polymères polyhydroxylés.

[0351] Selon un autre mode réalisation de l'invention, les polymères thiolés mis en œuvre selon l'invention sont des polymères solubles dans des milieux lipophiles.

[0352] Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé polythiol est un composé polymérique de formule (XX) :

[0353] [Chem.42]



[0354] dans laquelle :

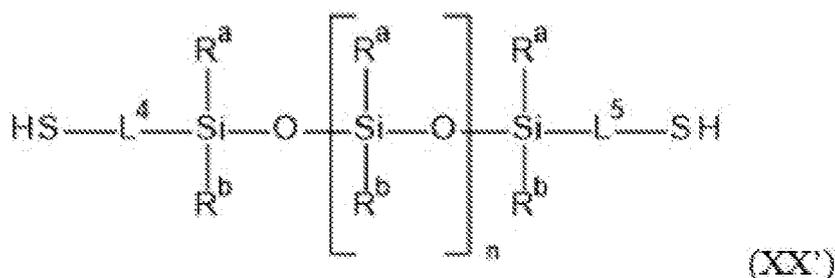
- q désigne un entier supérieur ou égal à 2, et
- POLY désigne un radical polymérique carboné et/ou siliconé, de préférence siliconé, POLY pouvant en outre contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions, (thio)esters, (thio)cétones, (thio)amides, (thio)urées, (thio)carbammates, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements (C₁-C₁₀)alkyle, linéaires ou ramifiés, (C₁-C₁₀)alcoxy, linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque POLY est substitué, les fonctions thiols peuvent

être portées par le/les substituant(s).

[0355] Le poids moléculaire moyen en poids molaire des composés polymère polythiols, tels que ceux de formule (XX), est généralement compris entre 500 et 400000 g.mol⁻¹, de préférence entre 500 et 150000 g.mol⁻¹.

[0356] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les composés polythiolés sont choisis parmi les polyorganosiloxanes de formule (XX') :

[0357] [Chem.43]



[0358] dans laquelle :

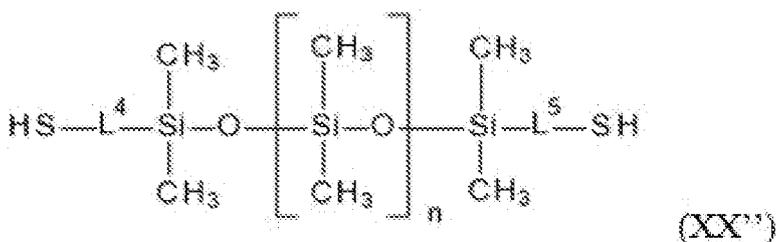
- R^a et R^b, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, (C₁-C₄)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C₁-C₄)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle,

- n représente un entier supérieur ou égal à 1, et plus particulièrement la valeur de n est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris de 500 à 55000 g.mol⁻¹ ; particulièrement n est un entier compris de 1 à 100, de préférence compris de 5 à 50, et préférentiellement compris de 10 à 30, et

- L⁴ et L⁵, sont tels que définis précédemment en formule (XII), en particulier représentent une liaison covalente, un groupe (C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy, oxy-(C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylénoxy ou oxy(C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylène, de préférence un groupe (C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy, oxy-(C₁-C₆)alkylène, ou (C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylène.

[0359] Préférentiellement les polydiméthylsiloxane thiols sont choisis parmi ceux de formule (XX'') :

[0360] [Chem.44]



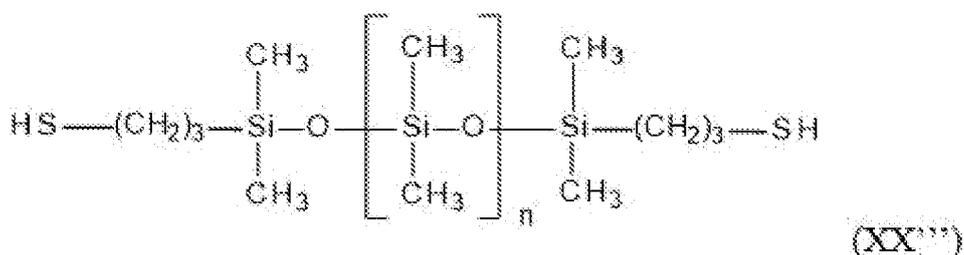
[0361] dans laquelle :

● L^4 et L^5 représentent une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote, en particulier oxygène, de préférence L^4 et L^5 représentent un groupe (C_1-C_6) alkylène, (C_1-C_6) alkylène-oxy, oxy- (C_1-C_6) alkylène, ou (C_1-C_6) alkylène-oxy (C_1-C_6) alkylène, plus préférentiellement un groupe divalent choisi parmi $-R_2-$, $-O-R_2-$, $-R_2-O-$, $-R_2-O-R_2-$, de préférence $-R_2-O-R_2-$, avec R_2 représentant un groupe (C_2-C_6) alkylène linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, tel que éthylène ou n-propylène ;

● n représente un entier compris de 1 à 100, de préférence de 5 à 50, et préférentiellement de 10 à 30.

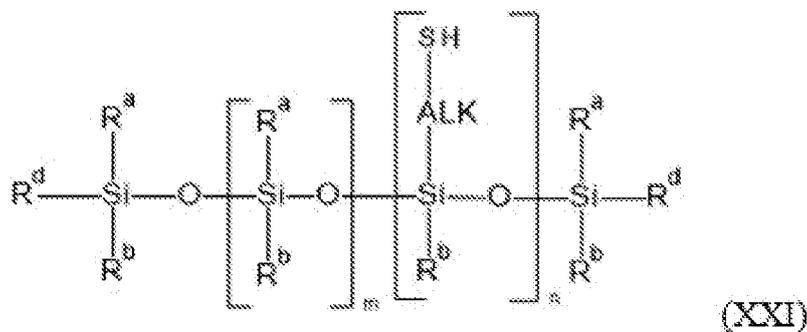
[0362] A titre de poly (C_1-C_4) alkylsiloxanes thiolés, on peut citer les mercaptosiloxane ou siloxanes thiolés, dans lequel les fonctions thiols se situent en bouts de chaîne, commercialisés par la société SHIN-ETSU sous la référence X-22-167B et le mercaptosiloxane, dans lequel les fonctions mercapto sont pendantes, commercialisé par la société SHIN-ETSU sous la référence KF-2001, ou par polydimethylsiloxane dans lequel les fonctions thiols se situent en bouts de chaîne par des groupe thio-n-propyl, 80-120 commercialisé par Gelest sous le nom DMS – SM 21, de formule (XX'') :

[0363] [Chem.45]



[0364] Préférentiellement les composés polythiolés sont choisis parmi ceux de formule (XXI) :

[0365] [Chem.46]



[0366] dans laquelle :

● R^a , R^b , et R^d , identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C_1-C_6) alkyle éventuellement substitué par un groupe hydroxy, ou amino, de

préférence (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, (C₁-C₄)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C₁-C₄)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle,

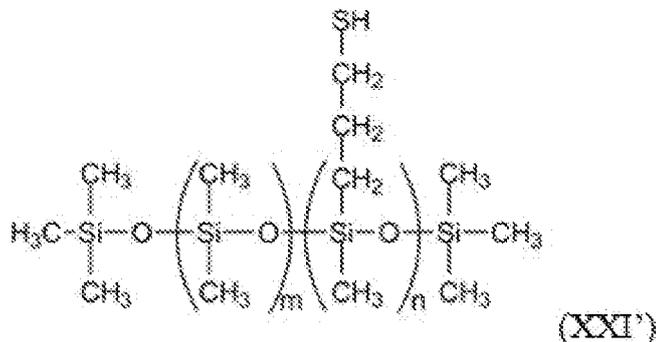
R^d peut également représenter un groupe (C₁-C₆)alkyle substitué par un groupe (C₁-C₄)alkylamino ou amino, ou thiol, préférence (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ;

● ALK représente une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote (en particulier O), un groupe (thio)carbonyle C(X) avec X représentant O, ou S, ou leurs associations telles que -O-, -O-C(O)- ou -C(O)-O-, de préférence ALK représente un groupe (C₁-C₆)alkylène, plus préférentiellement (C₁-C₄)alkylène tel que propylène ;

● n et m, identiques ou différents, représentant un entier supérieur à 2 et plus particulièrement les valeurs de m et n sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 1000 et 55000 g.mol⁻¹.

[0367] Préférentiellement, les polydi(C₁-C₄)alkylsiloxanes de formule (XXI) sont de formule (XXI') suivante :

[0368] [Chem.47]



[0369] dans laquelle les valeurs de n et m sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 1000 et 55000 g.mol⁻¹.

[0370] Comme exemples de silicone de formule (XXI') on peut citer celles vendues par la société Genesee Polymers sous les dénominations GP-367, GP-71-SS, GP-800 et GP-710.

[0371] De préférence, la silicone de formule (XXI') est le composé GP-367 commercialisé par la société Genesee Polymers.

[0372] Les silicones polythiols sont notamment des polydiméthylsiloxanes comportant au moins deux groupements thiols tels que par exemple les produits SMS-022, SMS-042 et SMS-992 vendus par la société Gelest dans

<https://www.gpcsilicones.com/products/silicone-fluids/mercapto-functional>,

<https://www.shinetsusilicone-global.com/products/type/oil/detail/search/deg07.shtml>,

et 1053_Reactive Silicones_Silanes/Silicones – Gelest.

- [0373] Selon un autre mode de réalisation, le composé thiolé est une particule portant au moins deux groupements thiol, tel qu'une silice fonctionnalisée par des radicaux, par exemple de type alkyles, substitués par des fonctions thiols, ou une particule recouverte de composé(s) portant au moins deux fonctions thiols (enrobage) ladite particule pouvant être une sphère, une fibre, un bâtonnet (rod) ou une structure amorphe.
- [0374] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le composé hydroxylés et/ou thiolé est choisi parmi les composés polymère de type polymères hyperbranchés et dendrimères.
- [0375] Les « *polymères hyperbranchés* » sont des constructions moléculaires ayant une structure ramifiée, en général autour d'un cœur. Leur structure est en règle générale exempte de symétrie. En effet, les unités de base ou monomères ayant servi à la construction du polymère hyperbranché peuvent être de natures différentes et leur répartition est irrégulière. Les branches du polymère peuvent être de natures et de longueurs différentes. Le nombre d'unités de base, ou monomères, peut être différent suivant les différentes ramifications. Tout en étant asymétriques, les polymères hyperbranchés peuvent posséder une structure extrêmement ramifiée, autour d'un cœur ; des couches ou générations successives de ramifications ; une couche de chaînes terminales.
- [0376] Les polymères hyperbranchés sont généralement issus de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères AB_x, A et B étant des groupements réactifs susceptibles de réagir ensemble, x étant un entier supérieur ou égal à 2, mais d'autres procédés de préparation peuvent être envisagés.
- [0377] Les polymères hyperbranchés se caractérisent par leur degré de polymérisation DP = 1-b, b étant le pourcentage de fonctions, non terminales, de B qui n'ont pas réagi avec un groupement A.
- [0378] La condensation étant non systématique, au contraire de la synthèse de dendrimères (voir infra), le degré de polymérisation est inférieur à 100 %. On peut faire réagir un groupement terminal T sur le polymère hyperbranché pour obtenir une fonction particulière en extrémité de chaînes.
- [0379] Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux. De tels polymères, dits pontés, entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.
- [0380] De nombreux polymères hyperbranchés et dendrimères ont déjà été décrits. On peut se reporter par exemple à : D. A. Tomalia et al, *Angew. Chem. Int. Engl.* 29 138-175 (1990) ; N. Ardoin et D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 132, 875-909 (1995) ; B. I. Voit,

Acta Polymer, 46, 87-99 (1995).

- [0381] De tels polymères sont décrits en particulier dans B.I. Voit, *Acta Polymer.*, 46, 87-99 (1995) ; EP-682059 ; WO-9614346 ; WO-9614345 ; WO-9612754. Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux.
- [0382] De tels polymères dits pontés ou « bridged » entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.
- [0383] Les « dendrimères » sont des macromolécules constituées de monomères qui s'associent suivant un processus arborescent autour d'un cœur central plurifonctionnel.
- [0384] Les dendrimères présentent donc une structure fractale (ou molécule fractale), constituée d'un cœur, un nombre déterminé de génération de branches (ou fuseaux), de cavités internes provenant desdites ramifications de la molécule, et de fonctions terminales.
- [0385] Les dendrimères sont structurellement des polymères et oligomères hautement ramifiés ayant une structure chimique bien définie.
- [0386] Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.
- [0387] Les générations de branches sont constituées d'unités structurelles, qui sont identiques pour une même génération de branches et qui peuvent être identiques ou différentes pour des générations de branches différentes. L'ensemble des points de jonction des branches de mêmes générations sont situés à une égale distance du cœur correspond à une génération.
- [0388] Les générations de branches s'étendent radialement en une progression géométrique à partir du cœur. Les groupes terminaux d'un dendrimère de la N^{ième} génération sont les groupes fonctionnels terminaux des branches de la N^{ième} génération ou appelé génération terminale.
- [0389] La définition des dendrimères donnée ci-dessus inclut des molécules à ramifications symétriques ; elle inclut également des molécules à ramification non symétrique, comme par exemple les dendrimères dont les branches sont des groupements lysine, dans lesquels le branchement d'une génération de fuseaux sur la précédente se fait sur les amines α et ϵ de la lysine, ce qui conduit à une différence dans la longueur des fuseaux des différentes ramifications.
- [0390] Les dendrimères sont également appelés polymères denses en étoiles, ou « *dense star polymer* », les polymères éclatés en étoile, ou « *starburst polymer* », les dendrimères en baguette, ou « *rod-shaped dendrimer* », sont inclus dans la présente définition des

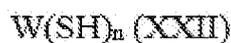
dendrimères. Les molécules dénommées arborols et molécules en cascade entrent également dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

[0391] Par ailleurs, plusieurs dendrimères peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux pour donner des entités connues sous le nom de « *dendrimères pontés* », « *agrégats de dendrimères* » ou « *bridged dendrimer* ». De telles entités sont incluses dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

[0392] Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.

[0393] Selon une autre variante de l'invention, le composé thiolé mis en œuvre selon l'invention désigne un composé organique non polymérique et peut être représenté par la formule (XXII) :

[0394] [Chem.48]



[0395] dans laquelle :

- n désigne un entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5, et

- W désigne un radical multivalent (au moins divalent) C₂-C₈₀ linéaire ou ramifié ou (hétéro)cyclique, saturé, un radical aromatique, un radical cyclique hétéroaromatique, W pouvant en outre contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions esters, cétones, amides, urées, de préférence esters ou cétones, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements alkyles C₁-C₁₀ linéaires ou ramifiés, alcoxy C₁-C₁₀ linéaires ou ramifié, étant entendu que lorsque le radical W est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).

[0396] Par radical cyclique on entend un radical monocyclique saturé, hydrocarboné ou hétérocyclique, un radical polycyclique saturé ou aromatique par exemple biphenyl ou des cycles condensés comme par exemple le radical naphthyl.

[0397] La masse molaire des composés de formule (XXII) est généralement comprise entre 90 et 1500 g.mol⁻¹.

[0398] Selon un premier mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (XXII) est tel que n = 2 et W désigne un radical divalent saturé hydrocarboné C₂-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence C₂-C₁₂.

[0399] Selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol désigne par exemple le

1,2-ethanedithiol, le 1,2-propanedithiol, le 1,3-propanedithiol, le 1,4-butanedithiol, le 1,6-hexanedithiol, le 1,7-heptanedithiol, le 1,8-octanedithiol, le 1,9-nonanedithiol, le 1,10-decanedithiol, le 1,12-dodecanedithiol, le 2,2-diméthyl-1,3-propanedithiol, le 3-méthyl-1,5-pentanedithiol, le 2-méthyl-1,8-octanedithiol.

- [0400] Selon un autre mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (XXII) est tel que $n = 3$ et W désigne un radical trivalent hydrocarboné saturé C_3-C_{20} linéaire ou ramifié, de préférence C_2-C_{12} linéaire ou ramifié.
- [0401] Selon cet autre mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple parmi le 1,1,1-tris(mercaptométhyl)éthane, le 2-éthyl-2-mercaptométhyl-1,3-propanedithiol, le 1,2,3-propanetrithiol.
- [0402] Selon un troisième mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (XXII) est tel que $n = 2$ ou 3 et W désigne un radical divalent ou trivalent saturé hydrocarboné C_3-C_{20} linéaire ou ramifié, de préférence C_2-C_{12} linéaire ou ramifié, ledit radical renfermant un ou plusieurs hétéroatome(s) non adjacents choisis parmi O, S.
- [0403] Selon ce troisième mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple parmi : les éthers et sulfures de bis mercaptoalkyle en C_2-C_{12} tels que le bis(2-mercaptoéthyl)éther, le bis(2-mercaptoéthyl)sulfure, le bis-(2-mercaptoéthylthio-3-mercaptopropane)sulfide, les alcanes (C_1-C_5) bis (2-mercapto alkyl (C_1-C_3))thio) ou mercaptoalcanes (C_1-C_5) bis (2-mercapto alkyl (C_1-C_3))thio) comme par exemple le bis(2-mercaptoéthylthio)méthane, le 1,2-bis(2-mercaptoéthylthio)éthane, le 1,3-bis(2-mercaptoéthylthio)propane, le 1,2-bis(2-mercaptoéthylthio)propanethiol, le 1,2-bis(2-mercaptoéthyl)thio-3-mercaptopropane et le 1,2,3-tris(2-mercapto éthylthio)propane.
- [0404] De préférence, selon ce mode de réalisation, le composé (XXII) est choisi parmi le 1,2-bis(2-mercaptoéthylthio)propanethiol, le 1,2,3-tris(2-mercapto éthylthio)propane et le tétrakis(2-mercaptoéthylthiométhyl) méthane.
- [0405] Selon un quatrième mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (XXII) est tel que n désigne un entier supérieur ou égal à 2 et W désigne un radical multivalent (au moins divalent) hydrocarboné saturé en C_3-C_{20} linéaire ou ramifié, de préférence en C_2-C_{12} linéaire ou ramifié, ledit radical renfermant au moins une fonction ester.
- [0406] Selon ce quatrième mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi parmi : les esters de polyols (glycols, triols, tétraols, pentaols, hexaols) et d'acide mercaptoacétylique en C_1-C_6 tels que l'éthylène glycol bis(2-mercaptoacétate), l'éthylène glycol bis(3-mercaptopropionate), l'éthylène glycol bis(thioglycolate), le triméthylolpropane tris (thioglycolate), le triméthylolpropane tris (beta-mercaptopropionate), le pentaérythritol tétrakis (thioglycolate), le pentaérythritol tétrakis (β -mercaptopropionate), le dipentaérythritol hexakis (β -mercaptopropionate),

- le triméthylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaérythritol tétrakis(2-mercaptoacetate), le pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopropionate), le pentaérythritol tétrakis(3-mercaptobutanate), et le dipentaérythritol hex-3-mercaptopropionate.
- [0407] De préférence, selon ce quatrième mode de réalisation, le composé à motif thiol est choisi parmi le triméthylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaérythritol tétrakis(2-mercaptoacetate), le pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopropionate), le pentaérythritol tétrakis(3-mercaptobutanate), et le dipentaérythritol hex-3-mercaptopropionate.
- [0408] De façon particulièrement préférée, le composé à motif thiol est le pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopropionate).
- [0409] Selon un cinquième mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (XXII) est tel que $n = 4$ et W désigne un radical tétravalent hydrocarboné saturé en C_4-C_{20} , de préférence en C_8-C_{14} , ramifié interrompu par un ou plusieurs atomes de soufre non adjacents.
- [0410] Selon ce cinquième mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi parmi le tétrakis(2-mercaptoethylthiomethyl) méthane, le bis-(2-mercaptoethylthio-3-mercaptopropane)sulfure.
- [0411] Selon un sixième mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (XXII) est tel que $n = 2$ et W désigne un radical divalent cyclique hydrocarboné contenant éventuellement un ou plusieurs atomes de soufre non adjacents, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles en C_1-C_{10} linéaires ou ramifiés.
- [0412] Selon ce sixième mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple parmi le 1,4-cyclohexane dithiol, le 1,4-bis(mercaptomethyl) cyclohexane, le 1,1-cyclohexane dithiol, le 1,2-cyclohexane dithiol, le 1,1-bis(mercaptomethyl)cyclohexane, le 2,5-dimercapto-1,4-dithiane.
- [0413] Selon un septième mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (XXII) est tel que $n = 3$ et W désigne un radical cyclique de type isocyanurate substitué.
- [0414] Selon ce septième mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi parmi les polythiols de la classe isocyanurates décrits dans les brevets US 3,676,440 et US20110230585 tel que tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.
- [0415] Selon ce septième mode de réalisation, le composé à motif thiol est de préférence le tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.
- [0416] Selon un huitième mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (XXII) est tel que $n = 2$ ou 3 ou 4 et W désigne un radical aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents de type alkyle en C_1-C_{10} , alcoxy en C_1-C_{10} , étant entendu que lorsque le radical W est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).

[0417] Selon ce huitième mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple parmi les composés suivants :

- le 1,2-dimercaptobenzene,
- le 1,3-dimercaptobenzene,
- le 1,4-dimercaptobenzene,
- le 1,2-bis(mercaptomethyl)benzene,
- le 1,3-bis(mercaptomethyl)benzene,
- le 1,4-bis(mercaptomethyl)benzene,
- le 1,2-bis(2-mercaptoethyl)benzene,
- le 1,3-bis(2-mercaptoethyl)benzene,
- le 1,4-bis(2-mercaptoethyl)benzene,
- le 1,2-bis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
- le 1,3-bis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
- le 1,4-bis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
- le 1,2,3-trimercaptobenzene,
- le 1,2,4-trimercaptobenzene,
- le 1,3,5-trimercaptobenzene,
- le 1,2,3-tris(mercaptomethyl)benzene,
- le 1,2,4-tris(mercaptomethyl)benzene,
- le 1,3,5-tris(mercaptomethyl)benzene,
- le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyl)benzene,
- le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyl)benzene,
- le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyl)benzene,
- le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
- le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
- le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
- le 1,2,3,4-tetramercaptobenzene,
- le 1,2,3,5-tetramercaptobenzene,
- le 1,2,4,5-tetramercaptobenzene,
- le 1,2,3,4-tetrakis(mercaptomethyl)benzene,
- le 1,2,3,5-tetrakis(mercaptomethyl)benzene,
- le 1,2,4,5-tetrakis(mercaptomethyl)benzene,
- le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene,
- le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene,
- le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene,
- le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
- le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
- le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,

le 2,2'-dimercaptobiphenyl,
 le 4,4'-dimercaptobiphenyl,
 le 4,4'-dimercaptobibenzyl,
 le 2,5-toluenedithiol,
 le 3,4-toluenedithiol,
 le 1,4-naphthalenedithiol,
 le 1,5-naphthalenedithiol,
 le 2,6-naphthalenedithiol,
 le 2,7-naphthalenedithiol,
 le 2,4-dimethylbenzene-1,3-dithiol,
 le 4,5-dimethylbenzene-1,3-dithiol,
 le 9,10-anthracenedimethanethiol,
 le 1,3-bis(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,4-bis(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,2-bis(2-mercaptoethylthiomethyl)benzene,
 le 1,3-bis(2-mercaptoethylthiomethyl)benzene,
 le 1,4-bis(2-mercaptoethylthiomethyl)benzene,
 le 1,2,3-tris(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,2,4-tris(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,3,5-tris(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio)benzene, et
 le 3,4-thiophenedithiol.

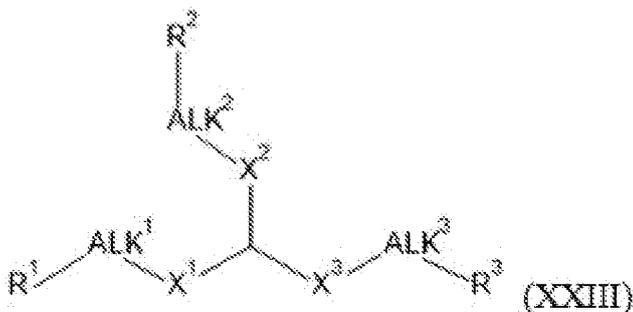
[0418] Selon ce huitième mode de réalisation, le composé (XXII) est choisi parmi le
 1,2,3-trimercaptobenzene, le 1,2,4-trimercaptobenzene, le 1,3,5-trimercaptobenzene, le
 1,2,3-tris(mercaptomethyl)benzene, le 1,2,4-tris(mercaptomethyl)benzene, le
 1,3,5-tris(mercaptomethyl)benzene, le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyl)benzene, le
 1,2,4-tris(2-mercaptoethyl)benzene, le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyl)benzene, le
 1,2,3-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene, le
 1,2,4-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene, le
 1,3,5-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene, le 1,2,3,4-tetramercaptobenzene, le
 1,2,3,5-tetramercaptobenzene, le 1,2,4,5-tetramercaptobenzene, le
 1,2,3,4-tetrakis(mercaptomethyl) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(mercaptomethyl)
 benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(mercaptomethyl) benzene, le
 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyl) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyl)
 benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyl) benzene, le
 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy) benzene, le

1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy) benzene, le
 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy) benzene, le
 1,2,3-tris(2-mercaptoethylthio)benzene, le 1,2,4-tris(2-mercaptoethylthio) benzene, le
 1,3,5-tris(2-mercaptoethylthio) benzene, le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethylthio)
 benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio) benzene, le
 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio) benzene, et le 3,4-thiophenedithiol.

[0419] Selon un neuvième mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (XXII) est tel que $n = 2$ ou 3 ou 4 et W désigne un triglycéride d'acide gras ou une huile végétale, éventuellement substitués, étant entendu que lorsque le radical W est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).

[0420] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le composé thiolé et/ou hydroxylé est choisi parmi les dérivés de triglycérides d'acides gras thiolés hydroxylés et/ou thiolés, tels que ceux de formule (XXIII) :

[0421] [Chem.49]



[0422] dans laquelle :

- R^1 , R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, ou thiol, de préférence thiol ;
- ALK^1 , ALK^2 , et ALK^3 , identiques ou différents, représentent un groupe (C_1-C_{30})alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou thiol, de préférence thiol ;
- X^1 , X^2 et X^3 , identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe $-C(Y)-Y'$ ou $-Y'-C(Y)-$ avec Y et Y' , identiques ou différents, de préférence identiques, représente un hétéroatome tel que O, S, et N de préférence O.

[0423] De préférence les composés de formule (XXIII) sont tels que :

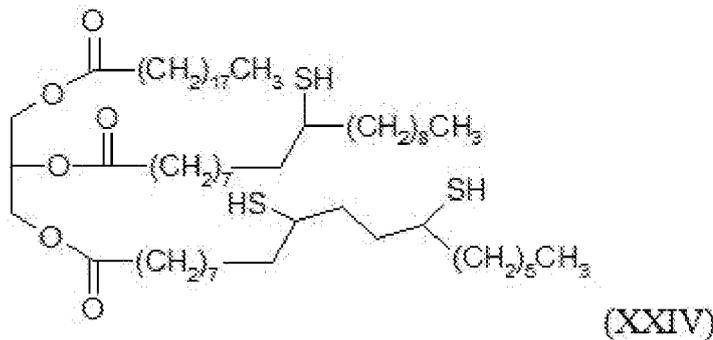
- R^1 , R^2 et R^3 , représentent un atome d'hydrogène,
- ALK^1 représente un groupe ($C_{10}-C_{24}$)alkylène, particulièrement ($C_{14}-C_{20}$)alkylène, de préférence linéaire ;
- ALK^2 représente un représente un groupe ($C_{10}-C_{24}$)alkylène, particulièrement ($C_{14} - C_{20}$)alkylène, de préférence linéaire, substitué par un ou plusieurs groupes thiols ;
- ALK^3 représente un représente un groupe ($C_{10}-C_{24}$)alkylène, particulièrement ($C_{14} - C_{20}$)alkylène, de préférence linéaire, substitué par un ou plusieurs groupes thiols, de

préférence deux groupes thiols ; et/ou

● X¹, X² et X³ sont identiques et représentent un groupe -C(O)-O- ou -O-C(O)-.

[0424] Selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple parmi : les triglycérides d'acides gras ou les huiles végétales modifiées par des groupes thiols par réaction chimique comme par exemple les huiles de soja thiolées et les huiles de sojahydroxylées et thiolées notamment les produits polymercaptan® de la société Chevron Phillips tel que le polymercaptan 407 (mercapto hydroxy soybean oil) et le polymercaptan 358 (mercaptanised soybean oil) de formule (XXIV) suivante :

[0425] [Chem.50]



[0426] Plus préférentiellement, les dérivés de triglycérides d'acides gras thiolés hydroxylés et/ou thiolés de formule (XXIII) sont tels que ceux de formule (XXIV) ci-dessus.

[0427] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le composé thiolé et/ou hydroxylé est choisi parmi les composés polyhydroxylés, polythiolés, ou (poly)hydroxylés et (poly)thiolés ayant plusieurs groupes hydroxy et/ou thiol, et ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 500 à 1000000 g.mol⁻¹, de préférence allant de 500 à 500000 g.mol⁻¹, et préférentiellement allant de 500 à 100000 g.mol⁻¹.

[0428] Selon cette variante, on préférera les composés de formule (XXII) pour lesquels n désigne un entier supérieur ou égal à 3, de préférence compris entre 3 et 10 et plus préférentiellement compris entre 3 et 5.

[0429] De préférence, selon cette variante, les composés de formule (XXII) sont choisis parmi les composés du second mode de réalisation, ou parmi les composés du troisième mode de réalisation, ou parmi les composés du quatrième mode de réalisation comme en particulier le triméthylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutanate), le dipentaerythritol hex-3-mercaptopropionate ; ou parmi les composés du cinquième mode de réalisation, ou parmi les composés du septième mode de réalisation comme en particulier le tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.

[0430] De façon particulièrement préférée, selon cette variante, les composés de formule

(XXII) sont choisis parmi le triméthylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaérythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), le pentaérythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaérythritol tetrakis(3-mercaptobutanate), le dipentaérythritol hex-3-mercaptopropionate, et le tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.

[0431] Selon une autre variante, le composé à motif thiol selon l'invention désigne un composé polymérique et peut être représenté par la formule (XXV) :

[0432] [Chem.51]



[0433] dans laquelle :

- n désigne un entier supérieur ou égal à 5, de préférence compris de 5 à 5000, de préférence de 5 à 1000, et

- POL désigne un radical polymérique multivalent (au moins pentavalent) carboné ou silicone, POL pouvant en outre renfermer un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions esters, cétones, amides, urées, carbamates, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements alkyles en C₁-C₁₀ linéaires ou ramifiés, alcoxy en C₁-C₁₀ linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque POL est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).

[0434] La masse molaire des composés de formule (XXV) est généralement comprise entre 500 et 400000 g.mol⁻¹, de préférence entre 500 et 150000 g.mol⁻¹.

[0435] Dans un mode de réalisation particulier, POL désigne un radical multivalent de type homopolymère ou copolymère.

[0436] Dans un mode de réalisation particulier, POL désigne un radical polymérique de type étoile, peigne, brosse ou dendritique.

[0437] Le radical POL peut être d'origine naturelle (tel que les polysaccharides, peptides) ou synthétique (tel que les polymères acryliques, polyesters, polyglycols).

[0438] Les fonctions thiols (-SH) peuvent être des groupements terminaux et/ou pendants.

[0439] Selon un premier mode de réalisation, le composé thiolé de formule (XXV) est tel que POL désigne un radical polymérique hydrocarboné.

[0440] On peut citer comme exemple les polymères décrits dans les articles suivants : Polymers containing groups of biological activity, CG Overberger et al, Polytechnic Institute of Brooklyn, <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1962/pdf/0402x0521.pdf> et Mercaptan-containing polymers, Advances in Polymer Science Volume 15, 1974, pp 61-90.

[0441] En particulier on peut citer les composés à motif thiol de formule (XXV) tels que poly(vinylmercaptan), poly(4-mercaptostyrene), poly(vinylbenzylmercaptan),

poly(4-mercaptostyrene)-co-poly(methylmethacrylate), ainsi que les polymères contenant des fonctions amides tels que le poly(hexaméthylène adipamide thiolé).

[0442] Les composés de formule (XXV) désignent également les protéines et peptides avec des motifs thiols comme par exemple les structures représentées dans le tableau suivant

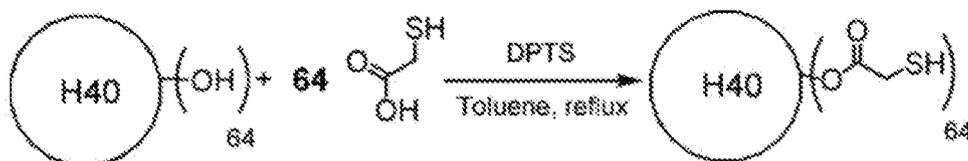
:

[0443]

63, Issue 1, July 2008, Pages 100–109.

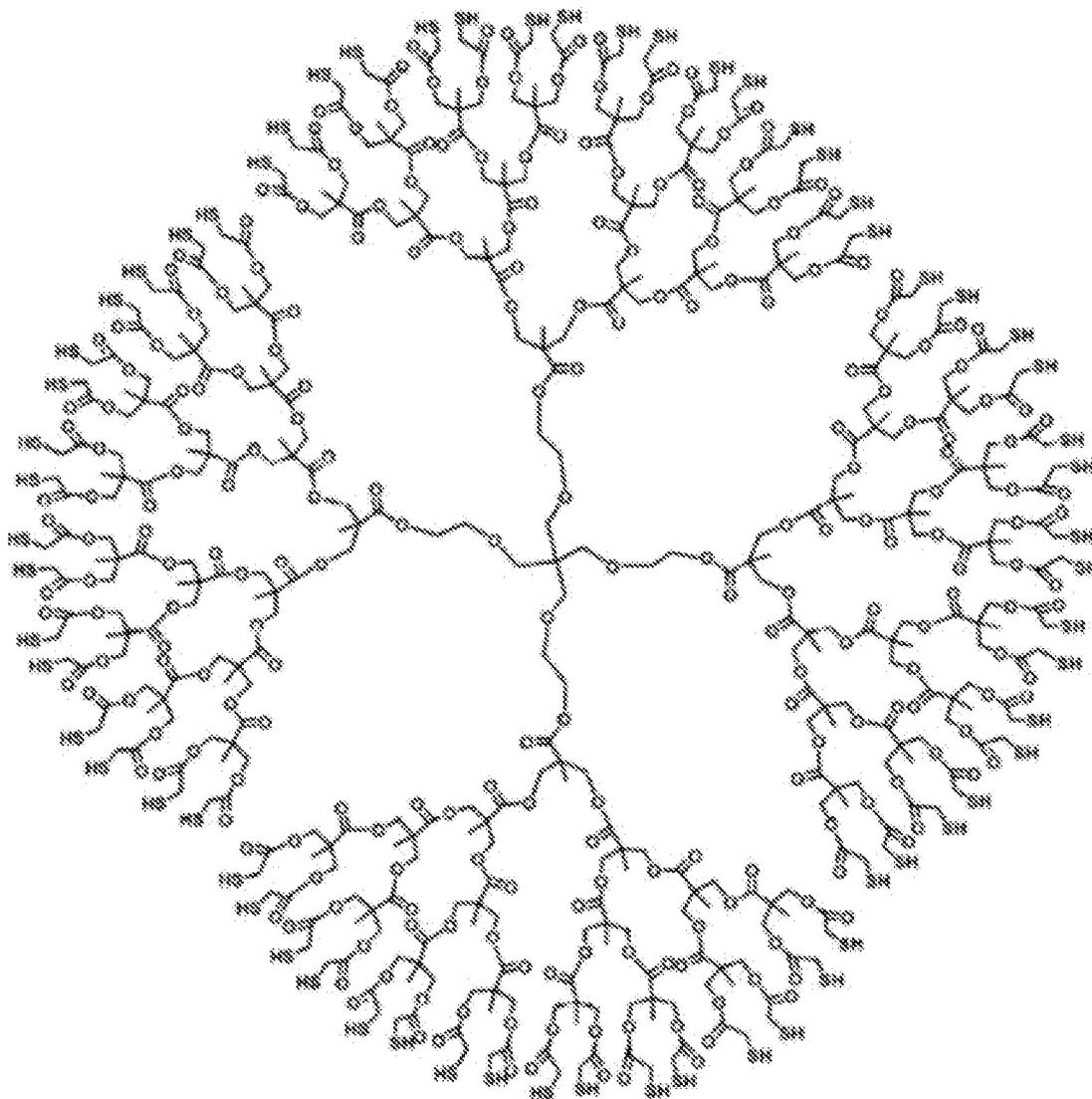
[0445] Comme exemple de synthèse de tels polymères on peut citer la synthèse décrite dans cet article où le polymère Boltorn H40 est transformé en polymère thiolé de formule (XXV) selon le schéma ci-dessous :

[0446] [Chem.52]



[0447] La structure du polymère thiolé (XXV) obtenu est donnée ci-dessous :

[0448] [Chem.53]

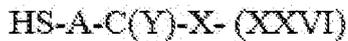


[0449] Le composé à motif thiol de formule (XXV) peut également désigner un polymère hyperbranché ou dendritique modifié par des fonctions thiols tel que décrit dans la

demande FR 2761691.

[0450] A titre d'exemple de polymères hyperbranchés et dendrimères, on peut citer les composés comportant des groupements fonctionnels thiols de formule (XXVI) suivante :

[0451] [Chem.54]



[0452] dans laquelle :

- Y représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupement NR' ;
- X représente i) un atome d'oxygène ou ii) un groupement -N(R')- dans lequel R' est choisi parmi a) un atome d'hydrogène, b) un groupe alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, c) un groupe mono- ou poly-hydroxyalkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, d) un groupe aminoalkyle en C₁-C₆ ou un groupe polyalkylèneimine ; de préférence X représente -N(R')- avec R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ; et
- A représente un groupe (C₁-C₁₂)alkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; ce groupe étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes tel que O, S, N et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi amino (-NH₂), acylamino (-N(H)-C(O)-R) ou aminoacyle (RN(H)-C(O)-) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, carboxy (-C(O)OH), ester (-C(O)-OR) dans lequel R représente un groupement alkyle en C₁-C₁₀ linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé.

[0453] De préférence, les polymères thiolés selon l'invention sont choisis parmi les polymères hyperbranchés, et notamment la polyéthylèneimine, comportant au moins un groupe choisi parmi les groupes de formule (XXVI) tels que définis précédemment.

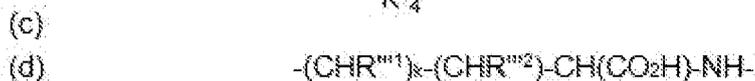
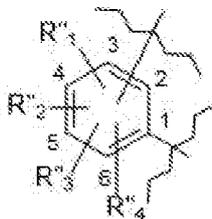
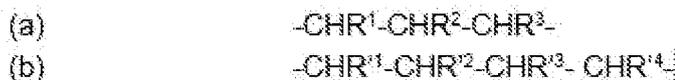
[0454] De préférence, Y représente l'atome d'oxygène. De préférence, les hétéroatomes sont choisis parmi l'oxygène ou l'azote (O et N).

[0455] De préférence, A est un groupement méthylène, éthylène, propylène, méthylpropylène, éthylpropylène, tétraméthylène, pentaméthylène, hexaméthylène, et phénylène.

[0456] Avantagemement, A représente un radical répondant à l'une des formules (a) à (d) suivantes :

[0457]

[Chem.55]



[0458] formules (a), (b), (c), et (d) dans lesquelles :

● $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^{\prime 1}, \text{R}^{\prime 2}, \text{R}^{\prime 3}$ et $\text{R}^{\prime 4}, \text{R}^{\prime\prime 1}, \text{R}^{\prime\prime 2}$, identiques ou différents, représentent : l'atome d'hydrogène ; un radical alkyle en C_1-C_6 , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé ; un radical amino ($-\text{NH}_2$) ; un radical acide carboxylique ($-\text{COOH}$) ; un radical alkylamino en C_1-C_{10} ; un radical acylamino en C_1-C_{10} ;

● $\text{R}^{\prime\prime 1}, \text{R}^{\prime\prime 2}, \text{R}^{\prime\prime 3}$ et $\text{R}^{\prime\prime 4}$, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ; les flèches indiquant les positions des substitutions ; et

● k est un entier, préférentiellement 0 ou 1 ;

[0459] [Chem.56]



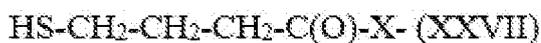
[0460] représente le point d'attache avec le reste de la molécule sur le groupe phénylène en position 1-2, ou 1-3, ou 1-4; étant entendu que les radicaux $\text{R}^{\prime\prime 1}, \text{R}^{\prime\prime 2}$, et $\text{R}^{\prime\prime 3}$ et $\text{R}^{\prime\prime 4}$ se trouvent alors positionnés sur les atomes de carbone 3, 4, 5, 6, ou 2, 4, 5 ou 6 ou 2, 3, 5, 6 respectivement.

[0461] Suivant un mode préféré de l'invention, les polymères thiolés sont des polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant des groupements fonctionnels de formule (XXVI) tels que A est choisi parmi :

- $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{NH}-$ et Y représente un atome d'oxygène ;
- $-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_3\text{CONH})\text{CH}-$ et Y représente un atome d'oxygène ;
- $-(\text{CH}_2)_3-$ et Y représentent un atome d'oxygène ou un groupement NH.

[0462] De façon particulière, A est le groupe propylène $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, et Y représente un atome d'oxygène, le groupement de formule (XXVI) répondant alors à la formule (XXVII) suivante :

[0463] [Chem.57]



[0464] dans laquelle X est tel que défini dans la formule (XXVI) de préférence X représente $-\text{N}(\text{R}')-$ avec R' représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4)alkyle tel que

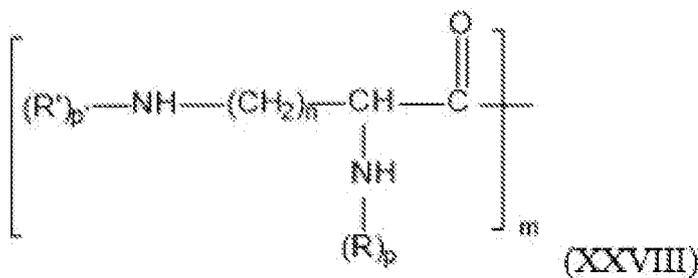
méthyle.

[0465] Préférentiellement, dans les formules (XXVI) et (XXVII), X est choisi parmi l'atome d'oxygène et un groupement NH.

[0466] Suivant l'un des modes préférés de l'invention, les polymères thiolés sont tels que décrits dans le document FR 2 853 533, il s'agit de poly N- α - et N- ϵ - lysine et ornithine de formule I, à fonction thiol, qui peuvent être obtenues à partir de poly N- α - et N- ϵ - lysine et ornithine par réaction avec une thiolactone telle que, par exemple la thiobutyrolactone (dihydrothiophèn-2(3H)-one).

[0467] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention les polymères hyperbranchés et les dendrimères utiles à l'invention comportent des groupements fonctionnels répondant à la formule (XXVIII) :

[0468] [Chem.58]



[0469] dans laquelle :

- p différent de p' et p, p' valent 0 ou 1 ;
- n vaut 3 ou 4 ;
- si p' vaut 0, alors le NH voisin est engagé dans une polymérisation N- ϵ ;
- si p vaut 0, alors le NH voisin est engagé dans une polymérisation N- α ;
- si p ou p' vaut 1, alors R ou R' représente -B-SH, avec B représentant une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₃₀, saturée ou non, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes, seuls ou en combinaisons, tels que : -N(R¹)-, -O-, -S(O)_r-, -C(O)-, -C(S)-, -C(NR¹)-, avec r valant 0, 1 ou 2, et/ou par un ou plusieurs aryle, hétéroaryle, cycloalkyle ou hétérocycloalkyle à 5, 6 ou 7 chaînons et pouvant être substituée par un ou plusieurs atome halogène, ou groupements : hydroxy, amino, carboxy, (di)(C₁-C₈)alkylamino, (C₁-C₈)acylamino, (C₁-C₈)acyloxy, (C₁-C₈)alkyloxycarbonylamino, (C₁-C₈)alkylamino-carbonyloxy, et (C₁-C₈)alkyl amino-carbonyle ;

sachant que R ou R' peuvent, en partie seulement, également représenter un atome d'hydrogène,

et/ou -C(NH)- et ses sels,

et/ou -C(NH)-N(H)-C(NH)-NH₂ et ses sels,

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle, (C₁-C₈)acyle,

(C₁-C₈)alkyloxycarbonyle, (C₁-C₈)alkyl amino-carbonyle, halogéno ;

- B peut également représenter un groupement aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, ou hétérocycloalkyle à 5, 6 ou 7 chaînons, éventuellement substitués ;

- m représente un entier compris de 3 à 10000.

[0470] De préférence, le taux de greffage de fonctions thiol est supérieur ou égal à 1 %.

[0471] Avantageusement, les poly N- α - et N- ϵ - lysine et ornithine répondant à la formule (XXVIII) présentent : $5 < m < 1000$.

[0472] Le « *taux théorique de greffage de fonction thiol* » représente le pourcentage théorique en unité lysine ou ornithine porteuse de la fonction thiol dans le composé de formule (XXVIII).

[0473] A titre d'exemple de polymères hyperbranchés on peut citer tout particulièrement les polyéthylèneimines thiolés hyperbranchés, tels que ceux décrits dans la demande EP103759, de masse molaire moléculaire comprise de 30×10^4 à 50×10^4 g.mol⁻¹.

[0474] Ces polymères sont préparés selon les méthodes classiques de l'homme du métier telles que celles décrites dans la demande de brevet français FR 2 761 691 et EP 1 037 938.

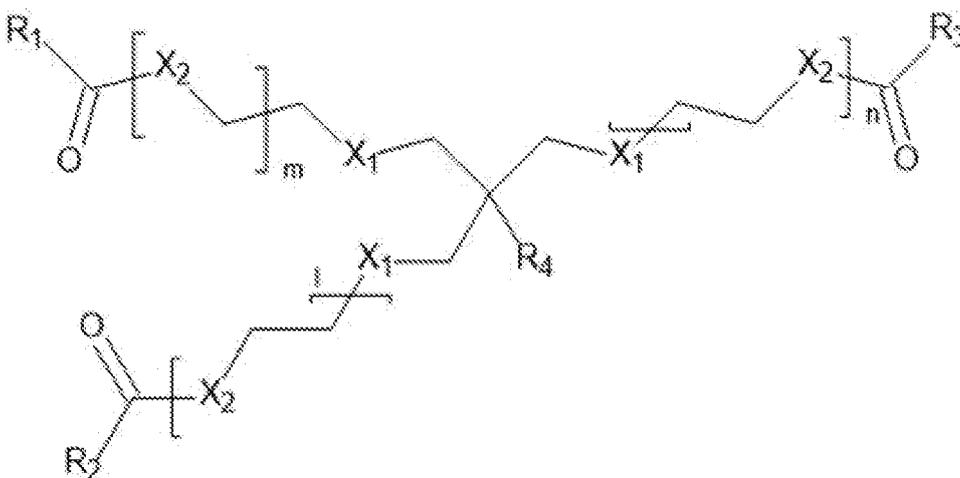
[0475] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les dendrimères et polymères ramifiés ou hyper ramifiés portent des groupements terminaux thiols tels que les « dendritic polythiols de type Boltorn™ » de la société BASF estérifiés avec les composés tel que l'acide thioglycolique et décrits dans la littérature.

[0476] Des polymères de type polypropylène éther glycol bis(β -mercaptopropionate) sont également utilisables selon l'invention. Ils sont préparés par les méthodes connues de l'homme du métier. On peut citer par exemple la méthode de préparation par réaction d'estérification de polypropylène éther glycol tel que le Pluracol P201 commercialisé par la société Wyandotte Chemical Corp. et d'acide de β -mercaptopropionique.

[0477] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les polymères hydroxylés et/ou thiolés sont polyéthoxylés de formule (XXIX) ainsi que leurs isomères optiques, et leurs sels d'acides ou de bases, ainsi que leurs solvates tels que les hydrates :

[0478]

[Chem.59]



(XXIX)

[0479] dans laquelle :

- R₁, R₂ et R₃, identiques ou différents, de préférence identiques représentent un groupe hydroxy(C₁-C₆)alkyle ou thio(C₁-C₆)alkyle, de préférence thio(C₁-C₆)alkyle ;
- R₄ représente un atome d'hydrogène, ou un groupe hydroxy, thiol, amino, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, de préférence (C₁-C₄)alkyle tel que éthyle ;
- X₁ et X₂, identiques ou différents, de préférence identiques, représente un atome d'oxygène, de soufre, ou amino, de préférence oxygène ;
- m, n et l, identiques ou différents, représentent un nombre entier supérieur ou égal à 1.

[0480] Les composés polymère thiolés de formule (XXII) sont disponibles dans le commerce. On peut citer par exemple les produits THIOCURE® de la société Bruno Brock, THIOCURE® ETTMP 1300 (Ethoxylated-Trimethylolpropan Tri-3-Mercaptopropionate (CAS# 345352-19-4) et THIOCURE® ETTMP 700 (Ethoxylated-Trimethylolpropan Tri-3-Mercaptopropionate (n° CAS 345352-19-4).

[0481] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent réticulant R est un composé (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé, en particulier choisi parmi les composés (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé non polymériques tels que les composés polyhydroxylés (polyol liposoluble), les composés polythiolés (composés dithiols), les alcoxysiloxanes hydroxylés et/ou thiolés, les silices fonctionnalisées par des radicaux, notamment de type alkyles, substitués par des fonctions thiols, les latex portant des groupements thiols, les particules enrobées de composé(s) portant au moins deux fonctions thiols et les composés (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé polymériques tels que les homopolymères, copolymères, étoile, combe, brosse et dendritiques à motifs hydroxy et/ou thiols, de préférence organiques ou siliconés.

[0482] De préférence, les composés (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé polymériques sont choisis parmi les polymères (di)ols, en particulier les polyoléfines (poly)ols, les

polydi(C₁-C₆)alkylsiloxane (poly)ols, les polyesters (poly)ols, les dérivés de triglycérides d'acides gras thiolés hydroxylés et/ou thiolés, les thiols aminés issus de dendrimères ou de polyéthylèneimines (PEI) et les thiols siliconés.

- [0483] De préférence, les composés (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé polymériques sont choisis parmi les polydiméthylsiloxane diols tels que les polydiméthylsiloxanes à fonctions terminales hydroxy ; les poly(C₁-C₄)alkylsiloxanes thiolés tels que les polydiméthylsiloxanes comportant au moins deux groupements thiols ; et les triglycérides d'acides gras ou les huiles végétales modifiées par des groupes thiols par réaction chimique.
- [0484] De préférence, les composés (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé mis en œuvre selon l'invention sont choisis parmi les polyols liposolubles, les composés dithiols, les alcoxysiloxanes hydroxylés et/ou thiolés, les silices fonctionnalisées par des radicaux, notamment de type alkyles, substitués par des fonctions thiols, les latex portant des groupements thiols, les particules enrobées de composé(s) portant au moins deux fonctions thiols, les polyoléfines (poly)ols, les polydi(C₁-C₆)alkylsiloxane (poly)ols, les polyesters (poly)ols, les thiols aminés issus de dendrimères ou de polyéthylèneimines (PEI), les thiols siliconés, les polydiméthylsiloxane diols, les poly(C₁-C₄)alkylsiloxanes thiolés et les triglycérides d'acides gras ou les huiles végétales modifiées par des groupes thiols par réaction chimique.
- [0485] De préférence, les composés (poly)thiolé et/ou (poly)hydroxylé mis en œuvre selon l'invention sont choisis parmi les polydiméthylsiloxanes comportant au moins deux groupements thiols.
- [0486] Agents réticulants (poly)carbonylés
- [0487] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent réticulant R est un composé (poly)carbonylé.
- [0488] En particulier, le composé (poly)carbonylé est choisi parmi la terephthalaldéhyde, 5,5-diméthyl-1,3-cyclohexanedione, le phénylglyoxal, l'isophthalaldéhyde, le 4-acétylbenzaldéhyde, la 4,4-diformyltriphenylamine, 2-acétylbenzaldéhyde, le 3-(2-furoyl)quinoline-2-carboxaldéhyde, le 3-(2-furoyl)quinoline-2-carboxaldéhyde, le 3-acétylbenzaldéhyde, le 9-(2-éthylhexyl)carbazole-3,6-dicarboxaldéhyde, le phthalaldéhyde, la 1,3-cyclohexanedione, le 4,4'-biphényldicarboxaldéhyde, le benzene-1,3,5-tricarboxaldéhyde, et l'inuline oxydée.
- [0489] Agents réticulants (poly)acrylates
- [0490] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent réticulant R peut être un composé (poly)acrylate.
- [0491] Plus particulièrement, le composé (poly)acrylate peut être choisi parmi le 1,3-butanedioldiacrylate, le 1,4-butanedioldiacrylate, le di(triméthylolpropane) tetracrylate, le glycérol 1,3-diglycerolate diacrylate, le glycérol propoxylate (1PO/OH)

triacrylate, le 1,6-hexanediol diacrylate, le 1,6-hexanediol ethoxylate diacrylate, l'hydroxypivalyl hydroxypivalate, le neopentyl glycol diacrylate, le neopentyl glycol propoxylate (1PO/OH) diacrylate, le pentaerythritol tetraacrylate, le pentaerythritol triacrylate, le poly(propylène glycol) diacrylate, le tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanedimethanol diacrylate, le triméthylolpropane éthoxylate (1EO/OH) methyl ether diacrylate, le triméthylolpropane propoxylate triacrylate, le triméthylolpropane triacrylate, le tri(propylène glycol) diacrylate, le tris[2-(acryloyloxy)éthyl] isocyanurate, le N,N'-méthylène bis-acrylamide, le triméthylol propane triacrylate, le méthylène-bis-acrylamide, ou les mélanges de ces composés.

- [0492] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent réticulant est choisi parmi les composés (poly)aminés, (poly)thiolés et/ou (poly)hydroxylés, (poly)carbonylés, (poly)acrylates, et leurs mélanges, et de préférence choisi parmi les composés (poly)aminés et (poly)thiolés, avec notamment ledit (poly)aminé étant choisi parmi les chitosanes, les aminoalcoxysilanes et les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales, et encore plus préférentiellement choisi parmi la poly(D-Glucosamine), le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyldiéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane et les polydiméthylsiloxanes comprenant en bout de chaîne des groupes terminaux aminopropyl, et encore plus préférentiellement est le 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES) et notamment ledit composé (poly)thiolé, étant choisi parmi les polydiorganosiloxanes à fonctions thiols, les amino-silicones à fonctions thiols, les alcoxysilanes à fonctions thiols, les polythiols organiques, les produits naturels modifiés par des groupes thiols, les thiols aminés issus de dendrimères ou de polyéthylèneamines (PEI) et les thiols siliconés, de préférence le composé (poly)thiolé étant choisi parmi les polydiméthylsiloxanes terminés par des groupes mercaptopropyl et les copolymères diméthicone/mercaptopropyl méthicone.

Phase grasse

- [0493] Les compositions C1, C2 ou C3 selon l'invention contiennent une phase grasse, notamment une phase grasse comprenant une huile hydrocarbonée, de préférence de l'isododécane.
- [0494] Dans un mode de réalisation préféré, l'huile hydrocarbonée, de préférence l'isododécane, est majoritairement présente dans la phase grasse d'une composition selon l'invention, par rapport à l'ensemble des constituants de ladite phase grasse.
- [0495] Les compositions CR et CAC peuvent également contenir une phase grasse convenant à l'invention.

Huile hydrocarbonée

- [0496] Comme énoncé précédemment, une composition C1, C2 ou C3 selon l'invention ou CR ou CAC convenant à l'invention peut comprendre au moins une huile hydrocarbonée, en particulier non volatile.
- [0497] Par « *huile* », on entend un composé non aqueux, non miscible à l'eau, liquide à température ambiante (20 °C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).
- [0498] Par « *huile hydrocarbonée* », on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.
- [0499] En particulier, une composition conforme à l'invention peut comprendre au moins une huile hydrocarbonée choisie parmi :
- les huiles hydrocarbonées en C₈-C₁₄, et notamment :
 - les alcanes ramifiés en C₈-C₁₄ comme les isoalcanes en C₈-C₁₄ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls,
 - les alcanes linéaires, par exemple tels que le n-dodécane (C₁₂) et le n-tétradécane (C₁₄) vendus par Sasol respectivement sous les références Parafol 12-97 et Parafol 14-97, ainsi que leurs mélanges, le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C₁₁) et de n-tridécane (C₁₃) obtenus aux exemples 1 et 2 de la demande WO2008/155059 de la Société Cognis, et leurs mélanges, et
 - les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total), tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle et l'acétate de n-butyle ;
 - les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C₄ à C₂₄, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment des triglycérides d'acide heptanoïque ou d'acide octanoïque, ou bien encore les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; le beurre de karité ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois,
 - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone,
 - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique en particulier la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné en particulier le

Parleam®, le squalane, les huiles de paraffine, et leurs mélanges,

- les esters de synthèse comme les huiles de formule R_1COOR_2 dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que la somme des nombres d'atomes de carbone dans R_1 et R_2 soit supérieure ou égale à 10, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, les benzoates d'alcools en C_{12} à C_{15} , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyl-dodécyle, des heptanoates, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle, le lactate de 2-octyl-dodécyle ; les esters de polyols et les esters du pentaérythritol,

- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécaneol, le 2-butyloctanol, et le 2-undécylpentadécaneol.

- [0500] De préférence, l'huile hydrocarbonée présente dans une composition selon la présente invention est apolaire, elle est formée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.
- [0501] De préférence, l'huile hydrocarbonée est choisie parmi les huiles hydrocarbonées en C_8 - C_{14} et leurs mélanges et de manière particulièrement préférée, l'huile hydrocarbonée est l'isododécane.
- [0502] Selon un mode de réalisation préféré, les compositions C1, C2 et/ou C3 selon l'invention comprennent au moins une huile hydrocarbonée, de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées en C_8 - C_{14} et leurs mélanges, et plus préférentiellement est au moins l'isododécane.
- [0503] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions C1, C2 et/ou C3 selon l'invention contiennent une phase grasse comprenant de l'isododécane, notamment une phase grasse comprenant majoritairement de l'isododécane par rapport à l'ensemble des constituants de ladite phase grasse tel qu'un mélange isododécane/octyldodécaneol ou un mélange isododécane/isononanoate d'isononyle.
- [0504] De préférence, une composition selon l'invention comprend de 15 % à 90 % en poids, et de préférence de 40 % à 85 % en poids, d'huile(s) hydrocarbonée(s) par rapport au poids total de la composition.
- [0505] **Huile non volatile distincte de l'huile hydrocarbonée**
- [0506] Selon un mode de réalisation préféré, une composition C1, C2 ou C3 selon

l'invention peut comprendre en outre au moins une huile non volatile distincte de ladite huile hydrocarbonée décrite ci-dessus.

[0507] Ainsi, une composition selon l'invention peut comprendre une ou plusieurs huiles siliconées, fluorées ou non, ou leurs mélanges. En particulier, il peut s'agir d'une huile choisie parmi :

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, en particulier les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné, en particulier le Parléam ;

- les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécaneol, le 2-undécylpentadécaneol, l'alcool oléique ;

- les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ;

- les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphenylméthyl diméthyl-trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ;

- et leurs mélanges.

[0508] On entend par « *huile siliconée* », une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O.

[0509] On entend par « *huile fluorée* », une huile comprenant au moins un atome de fluor.

[0510] Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 % à 60 %, et mieux de 0,1 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0511] De préférence, l'huile non volatile distincte de ladite huile hydrocarbonée est choisie parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles, plus préférentiellement choisie parmi les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone, les esters de synthèse et leurs mélanges.

[0512] Une composition selon l'invention, comprend avantageusement au moins une huile non volatile distincte de ladite huile hydrocarbonée, de préférence allant de 0,01 % à 60 % en poids, et de préférence de 0,1 % à 50 % en poids, d'huile non volatile distincte de ladite huile hydrocarbonée, par rapport au poids total de la composition.

Autres huiles

[0513] Selon un mode de réalisation particulier, une composition C1, C2 ou C3 selon l'invention peut comprendre en outre au moins une huile distincte des huiles citées ci-dessus.

[0514] Ainsi, une composition selon l'invention peut comprendre des huiles hydrocarbonées, siliconées, fluorées ou non, ou leurs mélanges, distincte des huiles citées ci-dessus.

[0515] Les huiles pourront être volatiles ou non volatiles.

- [0516] Elles peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.
- [0517] Les huiles peuvent éventuellement comprendre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, par exemple, sous la forme de radicaux hydroxyles ou acides.

Phase Aqueuse

- [0518] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions C1, C2 et/ou C3 selon l'invention peuvent comprendre également une phase aqueuse.
- [0519] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions CR renfermant au moins un agent réticulant et/ou CAC renfermant au moins un actif cosmétique selon l'invention peuvent comprendre également une phase aqueuse et/ou être constituées d'une phase aqueuse.
- [0520] La phase aqueuse d'une composition selon l'invention C1, C2 ou C3 ou d'une composition CR ou CAC convenant à l'invention comprend de l'eau et éventuellement un solvant miscible à l'eau.
- [0521] Une eau convenant à l'invention peut être une eau florale, telle que l'eau de bleuet et/ou une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS ou l'eau de LA ROCHE POSAY, une eau thermale et/ou une eau de source.
- [0522] Par « *solvant miscible à l'eau* », on désigne dans la présente invention un composé liquide à température ambiante et miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C et pression atmosphérique).
- [0523] Les solvants miscibles à l'eau utilisables dans la composition de l'invention peuvent en outre être volatils.
- [0524] Parmi les solvants miscibles à l'eau pouvant être utilisés dans la composition conforme à l'invention, on peut citer notamment les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol et l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol et le dipropylène glycol, les cétones en C₃ et C₄ et les aldéhydes en C₂-C₄.
- [0525] Selon une variante de réalisation, la phase aqueuse d'une composition selon l'invention peut comprendre au moins un polyol en C₂-C₃₂.
- [0526] Par « *polyol* », il faut comprendre, au sens de la présente invention, toute molécule organique comportant au moins deux groupements hydroxyle libres.
- [0527] De préférence, un polyol conforme à la présente invention est présent sous forme liquide à température ambiante.
- [0528] Un polyol convenant à l'invention peut être un composé de type alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, portant sur la chaîne alkyle au moins deux fonctions –OH, en particulier au moins trois fonctions –OH, et plus particulièrement au moins quatre fonctions –OH.
- [0529] Les polyols convenant avantageusement pour la formulation d'une composition selon

la présente invention sont ceux présentant notamment de 2 à 32 atomes de carbone, de préférence 3 à 16 atomes de carbone.

[0530] Avantageusement, le polyol peut être par exemple choisi parmi l'éthylèneglycol, le pentaérythritol, le triméthylolpropane, le propylène glycol, le 1,3-propanediol, le pentane-1,2-diol, le caprylyl glycol (octane-1,2-diol), le butylène glycol, l'isoprène glycol, le pentylène glycol, l'héxylène glycol, le glycérol, les polyglycérols, tels que les oligomères du glycérol comme le diglycérol, les polyéthylènes glycols, et leurs mélanges.

[0531] De préférence, une composition selon l'invention est une composition anhydre.

[0532] On entend par composition anhydre une composition contenant moins de 2 % en poids d'eau, voire moins de 0,5 % d'eau, et notamment exempte d'eau. Le cas échéant, d'aussi faibles quantités d'eau peuvent notamment être amenées par des ingrédients de la composition qui peuvent en contenir des quantités résiduelles.

Actif Cosmétique

[0533] Une composition selon l'invention, notamment C1 ou C2 ou une composition convenant à l'invention comme CR, peut comprendre un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) dit « AC », choisi(s) parmi :

- a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges,
- b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau,
- c) les filtres UV,
- et d) leurs mélanges.

[0534] Le ou les actif(s) cosmétique(s) AC éventuellement présents dans la composition C1 peuvent être introduits avec le copolymère CP et/ou avec une composition CAC distincte.

[0535] Le ou les actifs cosmétiques AC éventuellement présents dans une composition C2 peuvent être introduits avec le réticulant R et/ou une composition CR, et/ou avec une composition C1 et/ou avec une composition CAC.

[0536] Une composition C3 selon l'invention ou une composition CAC convenant à l'invention comprend un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) AC choisi(s) parmi a) les agents colorants parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV, et d) leurs mélanges.

[0537] Une composition C3 selon l'invention ou une composition CAC convenant à l'invention comprend un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) AC choisi(s) parmi a) les matières colorantes choisies parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, notamment de la peau, c) les filtres UV, et leurs mélanges.

- [0538] Selon un mode de réalisation particulier, l'au moins un agent cosmétique est choisi parmi les matières colorantes, notamment choisies parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges.
- [0539] Les actifs cosmétiques AC présents dans une composition C3 peuvent y être introduits de différentes manières selon le protocole retenu pour préparer cette composition.
- [0540] Ils peuvent ainsi être introduits avec au moins l'un des ingrédients de la composition C3, par exemple avec le (co)polymère dans la composition C1 et/ou avec le réticulant R ou une composition distincte CR contenant au moins cet agent réticulant et/ou avec une composition CAC.
- [0541] Dans la variante où la composition C3 est obtenue à partir d'une composition C1, ils peuvent être présents dans cette composition C1 et/ou être mis en œuvre avec une composition CAC. Dans la variante où la composition C3 est obtenue à partir d'une composition C2, ce ou ces AC peuvent être présents dans cette composition C2 et/ou être mis en œuvre avec une composition CAC.
- [0542] Bien entendu, dans chacune de ces variantes, un ou plusieurs AC, identiques ou différents peuvent être présents dans les compositions considérées pour préparer C3.
- [0543] De même, un même actif cosmétique AC peut être présent dans une composition C1 et/ou dans une composition C2 et/ou dans une composition CR et/ou dans une composition distincte CAC étant entendu que lorsque plusieurs actifs cosmétiques distincts sont mis en œuvre, ceux-ci peuvent être introduits pour tout ou partie indifféremment dans C1 et/ou dans C2 et/ou dans CR et/ou dans une composition distincte CAC.
- [0544] Si plusieurs actifs cosmétiques sont présents dans une composition C3, ceux-ci peuvent être présents simultanément dans une composition C1 et/ou dans une composition C2 et/ou dans une composition CR et/ou dans une composition distincte CAC.
- [0545] Selon une autre variante, si plusieurs actifs cosmétiques sont présents dans une composition C3, chacun d'eux peut être présents séparément dans une composition C1 et/ou dans une composition C2 et/ou dans une composition CR et/ou dans une composition distincte CAC.
- [0546] Selon un mode de réalisation particulier, l'au moins un agent cosmétique est choisi parmi les matières colorantes, de préférence choisies parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges.
- [0547] Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir cet ou ces éventuels actifs cosmétiques AC, 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.

Matières colorantes

- [0548] Une composition selon l'invention comme C1 ou C2, ou convenant à l'invention

comme CR peut comprendre en outre au moins une matière colorante particulière ou non, hydrosoluble ou non, et de préférence à raison d'au moins 0,01 % en poids par rapport au poids total de la composition considérée.

- [0549] Une composition selon l'invention C3, ou convenant à l'invention comme CAC comprend en outre au moins une matière colorante particulière ou non, hydrosoluble ou non, et de préférence à raison d'au moins 0,01 % en poids par rapport au poids total de la composition considérée.
- [0550] Pour des raisons évidentes, cette quantité est susceptible de varier significativement au regard de l'intensité de l'effet coloriel recherchée et de l'intensité colorielle procurés par les matières colorantes considérées et son ajustement relève clairement des compétences de l'homme de l'art.
- [0551] De préférence, une composition C3 selon l'invention comprend au moins une matière colorante choisie parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges.
- [0552] De préférence, une composition CAC convenant à l'invention comprend au moins une matière colorante choisie parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, de préférence au moins un pigment.
- [0553] Lorsqu'une composition C1, C2, CR selon l'invention comprend au moins un actif cosmétique AC, ledit actif cosmétique comprend de préférence au moins une matière colorante choisie parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges et plus préférentiellement au moins un pigment.
- [0554] De préférence, une composition C3 selon l'invention comprend au moins un pigment.
- [0555] Pigment s
- [0556] Par « *pigment* », au sens de l'invention, on entend tout composé apte à apporter de la couleur aux matières kératiniques. Ces composés ont une solubilité dans l'eau à 25 °C et à pression atmosphérique (760 mmHg) inférieure à 0,05 % en poids, et de préférence inférieure à 0,01% en poids.
- [0557] Une composition C1 ou C2 selon l'invention ou une composition CR convenant à l'invention peut comprendre au moins un actif cosmétique AC, ledit actif cosmétique comprenant de préférence un ou plusieurs pigment(s).
- [0558] Une composition C3 selon l'invention ou une composition CAC convenant à l'invention comprend au moins un actif cosmétique AC, ledit actif cosmétique comprenant de préférence un ou plusieurs pigment(s).
- [0559] A titre de pigments convenant à l'invention peuvent notamment être cités les pigments organiques et/ ou minéraux connus de la technique, notamment ceux qui sont décrits dans l'encyclopédie de technologie chimique de Kirk-Othmer et dans l'encyclopédie de chimie industrielle de Ullmann.
- [0560] Ces pigments peuvent être synthétiques ou naturels.

- [0561] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0562] Ces pigments peuvent par exemple être choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, les laques, les pigments à effets spéciaux tels que les nacres ou les paillettes, et leurs mélanges.
- [0563] Un pigment convenant à l'invention peut être choisi parmi les pigment minéraux.
- [0564] Par « *pigment minéral* », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique.
- [0565] On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome, le bleu ferrique et les oxydes ou dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome.
- [0566] Il peut également s'agir d'un pigment ayant une structure qui peut être par exemple de type séricite/oxyde de fer brun/dioxyde de titane/silice. Un tel pigment est commercialisé par exemple sous la référence Coverleaf NS ou JS par la société Chemicals And Catalysts et présente un rapport de contraste voisin de 30. Il peut encore s'agir de pigments ayant une structure qui peut être, par exemple, de type microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer. Un exemple de pigment présentant cette structure est celui commercialisé par la société Miyoshi sous la référence PC Ball PC-LL-100 P, ce pigment étant constitué de microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer jaune.
- [0567] De manière avantageuse, les pigments peuvent être des oxydes de fer et/ou les dioxydes de titane.
- [0568] Un pigment convenant à l'invention peut être choisi parmi les pigments organiques.
- [0569] Par « *pigment organique* », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique.
- [0570] On peut citer, parmi les pigments organiques utiles dans la présente invention, les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, pyrène, quinoléine, quinoline, anthraquinone, triphénylméthane, fluorane, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, indigo, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane et quinophtalone.
- [0571] En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI

12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

[0572] A titre d'exemple on peut aussi citer les pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

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

[0573] Les pigments conformes à l'invention peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels que décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant un noyau inorganique, au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le noyau, et au moins un pigment organique recouvrant au moins partiellement le noyau.

[0574] Le pigment organique peut aussi être une laque. Par laque, on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.

[0575] Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.

[0576] Parmi les colorants adsorbés sur les substrats organiques, on peut citer l'acide carminique. On peut également citer les colorants connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090), FDC Red 4, D & C Red 6, D & C Red 22, D & C Red 28, D & C Red 30, D & C Orange 4, D & C Yellow 8, D & C Green 5, D & C Red 17, D & C Green 6, D & C Yellow 11, D & C Violet 2, 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, la bétanine (betterave), le carmin, la chlorophylline cuivrée, le bleu de méthylène, les an-

thocyanines (enocianine, carotte noire, hibiscus, sureau), le caramel, la riboflavine, le jus de betterave et le caramel.

[0577] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850 :1).

[0578] Le pigment peut aussi être un pigment à effets spéciaux. Par pigments à effets spéciaux, on entend les pigments qui créent d'une manière générale une apparence colorée (caractérisée par une certaine nuance, une certaine vivacité et une certaine clarté) non uniforme et changeante en fonction des conditions d'observation (lumière, température, angles d'observation...). Ils s'opposent par-là même aux pigments colorés qui procurent une teinte uniforme opaque, semi-transparente ou transparente classique.

[0579] Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents ou photochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres, les pigments interférentiels ou les paillettes.

[0580] Par « *nacres* », il faut comprendre des particules colorées de toute forme, irisées ou non, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées, et qui présentent un effet de couleur par interférence optique.

[0581] A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica recouvert de titane et d'oxydes de fer, le mica recouvert d'oxyde de fer, le mica recouvert de titane et notamment de bleu ferrique ou d'oxyde de chrome, le mica recouvert de titane et d'un pigment organique tel que défini précédemment ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.

[0582] A titre de pigments nacrés, on peut citer les nacres Cellini commercialisées par BASF (Mica-TiO₂-laque), Prestige commercialisée par Eckart (Mica-TiO₂), Prestige Bronze commercialisée par Eckart (Mica-Fe₂O₃) Colorona commercialisée par Merck (Mica-TiO₂-Fe₂O₃).

[0583] On peut également citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société BASF sous le nom de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société BASF sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la déno-

mination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Copper 340A (Timica) ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres roses notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Tan opale G005 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société BASF sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

- [0584] Toujours à titre d'exemple de nacres, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'oxyde de titane.
- [0585] Des particules à substrat de verre revêtu d'oxyde de titane sont notamment vendues sous la dénomination METASHINE MC1080RY par la société TOYAL.
- [0586] Enfin, comme exemples de nacres, on peut également citer les paillettes de polyéthylène téréphthalate, notamment celles commercialisées par la société Meadowbrook Inventions sous le nom Silver 1P 0.004X0.004 (paillettes argentées). On peut aussi envisager les pigments multicouches basés sur des substrats synthétiques comme l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.
- [0587] De manière avantageuse, les nacres conformes à l'invention sont les micas recouverts de dioxyde de titane ou d'oxyde de fer ainsi que l'oxychlorure de bismuth.
- [0588] Les pigments à effets spéciaux peuvent également être choisis parmi les particules réfléchissantes, c'est-à-dire notamment des particules dont la taille, la structure, notamment l'épaisseur de la ou des couches qui la constituent et leurs natures physique et chimique, et l'état de surface, leur permettent de réfléchir la lumière incidente. Cette réflexion peut, le cas échéant, posséder une intensité suffisante pour créer à la surface de la composition ou du mélange, lorsque celui-ci est appliqué sur le support à maquiller, des points de surbrillance visibles à l'œil nu, c'est-à-dire des points plus lumineux qui contrastent avec leur environnement en semblant briller.
- [0589] Les particules réfléchissantes peuvent être sélectionnées de manière à ne pas altérer

significativement l'effet de coloration généré par les agents de coloration qui leur sont associés et plus particulièrement de manière à optimiser cet effet en termes de rendu de couleur. Elles peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.

- [0590] Ces particules peuvent présenter des formes variées, notamment être en forme de plaquettes ou globulaires, en particulier sphériques.
- [0591] Les particules réfléchissantes, quelle que soit leur forme, peuvent présenter une structure multicouche ou non et, dans le cas d'une structure multicouche, par exemple au moins une couche d'épaisseur uniforme, notamment d'un matériau réfléchissant.
- [0592] Lorsque les particules réfléchissantes ne présentent pas de structure multicouche, elles peuvent être composées par exemple d'oxydes métalliques, notamment des oxydes de titane ou de fer obtenus par synthèse.
- [0593] Lorsque les particules réfléchissantes présentent une structure multicouche, celles-ci peuvent par exemple comporter un substrat naturel ou synthétique, notamment un substrat synthétique au moins partiellement enrobé par au moins une couche d'un matériau réfléchissant notamment d'au moins un métal ou matériau métallique. Le substrat peut être monomatériau, multimatériau, organique et/ou inorganique.
- [0594] Plus particulièrement, le substrat des particules réfléchissantes peut être choisi parmi les verres, les céramiques, le graphite, les oxydes métalliques, les alumines, les silices, les silicates, notamment les aluminosilicates et les borosilicates, le mica synthétique et leurs mélanges, cette liste n'étant pas limitative.
- [0595] Le matériau réfléchissant peut comporter une couche de métal ou d'un matériau métallique.
- [0596] A titre illustratif de ces particules, on peut citer des particules d'aluminium, telles que celles commercialisées sous les dénominations Starbrite 1200 EAC® par la société Siberline et Metalure® par la société Eckart et des particules de verre recouvertes d'une couche métallique notamment celles décrites dans les documents JP-A-09188830, JP-A-10158450, JP-A-10158541, JP-A-07258460 et JP-A-05017710.
- [0597] Toujours à titre d'exemple de particules réfléchissantes comportant un substrat minéral enrobé d'une couche de métal, on peut citer également les particules comportant un substrat de borosilicate enrobé d'argent.
- [0598] Des particules à substrat de verre revêtu d'argent, en forme de plaquettes, sont vendues sous la dénomination MICROGLASS METASHINE REFSX 2025 PS par la société TOYAL. Des particules à substrat de verre revêtu d'alliage nickel/chrome/molybdène sont vendues sous la dénomination CRYSTAL STAR GF 550, GF 2525 par cette même société.
- [0599] On peut également utiliser des particules comprenant un substrat métallique tel que l'argent, l'aluminium, le fer, le chrome, le nickel, le molybdène, l'or, le cuivre, le zinc,

l'étain, le magnésium, l'acier, le bronze, le titane, ledit substrat étant enrobé d'au moins une couche d'au moins un oxyde métallique tels que l'oxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de fer, l'oxyde de cérium, l'oxyde de chrome, les oxydes de silicium et leurs mélanges.

- [0600] On peut citer à titre d'exemple les poudres d'aluminium, de bronze ou de cuivre enrobées de SiO₂ commercialisées sous la dénomination VISIONAIRE par la société ECKART.
- [0601] On peut également citer les pigments à effet interférentiel non fixés sur un substrat comme les cristaux liquides (Helicones HC de Wacker), les paillettes holographiques interférentielles (Geometric Pigments ou Spectra f/x de Spectratek). Les pigments à effets spéciaux comprennent aussi les pigments fluorescents, que ce soient les substances fluorescentes à la lumière du jour ou qui produisent une fluorescence ultra-violette, les pigments phosphorescents, les pigments photochromiques, les pigments thermochromiques et les quantum dots, commercialisés par exemple par la société Quantum Dots Corporation.
- [0602] La variété des pigments qui peuvent être utilisés dans la présente invention permet d'obtenir une riche palette de couleurs, ainsi que des effets optiques particuliers tels que des effets métalliques, interférentiels.
- [0603] La taille du pigment utilisé dans la composition selon la présente invention est généralement comprise entre 10 nm et 200 µm, de préférence entre 20 nm et 80 µm, et plus préférentiellement entre 30 nm et 50 µm.
- [0604] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition grâce à un agent dispersant.
- [0605] L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut-être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C₈ à C₂₀ et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750 g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polyglycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.
- [0606] Comme autre dispersant utilisable dans les compositions de l'invention, on peut citer les dérivés ammonium quaternaire d'acides gras polycondensés comme le Solsperse 17 000 vendu par la société Avecia, les mélanges de poly diméthylsiloxane/oxypropylène

tels que ceux vendus par la société Dow Corning sous les références DC2-5185, DC2-5225 C.

- [0607] Les pigments utilisés dans la composition peuvent être traités en surface par un agent organique.
- [0608] Ainsi les pigments préalablement traités en surface utiles dans le cadre de l'invention sont des pigments qui ont subi totalement ou partiellement un traitement de surface de nature chimique, électronique, électro-chimique, mécano-chimique ou mécanique, avec un agent organique tel que ceux qui sont décrits notamment dans *Cosmetics and Toiletries*, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64 avant d'être dispersés dans la composition conforme à l'invention. Ces agents organiques peuvent être par exemple choisis parmi les cires, par exemple la cire de carnauba et la cire d'abeille ; les acides gras, les alcools gras et leurs dérivés, tels que l'acide stéarique, l'acide hydroxystéarique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxystéarylique, l'acide laurique et leurs dérivés ; les tensio-actifs anioniques ; les sels de sodium, potassium, magnésium, fer, titane, zinc ou aluminium d'acides gras, par exemple le stéarate ou laurate d'aluminium, le dimyristate d'aluminium et le sel d'aluminium du glutamate de suif hydrogéné ; les alcoxydes métalliques ; le polyéthylène ; les polymères (méth)acryliques, par exemple les polyméthylmethacrylates ; les polymères et copolymères contenant des motifs acrylates ; les alcanamines ; les composés siliconés, par exemple les silicones, notamment les polydiméthylsiloxanes ; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers, les perfluoroalkyl phosphates, les polyoxydes d'hexafluoropropylène, les perfluoropolyéther ; les composés fluoro-siliconés tels que les perfluoroalkylsilanes 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.
- [0609] Le terme alkyle 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.
- [0610] Les pigments traités en surface utiles dans la composition peuvent aussi avoir été traités par un mélange de ces composés et/ou avoir subi plusieurs traitements de surface.
- [0611] Les pigments traités en surface utiles dans le cadre de la présente invention peuvent être préparés selon des techniques de traitement de surface bien connues de l'homme de l'art ou trouvés tels quels dans le commerce.
- [0612] De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :
- un traitement PEG-Silicone, par exemple le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;

- un traitement Méthicone, par exemple le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;
- un traitement Diméthicone, par exemple le traitement de surface Covasil 3.05 commercialisé par LCW ;
- un traitement Diméthicone/Triméthylsiloxysilicate, par exemple le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;
- un traitement Myristate de Magnésium, par exemple le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;
- un traitement Dimyristate d'Aluminium, par exemple le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther, par exemple le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;
- un traitement Isostéaryl Sébacate, par exemple le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle, par exemple le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère acrylate/Diméthicone et Phosphate de Perfluoroalkyle, par exemple le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;
- un traitement Polyméthylhydrogène siloxane/Phosphate de Perfluoroalkyle, par exemple le traitement de surface FS01 commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère Acrylate/Diméthicone, par exemple le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;
- un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate, par exemple le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;
- un traitement copolymère Acrylate, par exemple le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle/Isopropyl Titanium Triisostéarate, par exemple le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito.

[0613] Selon un mode de mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent dispersant est présent avec des pigments organiques ou inorganiques sous forme particulière de taille sous-micronique dans la composition colorante.

[0614] Par « sous-micronique », on entend des pigments dont la taille particulière a été micronisée par méthode de micronisation et dont la taille moyenne de particule est inférieure au micromètre (μm), en particulier la taille moyenne de particule est comprise de 0,1 à 0,9 μm , et de préférence de 0,2 à 0,6 μm .

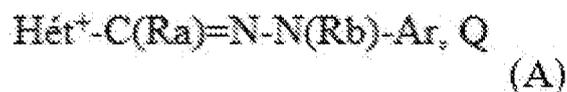
[0615] Selon un mode de réalisation, l'agent dispersant et le ou les pigments sont présents dans un rapport massique dispersant/pigment compris de 1:4 à 4:1, particulièrement de 1,5:3,5 à 3,5:1, ou mieux de 1,75:3 et 3:1.

- [0616] Le ou les agents dispersants peuvent donc avoir un squelette de silicone, tel que le polyéther de silicone et des dispersants de type amino- silicone, différents des alcoxysilanes précédemment décrits. Parmi les agents dispersants appropriés, on peut citer :
- les amino-silicones, c'est-à-dire les silicones comprenant un ou plusieurs groupes amino telles que celles commercialisées sous les noms et références BYK LPX 21879, par BYK, GP-4, GP-6, GP-344, GP-851, GP-965, GP-967 et GP-988-1, par la société Genesee les polymères,
 - les acrylates de silicone tels ceux commercialisés sous les noms et références Tego® RC 902, Tego® RC 922, Tego® RC 1041, et Tego® RC 1043 par la société Evonik,
 - les silicones polydiméthylsiloxanes (PDMS) à groupes carboxyliques telles que celles commercialisées sous les noms et références X- 22162 et X-22370 par la société Shin-Etsu, les époxy de silicone tels que ceux commercialisés sous les noms et références GP-29, GP-32, GP-502, GP-504, GP-514, GP-607, GP-682, et GP-695 par la société Genesee Polymers, ou Tego® RC 1401, Tego® RC 1403, Tego® RC 1412 par la société Evonik.
- [0617] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les agents dispersants sont de type amino-silicone, différents des alcoxysilanes précédemment décrits et sont cationiques.
- [0618] De préférence, le ou les pigment(s) est(sont) choisi(s) parmi les pigments minéraux, mixtes minéraux-organiques ou organiques.
- [0619] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les pigments selon l'invention sont des pigments organiques, préférentiellement des pigments organiques traités en surface par un agent organique choisi parmi les composés siliconés.
- [0620] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le ou les pigments selon l'invention sont des pigments minéraux.
- [0621] Une composition C1 ou C2 selon l'invention ou une composition CR convenant à l'invention peut comprendre au moins un actif cosmétique AC, ledit actif cosmétique comprenant de préférence un ou plusieurs colorant(s) direct(s).
- [0622] Une composition C3 selon l'invention ou une composition CAC convenant à l'invention comprend au moins un actif cosmétique AC, ledit actif cosmétique comprenant de préférence un ou plusieurs colorant(s) direct(s).
- [0623] Par « *colorant direct* », on entend des colorants naturels et/ou de synthèse, différents des colorants d'oxydation. Il s'agit de colorants qui vont diffuser superficiellement sur la fibre. Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.
- [0624] Parmi les colorants directs convenant à l'invention, on peut citer les colorants directs azo ; les colorants (poly)méthine tels que les cyanines, les hémicyanines et les styryles ; les colorants carbonyle ; les colorants azine ; les colorants nitro(hétéro)aryle ;

les colorants tri(hétéro)arylméthane ; les colorants porphyrine ; les colorants phtalocyanine et les colorants directs naturels, seuls ou sous forme de mélanges.

[0625] Les colorants directs sont de préférence des colorants directs cationiques. On peut mentionner les colorants cationiques hydrazono de formules (A) et (B) ci-dessous et les colorants cationiques azo de formules (C) et (D) ci-dessous :

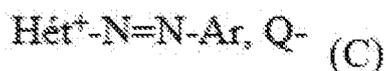
[0626] [Chem.60]



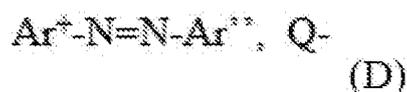
[0627] [Chem.61]



[0628] [Chem.62]



[0629] [Chem.63]



[0630] dans lesquelles :

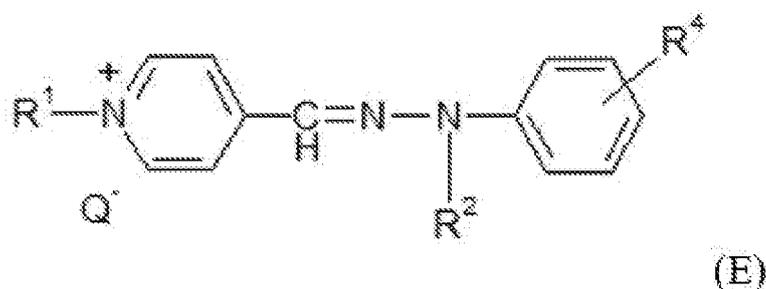
- Hét⁺ représente un radical hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par au moins un groupe (C₁-C₈)alkyle tel que méthyle ;
- Ar⁺ représente un radical aryle, tel que phényle ou naphthyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C₁-C₈)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;
- Ar représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, (di)(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, aryl(C₁-C₈)alkylamino, et N-(C₁-C₈)alkyl-N-aryl(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;
- Ar'' représente un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, (di)(C₁-C₈)alkylamino, (C₁-C₈)alcoxy ou phényle ;
- Ra et Rb, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement par un groupement hydroxyle ;

ou alors le substituant Ra avec un substituant de Het+ et/ou Rb avec un substituant de Ar forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ; particulièrement Ra et Rb, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;

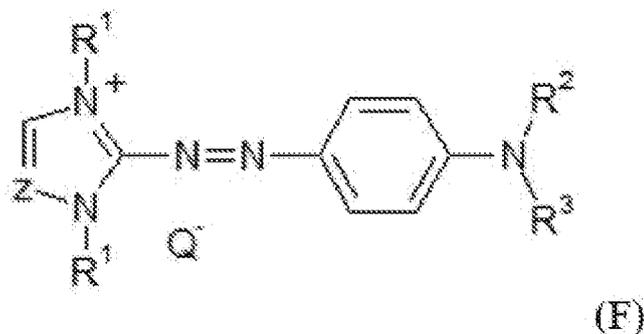
- Q- représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.

[0631] Particulièrement on peut citer les colorants directs à charge cationiques endocycliques azoïques et hydrazono de formule (A) à (D) tels que définis précédemment. Plus particulièrement, les colorants directs cationiques à charge cationiques endocycliques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954. Préférentiellement les colorants directs de formules (E) et (F) suivants :

[0632] [Chem.64]



[0633] [Chem.65]



[0634] dans lesquelles :

- R¹ représente un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ;
- R² et R³, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ; et
- R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, (di)(C₁-C₈) (alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement R⁴ est un atome d'hydrogène ;
- Z représente un groupe CH ou un atome d'azote, préférentiellement CH ;
- Q- est un contre ion anionique tel que défini précédemment particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou mésityle.

[0635] Particulièrement, les colorants de formule (E) et (F) sont choisis parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés avec Q- un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou métytyle.

[0636] Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs anioniques. Les colorants directs anioniques de l'invention sont des colorants communément appelés colorants directs « acides » pour leur affinité avec les substances alcalines.

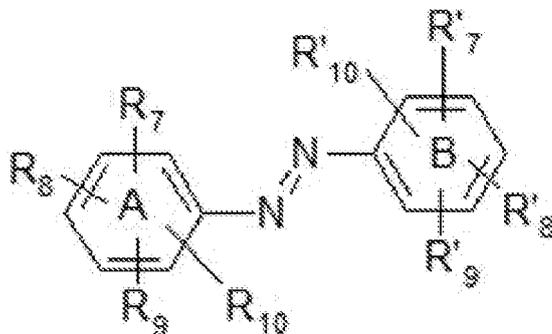
[0637] Par « *colorants directs anioniques* » on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant $\text{CO}_2\text{R}'$ ou $\text{SO}_3\text{R}'$ avec R' désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium.

[0638] Les colorants directs anioniques peuvent être choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, les colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides.

[0639] A titre de colorants directs anioniques convenant à l'invention on peut citer les colorants de formules (G), (G'), (H), (H'), (J), (J'), (K), (K'), (L), (M), (N) et (O) suivantes :

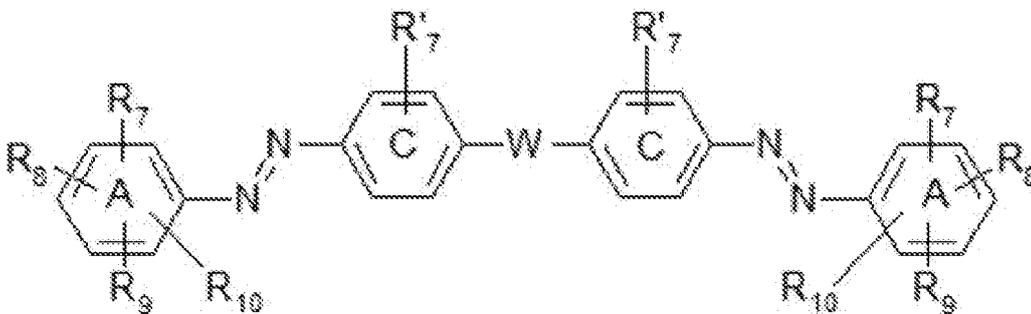
[0640] a) les colorants azoïques anioniques de formules (G) et (G') ci-dessous :

[0641] [Chem.66]



(G)

[0642] [Chem.67]



(G')

[0643] dans lesquelles R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R'_7 , R'_8 , R'_9 et R'_{10} , identiques ou différents, re-

présentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- $R^{\circ}-C(X)-X'-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-$, $R^{\circ}-X'-C(X)-X''-$ - avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- $(O)_2S(O)-$, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- $(O)CO-$, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- $R''-S(O)_2-$, avec R'' représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle, (di)(alkyl)amino, aryl(alkyl)amino ; préférentiellement un groupement phénylamino ou phényle ;
- $R'''-S(O)_2-X'-$ avec R''' représentant un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué, X' étant tel que défini précédemment ;
- (di)(alkyl)amino ;
- aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi i) nitro ; ii) nitroso ; iii) $(O)_2S(O)-$, M+ et iv) alkoxy avec M+ tel que défini précédemment ;
- hétéroaryle éventuellement substitué ; préférentiellement un groupement benzothiazolyle ;
- cycloalkyle ; notamment cyclohexyle ;
- $Ar-N=N-$ avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle, $(O)_2S(O)-$, M+ ou phénylamino ;
- ou alors deux groupements contigus R_7 avec R_8 ou R_8 avec R_9 ou R_9 avec R_{10} forment ensemble un groupement fusionné benzo A' ; et R'_7 avec R'_8 ou R'_8 avec R'_9 ou R'_9 avec R'_{10} forment ensemble un groupement fusionné benzo B' ; avec A' et B' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi nitro ; nitroso ; $(O)_2S(O)-$, M+ ; hydroxy ; mercapto ; (di)(alkyl)amino ; $R^{\circ}-C(X)-X'-$; $R^{\circ}-X'-C(X)-$; $R^{\circ}-X'-C(X)-X''-$;
- $Ar-N=N-$ et aryl(alkyl)amino éventuellement substitué ; avec M+, R° , X, X', X'' et Ar tels que définis précédemment ;

et dans lesquelles :

- W représente une liaison sigma σ , un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent $-NR-$ avec R tel que défini précédemment, ou méthylène $-C(Ra)(Rb)-$ avec Ra

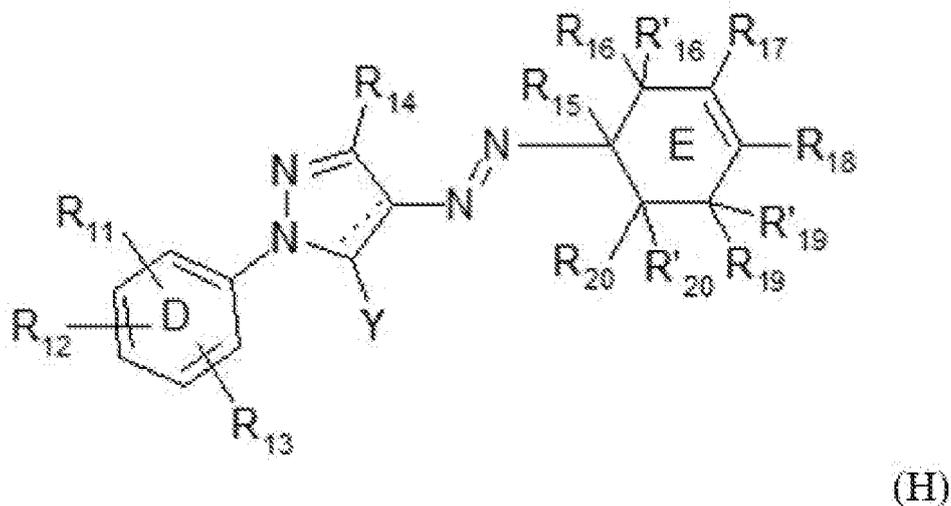
et Rb identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement aryle, ou alors Ra et Rb forment ensemble avec l'atome de carbone qui les porte un cycloalkyle spiro ; préférentiellement W représente un atome de soufre ou Ra et Rb forment ensemble un cyclohexyle ;

étant entendu que les formules (G) et (G') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O^-)$, M^+ ou un radical carboxylate $(O)CO^-$, M^+ sur un des cycles A, A', B, B' ou C ; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0644] A titre d'exemple de colorants de formule (G) on peut citer: Acid Red 1, Acid Red 4, Acid Red 13, Acid Red 14, Acid Red 18, Acid Red 27, Acid Red 28, Acid Red 32, Acid Red 33, Acid Red 35, Acid Red 37, Acid Red 40, Acid Red 41, Acid Red 42, Acid Red 44, Pigment Red 57, Acid Red 68, Acid Red 73, Acid Red 135, Acid Red 138, Acid Red 184, Food Red 1, Food Red 13, Acid Orange 6, Acid Orange 7, Acid Orange 10, Acid Orange 19, Acid Orange 20, Acid Orange 24, Yellow 6, Acid Yellow 9, Acid Yellow 36, Acid Yellow 199, Food Yellow 3; Acid Violet 7, Acid Violet 14, Acid Blue 113, Acid Blue 117, Acid Black 1, Acid Brown 4, Acid Brown 20, Acid Black 26, Acid Black 52, Food Black 1, Food Black 2, Food Yellow 3 ou sunset yellow ; et à titre d'exemple de colorants de formule (G') on peut citer : Acid Red 111, Acid Red 134, Acid Yellow 38.

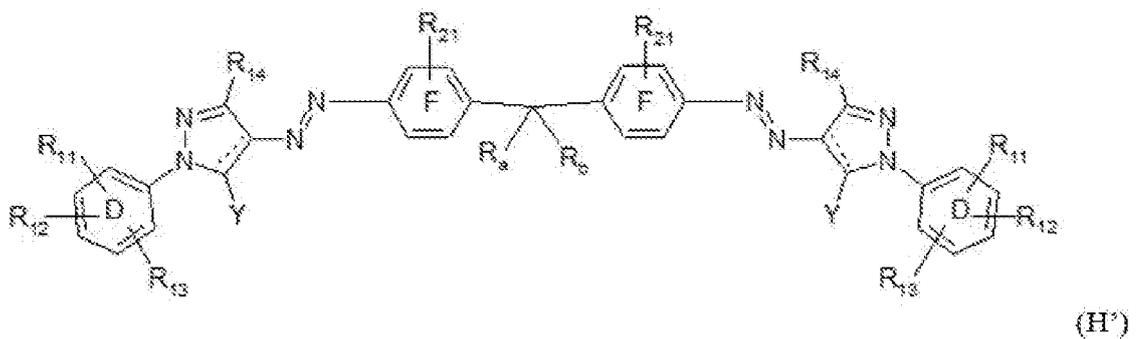
[0645] b) les colorants azo anioniques pyrrazolone de formule (H) et (H') ci-dessous :

[0646] [Chem.68]



[0647]

[Chem.69]



[0648] dans lesquelles :

- R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, un groupement alkyle ou -(O)₂S(O-), M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- R₁₄ représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou un groupement - C(O)O-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
- R₁₅ représente un atome d'hydrogène ;
- R₁₆ représente un groupement oxo auquel cas R'₁₆ est absent, ou alors R₁₅ avec R₁₆ forment ensemble une double liaison ;
- R₁₇ et R₁₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupement choisi parmi :
 - (O)₂S(O)-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;
 - Ar-O-S(O)₂- avec Ar représentant un groupement aryle éventuellement substitué ; préférentiellement un phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ;
 - R₁₉ et R₂₀, forment ensemble soit une double liaison, soit un groupement benzo D', éventuellement substitué ;
 - R'₁₆, R'₁₉ et R'₂₀, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, ou hydroxy ;
 - R₂₁ représente un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, ou alkoxy ;
 - R_a et R_b identiques ou différents, sont tels que définis précédemment, préférentiellement R_a représente un atome d'hydrogène et R_b représente un groupement aryle ;
 - Y représente soit un groupement hydroxy soit un groupement oxo ;

[0649] [Chem.70]



[0650] représente une simple liaison lorsque Y est groupement oxo ; et représente une double liaison lorsque Y représente un groupement hydroxy ;

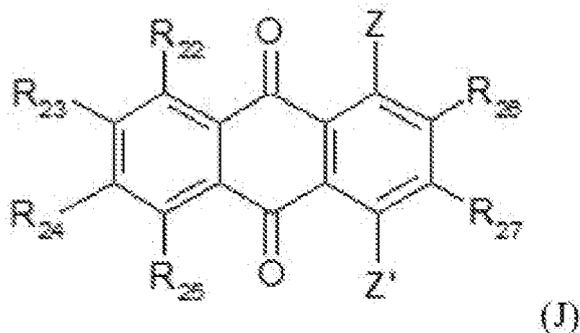
étant entendu que les formules (H) et (H') comprennent au moins un radical sulfonate (O)₂S(O)-, M+ ou un radical carboxylate -C(O)O-, M+ sur un des cycles D ou E ; pré-

férentiellement sulfonate de sodium.

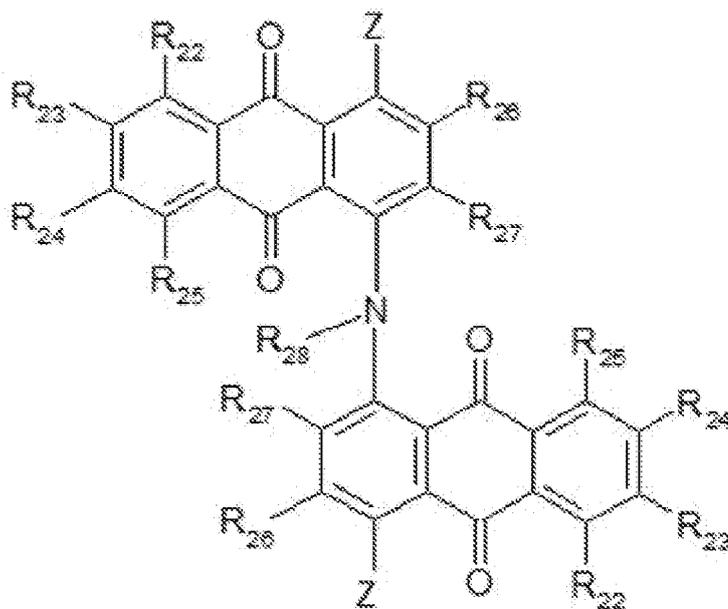
[0651] A titre d'exemple de colorants de formule (H) on peut citer : Acid Red 195, Acid Yellow 23, Acid Yellow 27, Acid Yellow 76, et à titre d'exemple de colorants de formule (H') on peut citer : Acid Yellow 17.

[0652] c) les colorants anthraquinones de formules (J) et (J') ci-dessous :

[0653] [Chem.71]



[0654] [Chem.72]



(J')

[0655] dans lesquelles R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} et R_{27} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
- hydroxy, mercapto ;
- alkoxy, alkylthio ;
- aryloxy ou arylthio éventuellement substitué, préférentiellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi alkyle et $(O)_2S(O^-)$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;
- aryl(alkyl)amino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis

parmi alkyle et $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

- (di)(alkyl)amino ;

- (di)(hydroxyalkyl)amino ;

- $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

et dans lesquelles :

Z' représente un atome d'hydrogène ou un groupement $NR_{28}R_{29}$ avec R_{28} et R_{29} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;

- polyhydroxyalkyle tel que l'hydroxyéthyle ;

- aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements particulièrement i)

alkyle tel que le méthyle, le n-dodécyle, le n-butyle ; ii) $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ; iii) $R^o-C(X)-X'$ -, $R^o-X'-C(X)-$, $R^o-X'-C(X)-X''$ - avec R^o ,

X , X' et X'' tels que définis précédemment, préférentiellement R^o représente un groupement alkyle ;

- cycloalkyle ; notamment cyclohexyle ;

Z , représente un groupement choisi parmi hydroxy et $NR'_{28}R'_{29}$ avec R'_{28} et R'_{29} ,

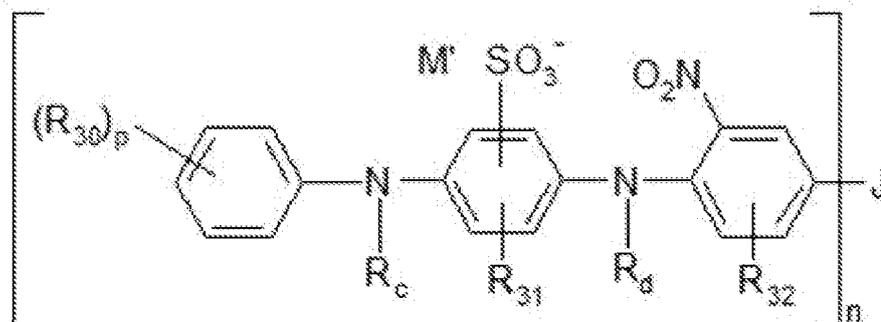
identiques ou différents, représentent les même atomes ou groupements que R_{28} et R_{29} tels que définis précédemment ;

étant entendu que les formules (J) et (J') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O^-)$ -, M^+ ou un radical carboxylate $-C(O)O^-$ -, M^+ ; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0656] A titre d'exemple de colorants de formule (J) on peut citer : Acid Blue 25, Acid Blue 43, Acid Blue 62, Acid Blue 78, Acid Blue 129, Acid Blue 138, Acid Blue 140, Acid Blue 251, Acid Green 25, Acid Green 41, Acid Violet 42, Acid Violet 43, Mordant Red 3, EXT violet N° 2 ; et à titre d'exemple de colorants de formule (J') on peut citer : Acid Black 48.

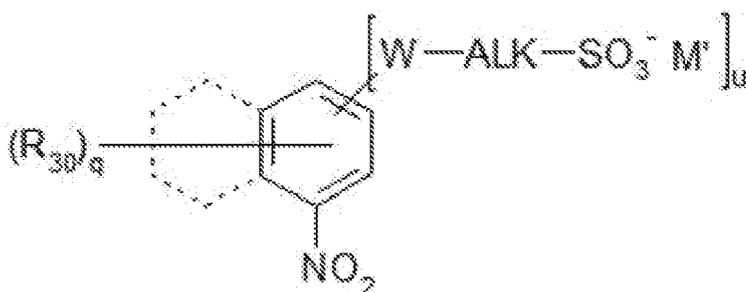
[0657] d) les colorants nitrés de formules (K) et (K') ci-dessous :

[0658] [Chem.73]



(K)

[0659] [Chem.74]



[0660] dans lesquelles R_{30} , R_{31} et R_{32} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
 - alkoxy éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, alkylthio éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ;
 - hydroxy, mercapto ;
 - nitro, nitroso ;
 - polyhalogénoalkyle ;
 - $R^\circ-C(X)-X'$ -, $R^\circ-X'-C(X)$ -, $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - avec R° , X , X' et X'' tels que définis précédemment ;
 - $(O)_2S(O)$ -, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;
 - $(O)CO$ -, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;
 - (di)(alkyl)amino ;
 - (di)(hydroxyalkyl)amino ;
 - hétérocycloalkyle tel que pipéridino, pipérazino ou morpholino ; particulièrement R_{30} , R_{31} et R_{32} représentent un atome d'hydrogène ;
- et dans lesquelles :
- R_c et R_d , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
 - W est tel que défini précédemment ; W représente particulièrement un groupement $-NH-$;
 - ALK représente un groupement alkylène divalent linéaire ou ramifié, en C_1-C_6 ; particulièrement ALK représente un groupement $-CH_2-CH_2-$;
 - n vaut 1 ou 2 ;
 - p représente un entier compris inclusivement entre 1 et 5 ;
 - q représente un entier compris inclusivement entre 1 et 4 ;
 - u vaut 0 ou 1 ;
 - lorsque n vaut 1, J représente un groupement nitro, ou nitroso ; particulièrement nitro ;

- lorsque n vaut 2, J représente un atome d'oxygène, de soufre, ou un radical divalent $-S(O)_m-$ avec m représentant un entier 1 ou 2 ; préférentiellement J représente un radical $-SO_2-$;
- M' représente un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

[0661] [Chem.75]

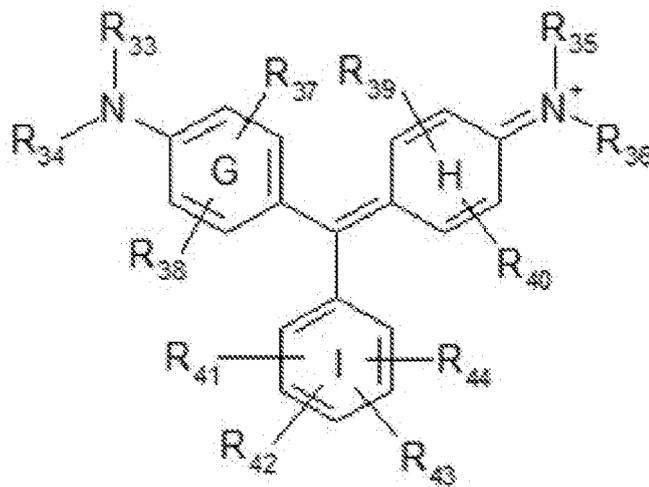


[0662] présent ou absent représente un groupement benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement R_{30} tel que défini précédemment ;
 étant entendu que les formules (K) et (K') comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O)-$, $M+$ ou un radical carboxylate $-C(O)O-$, $M+$; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0663] A titre d'exemple de colorants de formule (K) on peut citer : Acid Brown 13, Acid Orange 3 ; à titre d'exemple de colorants de formule (K') on peut citer : Acid Yellow 1, Sel de sodium de l'acide 2,4-dinitro-1-naphtol-7-sulfonique, Acide 2-pipéridino 5-nitro benzène sulfonique, Acide 2(4'-N,N(2''-hydroxyéthyl)amino-2'-nitro)aniline éthane sulfonique, Acide 4- β -hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène sulfonique ; EXT D&C yellow 7.

[0664] e) les colorants triarylméthane de formule (L) ci-dessous :

[0665] [Chem.76]



(L)

[0666] dans laquelle :

- R_{33} , R_{34} , R_{35} et R_{36} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi alkyle, aryle éventuellement substitué et arylalkyle éventuellement substitué ; particulièrement un groupement alkyle et benzyle éventuellement substitué par un groupement $(O)_mS(O)-$, $M+$ avec $M+$ et m tels que définis précédemment ;

- R_{37} , R_{38} , R_{39} , R_{40} , R_{41} , R_{42} , R_{43} et R_{44} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- (di)(alkyl)amino ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- $R^\circ-C(X)-X'$ -, $R^\circ-X'-C(X)$ -, $R^\circ-X'-C(X)-X''$ - avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X , X' et X'' , identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- $(O)_2S(O)$ -, $M+$ avec $M+$ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;
- $(O)CO$ -, $M+$ avec $M+$ tel que défini précédemment ;
- ou alors deux groupements contigus R_{41} avec R_{42} ou R_{42} avec R_{43} ou R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement fusionné benzo : I' ; avec I' éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements choisi parmi nitro ; nitroso ; $(O)_2S(O)$ -, $M+$; hydroxy ; mercapto ; (di)(alkyl)amino ; $R^\circ-C(X)-X'$; $R^\circ-X'-C(X)$; ix) $R^\circ-X'-C(X)-X''$; avec $M+$, R° , X , X' , X'' tels que définis précédemment ; particulièrement R_{37} à R_{40} représentent un atome d'hydrogène, et R_{41} à R_{44} , identiques ou différents représentent un groupement hydroxy ou $(O)_2S(O)$ -, $M+$; et lorsque R_{43} avec R_{44} forment ensemble un groupement benzo, il est substitué préférentiellement par un groupement $(O)_2S(O)$ - ;

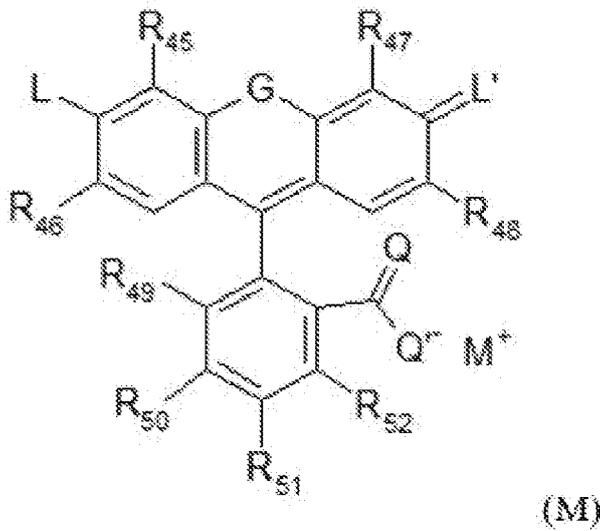
étant entendu qu'au moins un des cycle G, H, I ou I' comprennent au moins un radical sulfonate $(O)_2S(O)$ - ou un radical carboxylate $-C(O)O$ - ; préférentiellement sulfonate.

[0667] A titre d'exemple de colorants de formule (L) on peut citer : Acid Blue 1, Acid Blue 3, Acid Blue 7, Acid Blue 9, Acid Violet 49, Acid green 3, Acid green 5, Acid Green 50.

[0668] f) les colorants dérivés du xanthène de formule (M) ci-dessous :

[0669]

[Chem.77]



[0670] dans laquelle R_{45} , R_{46} , R_{47} et R_{48} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène et R_{49} , R_{50} , R_{51} et R_{52} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- $(O)_2S(O)^-$, M^+ avec M^+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

- $(O)CO^-$, M^+ avec M^+ tel que défini précédemment ;

particulièrement R_{53} , R_{54} , R_{55} et R_{48} représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ;

et dans laquelle :

- G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NRe avec Re tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;

- L représente un alcoolate O^- , M^+ ; un thioalcoolate S^- , M^+ ou un groupement NRf , avec Rf représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle, et M^+ tel que défini précédemment ; M^+ est particulièrement du sodium ou du potassium ;

- L' représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement ammonium : $N+RfRg$, avec Rf et Rg , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, aryle éventuellement substitué ; L' représente particulièrement un atome d'oxygène ou un groupement phénylamino éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements alkyle ou $(O)_mS(O)^-$, M^+ avec m et M^+ tels que défini précédemment ;

- Q et Q', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène ou de soufre ;

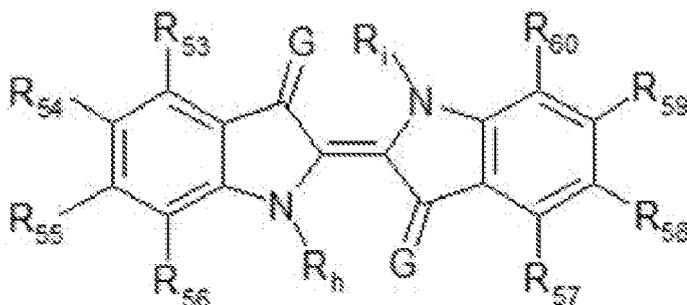
particulièrement Q et Q' représentent un atome d'oxygène ;

- M+ est tel que défini précédemment.

[0671] A titre d'exemple de colorants de formule (M) on peut citer : Acid Yellow 73, Acid Red 51, Acid Red 52, Acid Red 87, Acid Red 92, Acid Red 95, Acid Violet 9.

[0672] g) les colorants dérivés d'indole de formule (N) :

[0673] [Chem.78]



(N)

[0674] dans laquelle R₅₃, R₅₄, R₅₅, R₅₆, R₅₇, R₅₈, R₅₉ et R₆₀, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement choisi parmi :

- alkyle ;
- alkoxy, alkylthio ;
- hydroxy, mercapto ;
- nitro, nitroso ;
- R^o-C(X)-X'-, R^o-X'-C(X)-, R^o-X'-C(X)-X''- avec R^o représentant un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou aryle ; X, X' et X'', identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre ou NR avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;
- (O)₂S(O)-, M+ avec M+ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

- (O)CO-, M+ avec M+ tel que défini précédemment ;

et dans laquelle :

- G représente un atome d'oxygène, de soufre ou un groupement NRe avec Re tel que défini précédemment ; particulièrement G représente un atome d'oxygène ;

- Ri et Rh, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle ;

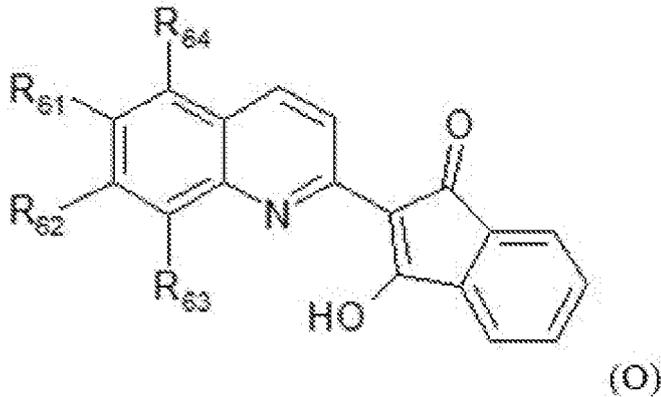
étant entendu que la formule (N) comprend au moins un radical sulfonate (O)₂S(O)-, M+ ou un radical carboxylate -C(O)O-, M+; préférentiellement sulfonate de sodium.

[0675] A titre d'exemple de colorants de formule (N) on peut citer : Acid Blue 74.

[0676] h) les colorants dérivés de quinoléine de formule (O) ci-dessous :

[0677]

[Chem.79]



[0678] dans laquelle :

- R₆₁ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupement alkyle ;
- R₆₂, R₆₃, et R₆₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (O)₂S(O)-, M⁺ avec M⁺ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

ou alors R₆₁ avec R₆₂, ou R₆₁ avec R₆₄, forment ensemble un groupement benzo éventuellement substitué par un ou plusieurs groupement (O)₂S(O)-, M⁺ avec M⁺ représentant un atome d'hydrogène ou un contre-ion cationique ;

étant entendu que la formule (XVII) comprend au moins un radical sulfonate (O)₂S(O)-, M⁺ préférentiellement sulfonate de sodium.

[0679] A titre d'exemple de colorants de formule (O) on peut citer : Acid Yellow 2, Acid Yellow 3 et Acid Yellow 5.

[0680] Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

[0681] De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs anioniques.

[0682] Les matières colorantes, de préférence les pigments, peuvent être présents dans des concentrations allant de 0,01 à 30 % en poids, de préférence de 0,02 à 20 % en poids, plus particulièrement de 0,05 à 15 % par rapport au poids total de la composition qui les contient.

[0683] Le ou les colorants directs peuvent être présents dans des concentrations allant de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition qui les contient.

[0684] De préférence, le ou les actifs cosmétiques AC, en particulier le ou les matières co-

lorantes et plus particulièrement le ou les pigments sont introduits dans les compositions C1 considérées pour préparer les compositions C3.

[0685] Actifs de soin

[0686] Une composition selon l'invention C1, C2, ou convenant à l'invention, CR, peut comprendre, à titre d'actif cosmétique, au moins un actif de soin, et de préférence à raison d'au moins 0,01 % en poids par rapport au poids total de la composition considérée.

[0687] Selon une forme particulière de l'invention, une composition selon l'invention C3, ou convenant à l'invention, CAC, comprend, à titre d'actif cosmétique, au moins un actif de soin, et de préférence à raison d'au moins 0,01 % en poids par rapport au poids total de la composition considérée.

[0688] En particulier, l'actif de soin peut-être au moins un actif hydrophile et/ou un actif lipophile, et de préférence un actif de soin hydrophile.

[0689] On entend par « actif hydrophile », un actif hydrosoluble ou hydrodispersible capable de former des liaisons hydrogènes.

[0690] Le ou les actif(s) cosmétique(s) de soin peut (peuvent) notamment être choisi(s) parmi :

- les vitamines et leurs dérivés, notamment leurs esters, en particulier le tocophérol (vitamine E) et ses esters (comme l'acétate de tocophérol), l'acide ascorbique (vitamine C) et ses dérivés ;

- les humectants, en particulier l'urée, les hydroxyurées, le glycérol, les polyglycérols, le glycérolglucoside, le diglycérolglucoside, les polyglycérylglucosides, et le xylitylgiucoside, et en particulier le glycérol ;

- les composés de C-glycosides ;

- les composés antioxydants ;

- les actifs anti-âge, en particulier les composés d'acide hyaluronique, et notamment le hyaluronate de sodium, le rétinol et ses dérivés, les composés d'acide salicylique et en particulier l'acide n-octanoyl-5-salicylique (acide capryloyl salicylique), la caféine, l'adénosine, le c-beta-d-xylopyranoside-2-hydroxy-propane et le sel de sodium de l'acide 3-hydroxy-2-pentylcyclopentyl)acétique ;

- les agents de soins de la peau choisis parmi l'allantoïne, le panthénol et les hydrolysats de protéine ;

- les veinotoniques, en particulier les polyphénols, et notamment l'escine, le ruscus, la diosmine, l'hespéridine, le resvératrol, et

- leurs mélanges.

[0691] De préférence, le au moins un actif de soin comprend au moins un actif de soin de la peau.

[0692] De préférence, le au moins un actif de soin comprend au moins un agent hydratant

(également appelé agent humectant) et de préférence comprend au moins de la glycérine.

- [0693] Selon une forme particulière de l'invention, une composition selon l'invention C1, C2, ou convenant à l'invention, CR, peut comprendre, à titre d'actif cosmétique, au moins un actif de soin, et de préférence au moins un agent hydratant (également appelé agent humectant).
- [0694] Selon une forme particulière de l'invention, une composition selon l'invention C3, ou convenant à l'invention, CAC, comprend, à titre d'actif cosmétique, au moins un actif de soin, et de préférence au moins un agent hydratant (également appelé agent humectant).
- [0695] De préférence, l'actif de soin est un agent hydratant, et en particulier est la glycérine (glycérol).
- [0696] Le ou les actif(s) de soin peuvent en particulier être présents, dans la composition considérée, en une teneur allant de 0.01% à 30 % en poids, par rapport au poids de la composition, et de préférence de 0.02 % à 25 % en poids.
- [0697] De préférence, le ou les actifs de soin, en particulier la glycérine sont introduits dans les compositions C1.

Filtres UV

- [0698] Une composition selon l'invention C1 ou C2, ou convenant à l'invention, CR, peut comprendre, à titre d'actif cosmétique, au moins un filtre UV.
- [0699] Une composition selon l'invention C3, ou convenant à l'invention, CAC, comprend, à titre d'actif cosmétique, au moins un filtre UV.
- [0700] Le filtre UV est un filtre UV usuellement utilisé en cosmétique. Il peut être choisi dans la liste positive contenue dans l'Annexe VI du Règlement (CE) N°1223/2009, qui précise la liste des filtres UV autorisés en cosmétique.
- [0701] Les filtres UV convenant à l'invention peuvent être de différentes natures.
- [0702] Ils peuvent être organiques lipophiles, hydrophiles ou insolubles.
- [0703] Par « filtre UV lipophile », on entend tout filtre cosmétique ou dermatologique susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire dans une phase grasse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase grasse liquide.
- [0704] Par « filtre UV hydrophile », on entend tout filtre cosmétique ou dermatologique susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire dans une phase aqueuse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase aqueuse liquide.
- [0705] Par « filtre UV insoluble », on entend tout filtre cosmétique ou dermatologique qui n'est ni défini comme filtre UV lipophile ni comme filtre UV hydrophile, et qui se présente sous forme de particules en phase aqueuse ou grasse liquide.

- [0706] Les filtres UV de la composition selon l'invention peuvent apporter une photo-protection UVA et/ou UVB.
- [0707] Selon un mode de réalisation préféré, les compositions selon l'invention, de préférence cosmétique, peuvent comprendre au moins un filtre UV organique et/ou minéral (filtres de rayonnements UV de la lumière solaire).
- [0708] En particulier, une composition selon l'invention C1 ou C2, ou convenant à l'invention, CR, peut comprendre, à titre d'actif cosmétique, au moins un un filtre UV choisi parmi les filtres UV organiques hydrophiles, les filtres UV organiques lipophiles, les filtres UV organiques insolubles, les filtres minéraux, et leurs mélanges.
- [0709] En particulier, une composition selon l'invention C3, ou convenant à l'invention, CAC, peut comprendre, à titre d'actif cosmétique, au moins un un filtre UV choisi parmi les filtres UV organiques hydrophiles, les filtres UV organiques lipophiles, les filtres UV organiques insolubles, les filtres minéraux, et leurs mélanges.
- [0710] En particulier, ces compositions peuvent comprendre un ou plusieurs filtres UV choisis parmi les dérivés de bis-résorcinyll triazine, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés du benzyldène camphre, et leurs mélanges.
- [0711] Les filtres UV organiques peuvent également être choisis parmi les anthraniliques ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de phényl benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate, notamment ceux cités dans le brevet US 5 624 663 ; les dérivés de phényl benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés de 4,4-diarylbutadiènes ; les dérivés bis-benzoazolyle, tels que décrits dans les brevets EP 6 693 23 et US 2 463 264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole), tels que décrits dans les demandes US 5 237 071, US 5 166 355, GB 2303549, DE 197 26 184 et EP 893 119 ; les dérivés de benzoxazole, tels que décrits dans les demandes de brevet EP 0 832 642, EP 1 027 883, EP 1 300 137 et DE 10162844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO 93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE 19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP 0 967 200, DE 19746654, DE 19755649, EP 1 008 586, EP 1 133 980 et EP 133 981 ; les dérivés de mérocyanines autres tels que ceux décrits dans les demandes WO 04006878, WO 05058269 et WO 06032741 et leurs mélanges.
- [0712] Selon un mode de réalisation particulier, la concentration des filtres UV organiques dans les compositions selon l'invention varie de 1 % à 50 %, de préférence de 1 % à 40 % en poids, et encore par exemple va de 5 % à 35 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0713] Les compositions selon l'invention peuvent aussi comprendre des filtres UV minéraux qui sont en général des pigments. Les pigments peuvent être enrobés ou non

enrobés.

- [0714] Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique avec des composés tels que décrits par exemple dans *Cosmetics & Toiletries*, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64, tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.
- [0715] De façon connue, les silicones sont des polymères ou oligomères organo-siliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium.
- [0716] Le terme « *silicones* » englobe également les silanes nécessaires à leur préparation, en particulier, les alkyl silanes.
- [0717] Les silicones utilisées pour l'enrobage des pigments convenant à la présente invention sont de préférence choisies dans le groupe contenant les alkyl silanes, les polydialkylsiloxanes, et les polyalkylhydrogénosiloxanes. Plus préférentiellement encore, les silicones sont choisies dans le groupe contenant l'octyl triméthyl silane, les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylhydro-génosiloxanes.
- [0718] Bien entendu, les pigments d'oxydes métalliques avant leur traitement par des silicones, peuvent avoir été traités par d'autres agents de surface, en particulier par de l'oxyde de cérium, de l'alumine, de la silice, des composés de l'aluminium, des composés du silicium, ou leurs mélanges.
- [0719] Ainsi, les filtres UV minéraux peuvent être choisis parmi les pigments enrobés ou non, et en particulier parmi les pigments d'oxydes de titane enrobés, les oxydes de titane traités avec une silicone, les pigments d'oxyde de titane non enrobés, les pigments d'oxyde de zinc non enrobés, les pigments d'oxyde de zinc enrobés, les pigments d'oxyde de cérium non enrobés, les pigments d'oxyde de fer non enrobés, les pigments d'oxyde de fer enrobés, et leurs mélanges.
- [0720] On peut également citer les mélanges d'oxydes métalliques, notamment de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium, dont le mélange équipondéral de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobés de silice, vendu par la société Ikeda sous la dénomination « Sunveil A », ainsi que le mélange de dioxyde de titane et de dioxyde de

zinc enrobé d'alumine, de silice et de silicone tel que le produit « M 261 » vendu par la société Kemira ou enrobé d'alumine, de silice et de glycérine tel que le produit « M 211 » vendu par la société Kemira.

- [0721] Les pigments peuvent être introduits dans les compositions selon l'invention tels quels ou sous forme de pâte pigmentaire, c'est-à-dire en mélange avec un dispersant, comme décrit par exemple dans le document GB 2206339.
- [0722] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions selon l'invention sont dénuées de filtres UV minéraux.
- [0723] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité du ou des filtres UV minéral, présents dans les compositions selon l'invention, peut aller de 0,01 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition. Elle va par exemple de 1 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0724] Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs filtres UV organiques et un ou plusieurs filtres UV minéraux.
- [0725] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions selon l'invention comprennent une association de filtres UV telle que décrite dans le brevet FR 2 977 490, la demande WO 2013/004777 ou la demande US 2014/0134120.
- [0726] De préférence, le ou les filtres UV hydrosolubles, sont introduits dans une composition selon l'invention et en particulier dans une composition C3, en étant mélangé à la composition C1 si considérée pour préparer une composition C3 et/ou à la composition CR contenant au moins un agent réticulant.
- [0727] De préférence, le ou les filtres UV liposolubles, sont introduits dans une composition selon l'invention et en particulier dans une composition C3, via une composition distincte CAC.
- [0728] Selon un autre mode préféré, le ou les filtres UV minéraux ou insolubles, sont présents dans la composition C1.

Charges

- [0729] Une composition selon l'invention peut comprendre en outre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 20 % en poids par rapport à son poids total.
- [0730] Par « charges », on entend 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.
- [0731] Ces charges peuvent notamment servir à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.
- [0732] A titre illustratif de ces charges peuvent être cités le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de poly- β -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymère tétrafluoro-

roéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique, 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, le sulfate de baryum, les oxydes d'aluminium, les poudres de polyuréthane, les charges composites, les microsphères de silice creuses, et les microcapsules de verre ou de céramique. On peut également utiliser des particules, qui ont la forme de portions de sphères creuses, telles que décrites dans les demandes de brevet JP-2003 128 788 et JP-2000 191 789.

Autres actifs

- [0733] Selon un mode de réalisation préféré, une composition C1 ou C2 ou C3 selon l'invention ou CR ou CAC convenant à l'invention comprend au moins un actif cosmétique additionnel.
- [0734] Une composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que les épaississants, les agents gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les agents dispersants, les conservateurs, les tensioactifs, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, les additifs polaires, des polymères filmogènes différents des copolymères CP de l'invention, ou leurs mélanges.
- [0735] Bien entendu, l'Homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés additionnels et/ou leur quantité de manière telle que les propriétés avantageuses d'une composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.
- [0736] A titre illustratif et non limitatif d'une composition C1 peuvent être citées les compositions comprenant dans l'isododécane au moins un copolymère séquencé comprenant :
- une première séquence obtenue par la copolymérisation d'acrylate d'isobornyle et de méthacrylate d'isobornyle dans un rapport massique de 1/1, et
 - une deuxième séquence obtenue par la copolymérisation d'acrylate d'isobutyle, de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle et d'acide acrylique dans un rapport massique acrylate d'isobutyle/méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle/acide acrylique 60/15/15, dans lequel le rapport massique première séquence/deuxième séquence est de 70/30, de préférence, une huile non-volatile distincte de l'isododécane choisie parmi le 2-octyl-1-dodécanol et l'isononanoate d'isononyle, et de préférence au moins un pigment.
- [0737] A titre illustratif et non limitatif de compositions C2 ou C3 peuvent être citées les

compositions comprenant dans l'isododécane au moins un copolymère séquencé comprenant :

- une première séquence obtenue par la copolymérisation d'acrylate d'isobornyle et de méthacrylate d'isobornyle dans un rapport massique de 1/1, et
- une deuxième séquence obtenue par la copolymérisation d'acrylate d'isobutyle, de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle et d'acide acrylique dans un rapport massique acrylate d'isobutyle/ méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle/acide acrylique 60/15/15, dans lequel le rapport massique première séquence/deuxième séquence est de 70/30, un agent réticulant choisi parmi le 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES) la poly(D-Glucosamine), le copolymère [4-6 % (mercaptopropyl) methylsiloxane] – di-methylsiloxane, le poly(diméthylsiloxane) à terminaisons bis(3-aminopropyl) (PDMS-diNH₂) et la bis-cetearyl amodiméthicone, de préférence une huile non-volatile distincte de l'isododécane choisie parmi le 2-octyl-1-dodécanol et l'isononanoate d'isononyl et de préférence au moins un pigment.

Composition

- [0738] Une composition C1, C2 ou C3 peut se présenter sous la forme d'un produit de maquillage, en particulier coloré, de la peau, en particulier un fond de teint, présentant éventuellement des propriétés de soin, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner ; un produit de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, présentant éventuellement des propriétés de soin, un brillant à lèvres, les crayons à lèvres ; un produit de maquillage des phanères comme les ongles, les cils en particulier sous forme d'un mascara pain, les sourcils et les cheveux, un produit de tatouage temporaire de la peau du corps.
- [0739] Selon un mode de réalisation particulier, une composition C1, C2 ou C3 selon l'invention se présente sous forme :
- soit d'un produit coloré pour les lèvres ;
 - soit d'un produit de soin de la peau, éventuellement coloré, en particulier une crème ou un fluide présentant des propriétés hydratantes et/ou de comblement et/ou à effet tenseur ; ou
 - soit d'un produit capillaire, en particulier d'un produit de coloration capillaire ou encore d'un produit de coiffage notamment dénué de matériau colorant, comme une laque, ou un produit dit de « styling » de type mousse ou gel.
- [0740] **PROCÉDÉ D'APPLICATION DES COMPOSITIONS SELON L'INVENTION**
- [0741] Les compositions C1, C2 et C3 selon l'invention peuvent être appliquées directement en tant que telles sur la matière kératinique cible voire être formées directement en surface de cette matière kératinique.
- [0742] Il est ainsi distingué selon l'invention trois modes de mise en œuvre dits « mode d'application 1 geste », « mode d'application 2 gestes » et « mode d'application 3

gestes ».

[0743] On entend par « mode d'application 1 geste », l'application directe sur la matière kératinique cible d'une unique composition conforme à l'invention, à savoir une composition C1 selon l'invention ou une composition C2 ou C3 selon l'invention comprenant au moins une phase grasse, au moins un copolymère CP et au moins un agent réticulant R tels que décrits ci-dessus.

[0744] On entend par « mode d'application 2 gestes », l'application successive, sur la matière kératinique cible, de deux compositions différentes dont au moins une selon l'invention. Ainsi, ce mode d'application 2 gestes couvre l'application séquentielle sur une matière kératinique cible, α) d'une composition C1 contenant éventuellement au moins un actif cosmétique AC, et β) d'une deuxième composition choisie parmi une composition CR contenant au moins un agent réticulant R et éventuellement au moins un actif cosmétique AC, telles que définies précédemment, AC étant de préférence une matière colorante.

[0745] Selon ce mode d'application, de préférence l'étape α) est suivie de l'étape β).

[0746] On entend par « mode d'application 3 gestes », l'application séquentielle sur une matière kératinique cible, α) d'une composition CAC comprenant un ou plusieurs un actif(s) cosmétique(s), β) d'une composition C1 et γ) d'une composition CR comprenant au moins un agent réticulant R telles que définies précédemment.

[0747] Selon ce mode d'application, de préférence, l'étape γ) constitue la dernière étape dudit procédé et plus préférentiellement l'étape α) est suivie de l'étape β) elle-même suivie de l'étape γ).

[0748] Dans les modes d'application à 2 ou 3 gestes, la composition C1 est conventionnellement qualifiée de « base coat » et la composition qui lui est superposée, généralement la composition CR, est qualifiée de « top coat ».

[0749] Ces 3 modes d'application sont détaillés et illustrés ci-après.

Mode d'application « 1 geste »

[0750] Selon un mode de réalisation, une unique composition C1 est appliquée sur les matières kératiniques.

[0751] Selon un autre mode de réalisation, une unique composition C2 ou C3 est appliquée sur les matières kératiniques.

[0752] Selon ce mode de réalisation, une composition C1 est mélangée avec au moins un agent réticulant R ou une composition CR et éventuellement avec au moins un actif cosmétique AC ou une composition distincte CAC avant application sur la matière kératinique.

[0753] Avantagusement, le système reste fluide suffisamment longtemps pour permettre une application sur les matières kératiniques telles que par exemple la peau ou les cheveux.

[0754] Selon un mode de réalisation particulier, la composition C2 est préparée juste avant application sur les matières kératiniques, par exemple par mélange d'une composition C1 et d'un réticulant R ou par mélange d'une composition C1 et d'une composition CR contenant au moins un réticulant R.

[0755] Selon un mode de réalisation particulier, la composition résultante C2 ou C3 est appliquée sur des matières kératiniques sèches.

[0756] Selon un mode de réalisation particulier, les matières kératiniques peuvent être séchées après application de la composition résultante C2 ou C3.

[0757] Après application de la composition, on obtient avantageusement un dépôt rémanent et non collant. Le dépôt obtenu est en outre résistant aux huiles alimentaires, à l'eau et aux shampoings.

Mode d'application « 2 gestes »

[0758] Selon un mode de réalisation particulier, une composition selon l'invention peut être mise en œuvre selon un mode d'application dit « 2 gestes ».

[0759] Selon un tel mode de réalisation, on applique séquentiellement sur les matières kératiniques i) une composition C1 selon l'invention et ii) un agent réticulant R ou une composition CR comprenant au moins un agent réticulant R, CR et R tels que décrits ci-dessus.

[0760] De préférence, l'étape ii) est postérieure à l'étape i).

[0761] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions sont appliquées sur des matières kératiniques sèches.

[0762] Selon un autre mode de réalisation particulier, les matières kératiniques peuvent être séchées après application des compositions, en particulier après application de chaque composition.

[0763] Après application des deux compositions, on obtient avantageusement un dépôt rémanent et non collant. Le dépôt obtenu est en outre résistant aux huiles alimentaires, à l'eau et aux shampoings.

Mode d'application « 3 gestes »

[0764] Selon un mode de réalisation particulier, une composition selon l'invention peut être mise en œuvre selon un mode d'application dit « 3 gestes ».

[0765] Selon ce mode de réalisation, on applique séquentiellement sur les matières kératiniques i) une composition CAC contenant au moins un actif cosmétique AC notamment au moins une matière colorante, de préférence au moins un pigment, ii) une composition C1 comprenant au moins un copolymère CP tel que défini précédemment et iii) un agent réticulant R ou une composition CR comprenant au moins un agent réticulant R, CR et R tels que décrits ci-dessus, et distincte de la composition CAC.

[0766] De préférence l'étape iii) est postérieure à l'étape ii).

- [0767] Selon un tel mode de réalisation, de préférence, une composition CAC comprenant au moins actif cosmétique AC notamment au moins une matière colorante, et de préférence au moins un pigment, est appliquée sur les matières kératiniques.
- [0768] Successivement, une composition C1 telle que décrite ci-dessus, comprenant au moins un copolymère CP et au moins une phase grasse, de préférence l'isododécane, tels que décrits ci-dessus, est appliquée sur la composition CAC.
- [0769] Successivement, une composition CR comprenant au moins un agent réticulant R, telle que décrite ci-dessus et distincte de ladite composition CAC est appliquée sur les compositions CAC et C1.
- [0770] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions CAC, C1 et CR sont préparées juste avant application sur les matières kératiniques.
- [0771] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions sont appliquées sur des matières kératiniques sèches.
- [0772] Selon un mode de réalisation particulier, les matières kératiniques peuvent être séchées après application des compositions, en particulier après application de chaque composition.
- [0773] Ainsi, les compositions C1, C2, C3 et éventuellement les compositions CAC et CR peuvent être appliquées sur les fibres kératiniques sèches ou humides, ayant subi un rinçage ou non, ainsi que sur tous types de fibres, claires ou foncées, naturelles ou colorées, permanentées, décolorées ou défrisées.
- [0774] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les fibres sont lavées avant application d'une des compositions C1, C2, C3 et éventuellement d'une composition CAC et/ou CR. L'application sur les fibres peut être mise en œuvre par tout moyen classique, en particulier au moyen d'un peigne, d'un pinceau, d'une brosse, d'une éponge ou aux doigts.
- [0775] Selon un mode de réalisation, les compositions C1, C2, C3 et éventuellement les compositions CAC et CR sont appliquées sur les fibres kératiniques selon un temps de pose compris entre 1 minute et 10 heures, en particulier entre 1 minute et 1 heure.
- [0776] Après application de la composition C1, C2 ou C3 et éventuellement d'une ou des compositions CAC et/ou CR, les fibres kératiniques peuvent éventuellement subir un rinçage.
- [0777] Les fibres kératiniques sont ensuite éventuellement séchées ou laissées sécher, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C.
- [0778] Selon un mode de réalisation particulier, les fibres peuvent être séchées à une température supérieure ou égale à 40 °C. Selon un mode de réalisation particulier, les fibres peuvent être séchées à une température supérieure à 40 °C et inférieure à 100 °C.
- [0779] De préférence, si les fibres sont séchées, elles le sont, en plus d'un apport de chaleur, avec un flux d'air. Durant le séchage, une action mécanique sur les mèches peut être

exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts. Cette opération peut de même être réalisée une fois les fibres séchées, naturellement ou non.

- [0780] L'étape de séchage peut être mise en œuvre avec un dispositif de séchage tel qu'un casque, un sèche-cheveux, un climazon, etc.
- [0781] Lorsque l'étape de séchage est mise en œuvre avec un casque ou un sèche-cheveux, la température du séchage est comprise entre 40 et 110 °C, de préférence entre 50 et 90 °C.
- [0782] Après l'étape de séchage, une étape de mise en forme peut être mise en œuvre avec par exemple un fer à lisser, la température pour l'étape de mise en forme est comprise entre 110 et 220 °C, de préférence entre 140 et 200 °C.
- [0783] Après l'étape de séchage, un rinçage et/ou un shampoing terminal peut éventuellement être réalisé.
- [0784] Une telle mise en œuvre permet avantageusement d'obtenir des dépôts rémanents, non collants et résistants aux matières grasses telles que les huiles alimentaires ou le sébum, et à l'eau ainsi qu'aux shampoings.
- [0785] En outre, une mise en œuvre 3 gestes permet avantageusement d'améliorer la cosméticité et d'apporter de la brillance et du volume aux matières kératiniques.
- [0786] Plus particulièrement, selon l'un de ses aspects, la présente invention concerne un procédé notamment cosmétique pour les matières kératiniques, en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques et de préférence des cheveux, comprenant une étape d'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition C1 selon l'invention, ladite composition renfermant au moins un copolymère CP tel que défini précédemment, au moins une phase grasse i) et éventuellement au moins un actif cosmétique, dit « AC », choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges.
- [0787] Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé notamment cosmétique pour les matières kératiniques, en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques et de préférence des cheveux, comprenant une étape d'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition C2 ou C3 selon l'invention, lesdites compositions contenant au moins un copolymère CP, au moins un agent réticulant R et au moins une phase grasse tels que définis précédemment et éventuellement au moins un actif cosmétique AC tel que défini précédemment en particulier au moins une matière colorante et notamment au moins un pigment.

[0788] Selon un autre aspect, la présente invention concerne un procédé notamment cosmétique pour les matières kératiniques, en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques et de préférence des cheveux, comprenant au moins les étapes consistant à :

(a) mettre en contact tout ou partie de la surface desdites matières kératiniques avec une composition C1 selon l'invention, et de préférence dénuée d'agent réticulant et contenant éventuellement au moins un actif cosmétique AC tel que défini précédemment ; et

(b) mettre en contact tout ou partie de ladite surface avec une composition dite « CR » distincte de ladite composition C1 et comprenant au moins un agent réticulant R, en particulier un agent réticulant R tel que défini ci-dessus, et de préférence dénuée de copolymère CP tel que défini précédemment ;

avec les étapes (a) et (b) pouvant être réalisées, simultanément ou séquentiellement et étant entendu que ledit procédé peut éventuellement mettre en œuvre au moins un actif cosmétique, dit « AC », contenu dans la composition C1 et/ou dans la composition CR et/ou éventuellement dans une composition distincte de C1 et de CR, dite « CAC », ledit AC étant choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges.

Procédé de traitement cosmétique

[0789] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de maquillage de la peau, notamment des lèvres, des cils, des sourcils, comprenant une étape d'application sur la peau ou lesdites lèvres ou les cils ou les sourcils, d'une C3, notamment renfermant au moins une matière colorante notamment telle que définie précédemment et plus particulièrement au moins un pigment.

[0790] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de maquillage de la peau notamment des lèvres, des cils ou des sourcils, comprenant au moins l'application séquentielle :

- d'une composition C1 telle que décrite ci-dessus,
- d'un réticulant R ou d'une composition CR contenant au moins un réticulant R, étant entendu que ladite composition C1 ou la composition CR contient au moins une matière colorante telle que définie précédemment, de préférence au moins un pigment. De préférence, la composition C1 est appliquée avant le réticulant R ou la composition CR contenant au moins un agent réticulant R.

[0791] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de maquillage de la peau notamment des lèvres, des cils ou des sourcils comprenant au moins les trois étapes successives consistant à appliquer séquentiellement i) une com-

position CAC contenant au moins une matière colorante AC, ii) une composition C1, iii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R, étant entendu ledit procédé met en œuvre au moins un actif cosmétique AC désignant une matière colorante, notamment un pigment.

[0792] De préférence, la composition C1 est appliquée avant le réticulant R ou la composition CR contenant au moins un agent réticulant R.

[0793] De préférence, ledit procédé de maquillage comprend au moins les étapes consistant en :

- appliquer sur la peau notamment des lèvres, les cils ou les sourcils une composition CAC contenant au moins une matière colorante AC notamment au moins un pigment et éventuellement au moins un actif de soin tel que défini précédemment :

- appliquer, au contact de ladite composition CAC appliquée sur peau, les cils ou les sourcils, une composition C1 ;

- appliquer, au contact de ladite composition C1, appliquée au contact de ladite composition CAC, un agent réticulant R ou une composition CR comprenant au moins un agent réticulant.

[0794] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de soin, notamment non thérapeutique et cosmétique, de la peau, notamment du visage ou des lèvres, comprenant une étape d'application sur la peau d'au moins une composition C1, C2 ou C3 selon l'invention.

[0795] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de soin, notamment non thérapeutique et cosmétique, de la peau, notamment du visage ou des lèvres, comprenant une étape d'application sur la peau d'une composition C3, notamment renfermant au moins un actif cosmétique hydratant, en particulier le glycérol, et éventuellement au moins une matière colorante telle que définie précédemment.

[0796] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de soin, notamment non thérapeutique et cosmétique, de la peau, notamment du visage ou des lèvres, comprenant l'application séquentielle :

- d'une composition C1 telle que décrite ci-dessus, et

- d'un réticulant R ou d'une composition CR contenant au moins un réticulant R, étant entendu que ladite composition C1 et/ou ladite composition CR contient au

- moins un actif cosmétique hydratant tel que le glycérol et éventuellement au moins une matière colorante.

[0797] De préférence, la composition C1 est appliquée avant le réticulant R ou la composition CR contenant au moins un agent réticulant R.

[0798] Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de soin, notamment non thérapeutique et cosmétique, de la peau, notamment du visage

ou des lèvres comprenant au moins l'application séquentielle :

- d'une composition CAC contenant au moins un actif cosmétique AC,
- d'une composition C1,
- d'un agent réticulant R ou d'une composition CR comprenant au moins un agent réticulant R,

étant entendu que ledit procédé met en œuvre au moins un actif cosmétique AC désignant un actif de soin, notamment un actif hydratant, en particulier le glycérol et éventuellement au moins une matière colorante telle que définie précédemment.

[0799] De préférence, la composition C1 est appliquée avant le réticulant R ou la composition CR contenant au moins un agent réticulant R.

[0800] De préférence, ledit procédé comprend au moins les trois étapes successives consistant à :

- appliquer sur ladite peau une composition CAC contenant au moins un actif cosmétique AC notamment au moins un actif de soin, de préférence au moins un actif hydratant tel que le glycérol, et éventuellement au moins une matière colorante telle que définie précédemment,

- appliquer, au contact de ladite composition CAC appliquée sur la peau, une composition C1,

- appliquer, au contact de ladite composition C1, appliquée au contact de ladite composition CAC, un agent réticulant R ou une composition CR comprenant au moins un agent réticulant R.

[0801] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de coloration des fibres kératiniques, de préférence des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant une étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition C1, C2 ou C3 selon l'invention, ladite composition C1, C2 ou C3 contenant au moins une matière colorante, notamment telle que définie précédemment.

[0802] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de coloration des fibres kératiniques, de préférence des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant une étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition C3 selon l'invention, ladite composition C3 contenant au moins un agent colorant, notamment tel que défini précédemment.

[0803] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de coloration des fibres kératiniques, de préférence des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins l'application séquentielle :

- d'une composition C1 telle que décrite ci-dessus, et
- d'un réticulant R ou d'une composition CR contenant au moins un réticulant R, étant entendu que ladite composition C1 et/ou ladite composition CR contient au moins une matière colorante telle que définie précédemment, de préférence au moins

un pigment.

[0804] De préférence, la composition C1 est appliquée avant le réticulant R ou la composition CR contenant au moins un agent réticulant R.

[0805] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de coloration des fibres kératiniques, de préférence des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins les trois étapes successives consistant à appliquer séquentiellement i) une composition CAC contenant au moins une matière colorante AC, ii) une composition C1, iii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R, étant entendu ledit procédé met en œuvre au moins un actif cosmétique AC désignant une matière colorante, notamment un pigment.

[0806] De préférence, la composition C1 est appliquée avant le réticulant R ou la composition CR contenant au moins un agent réticulant R.

[0807] De préférence, ledit procédé de coloration comprend au moins les étapes consistant en :

- appliquer sur ladite fibre kératinique une composition CAC contenant au moins une matière colorante AC notamment au moins un pigment et éventuellement au moins un actif de soin tel que défini précédemment,
- appliquer, au contact de ladite composition CAC appliquée sur la fibre kératinique, une composition C1,
- appliquer, au contact de ladite composition C1, appliquée au contact de ladite composition CAC, un agent réticulant R ou une composition CR comprenant au moins un agent réticulant.

[0808] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de coiffage des fibres kératiniques, notamment des fibres kératiniques humaines et en particulier des cheveux, comprenant une étape d'application sur les fibres kératiniques d'une composition C1, C2 ou C3 telle que définie précédemment selon l'invention.

[0809] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de coiffage des fibres kératiniques, de préférence des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant une étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition C3 selon l'invention, ladite composition C3 contenant éventuellement au moins un actif cosmétique AC, notamment une matière colorante telle que définie précédemment.

[0810] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de coiffage des fibres kératiniques, de préférence des fibres kératiniques humaines telles que les, comprenant au moins l'application séquentielle :

- d'une composition C1 telle que décrite précédemment et
- d'un agent réticulant R ou d'une composition CR contenant au moins un agent ré-

ticulant R,

étant entendu que ladite composition C1 ou la composition CR contient éventuellement au moins un actif cosmétique AC, notamment une matière colorante telle que définie précédemment, de préférence au moins un pigment. De préférence, la composition C1 est appliquée avant le réticulant R ou la composition CR contenant au moins un agent réticulant R.

[0811] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de coiffage des fibres kératiniques, de préférence des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins les trois étapes successives consistant à appliquer séquentiellement i) une composition CAC contenant au moins un actif cosmétique AC, ii) une composition C1, iii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R.

[0812] De préférence, la composition C1 est appliquée avant le réticulant R ou la composition CR contenant au moins un agent réticulant R.

[0813] En particulier, ledit procédé de coiffage comprend au moins les étapes consistant en :

- l'application sur ladite fibre kératinique d'une composition CAC contenant au moins un actif cosmétique AC, notamment au moins une matière colorante notamment au moins un pigment et éventuellement au moins un actif de soin tel que défini précédemment,

- l'application, au contact de ladite composition CAC appliquée sur la fibre kératinique, d'une composition C1, et

- l'application, au contact de ladite composition C1, appliquée au contact de ladite composition CAC, d'un agent réticulant R ou d'une composition CR comprenant au moins un agent réticulant R.

Kit

[0814] Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention vise également un kit notamment cosmétique pour les matières kératiniques, en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau et/ou des lèvres, des cils, des sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques et de préférence des cheveux, comprenant :

- un premier compartiment contenant au moins une phase grasse telle que définie ci-dessus et au moins un copolymère CP, éventuellement au moins un actif cosmétique AC tels que défini ci-dessus, et de préférence dénuée d'agent réticulant R;

- un deuxième compartiment distinct du premier et contenant au moins un agent réticulant R, en particulier tel que défini ci-dessus, de préférence dénué de copolymère CP ; et

- optionnellement, un troisième compartiment distinct des premier et deuxième compartiments et contenant au moins un actif cosmétique AC, identique ou différent de

celui/ceux éventuellement contenu(s) dans les premier et deuxième compartiments et tel que défini ci-dessus ;

étant entendu que les premier et/ou deuxième compartiments peuvent en outre contenir un ou plusieurs actifs cosmétiques AC identiques ou différents et que ledit actif cosmétique AC, est choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, en particulier les agents hydratants tels que le glycérol c) les filtres UV, et d) leur mélanges.

[0815] Dans toute la description, y compris les revendications, l'expression « comportant un » doit être comprise comme étant synonyme de « comportant au moins un », sauf si le contraire est spécifié.

[0816] Les expressions « compris entre ... et ... », « comprend de ... à ... », « formé de ... à ... », et « allant de ... à ... » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.

[0817] L'invention est illustrée plus en détail par les exemples présentés ci-après. Sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique.

Exemples

Méthodes et Mesures

[0818] 1. Application coiffage : Protocole d'évaluation coiffage

[0819] Le protocole d'évaluation de coiffage est détaillé ci-après :

[0820] Une mèche de 1 g de cheveux naturels à 90 % blancs est enroulée autour d'une brosse.

[0821] 2 g d'une solution contenant le polymère à 10 % dans de l'isododécane sont pulvérisés sur la mèche. La mèche est pesée avant et après application. Environ 0,5 g de la solution contenant le polymère est effectivement déposé sur la mèche.

[0822] La mèche est mesurée immédiatement après application et 24 heures plus tard, après stockage à température ambiante.

[0823] Une comparaison est réalisée avec une mèche sur laquelle seul de l'isododécane a été pulvérisé.

[0824] 2. Application coloration capillaire

[0825] Le protocole d'évaluation de la coloration capillaire est détaillé ci-après :

[0826] Les évaluations sont conduites selon trois protocoles différents : en 1, 2 ou 3 étape(s), chacune sur des mèches de cheveux naturels à 90 % blancs.

[0827] a) Protocole en 1 étape

[0828] La composition est préparée juste avant application.

[0829] Elle est appliquée sur cheveux secs selon un rapport de bain 0,5 g de formule par gramme de cheveu.

- [0830] La mèche est séchée au sèche-cheveux.
- [0831] Les évaluations de résistance au shampoing sont conduites 24 heures après l'application de la composition.
- [0832] La résistance au(x) shampoing(s) peut alors être évaluée visuellement et/ou en mesurant les données colorimétriques de chacune des mèches avec un spectrophotomètre de type Minolta CM-3610d.
- [0833] *b) Protocole en 2 étapes*
- [0834] Une première composition, dite « base coat », est appliquée sur cheveux secs selon un rapport de bain 0,5 g de composition par gramme de cheveu.
- [0835] La mèche est séchée au sèche-cheveux.
- [0836] 3 heures après l'application du « base coat », une deuxième composition, dite « top coat », est appliquée selon un rapport de bain de 0,5 g de composition par gramme de cheveu.
- [0837] La mèche est de nouveau séchée au sèche-cheveux.
- [0838] Les évaluations de résistance au shampoing sont conduites 24 heures après l'application du « top coat ».
- [0839] La résistance au(x) shampoing(s) peut alors être évaluée visuellement et/ou en mesurant les données colorimétriques de chacune des mèches avec un spectrophotomètre de type Minolta CM-3610d.
- [0840] *c) Protocole en 3 étapes*
- [0841] Une composition comprenant un pigment dans un milieu cosmétique tel que l'eau ou l'isododécane est appliquée sur cheveux secs.
- [0842] La mèche est séchée au sèche-cheveux.
- [0843] Immédiatement après le séchage, une composition, dite « base coat », est appliquée selon un rapport de bain 0,5 g de composition par gramme de cheveu.
- [0844] La mèche est de nouveau séchée au sèche-cheveux.
- [0845] 3 heures après l'application du « base coat », une composition, dite « top coat », est appliquée selon un rapport de bain de 0,5 g de composition par gramme de cheveu.
- [0846] La mèche est une nouvelle fois séchée au sèche-cheveux.
- [0847] Les évaluations de résistance au shampoing sont conduites 24 heures après l'application du « top coat ».
- [0848] La résistance au(x) shampoing(s) peut alors être évaluée visuellement et/ou en mesurant les données colorimétriques de chacune des mèches avec un spectrophotomètre de type Minolta CM-3610d (Illuminant D65).
- [0849] Les mèches de cheveux colorées sont peignées puis humidifiées sous un filet d'eau à 35 °C avant d'être passées entre les doigts 5 fois puis essorées entre deux doigts. Un shampoing standard (Garnier Ultra Doux®) est ensuite appliqué de manière homogène sur les mèches à raison de 0,4 g de shampoing par gramme de mèche en malaxant

doucement les mèches dans leur longueur. 10 passages sont réalisés de la racine à la pointe. Les mèches imprégnées de shampoing sont rincées sous un filet d'eau à 35 °C en passant chaque mèche entre les doigts (15 passages) puis en les essorant entre deux doigts avant le shampoing suivant. Une fois que le nombre de shampoing souhaité est réalisé, les mèches de cheveux sont peignées puis séchées au sèche-cheveux.

[0850] 3. Evaluation colorimétrique

[0851] Ces évaluations ont été réalisées par spectrophotométrie en mesurant les données colorimétriques L^* , a^* et b^* au moyen d'un spectrophotomètre de type Minolta CM-3610d (Illuminant D65).

[0852] Dans le système L^* , a^* , b^* , L^* représente la clarté, a^* représente l'axe de couleur vert / rouge et b^* l'axe de couleur bleu / jaune. Plus la valeur de L est élevée, plus la couleur est claire ou l'intensité de la couleur faible. Inversement, plus la valeur de L est faible, plus la couleur est foncée et intense. Plus la valeur de a^* est élevée, plus la nuance est rouge et plus la valeur de b^* est élevée plus la nuance est jaune.

[0853] A l'aide de ce système il est apprécié d'une part, si la montée de la couleur capillaire, obtenue avec une composition selon l'invention est acceptable, et d'autre part si la coloration capillaire subséquente, c'est-à-dire avant shampoing est affectée par des shampooings successifs. Ainsi, la montée de la couleur, ou capacité des fibres à être colorées, est évaluée par la variation de coloration entre les mèches des fibres kératiniques colorées et des mêmes fibres kératiniques avant coloration.

[0854] La montée de la couleur sur cheveux (ΔE), ou la capacité des fibres à être colorées, est évaluée par la variation de coloration entre les mèches des fibres kératiniques colorées et des mêmes fibres avant coloration selon l'équation suivante :

[0855] [Math.2]

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

[0856] Dans cette équation, L^* , a^* et b^* représentent les valeurs mesurées après coloration des fibres kératiniques et L_0^* , a_0^* et b_0^* représentent les valeurs mesurées avant coloration des fibres kératiniques qui sont des cheveux blanc naturels à au moins 90 % (BN).

[0857] Plus la valeur de de la montée de la couleur ΔE est élevée, plus les fibres ont été colorées et la coloration efficace.

[0858] La rémanence de la couleur, ou la résistance de la couleur des fibres kératiniques vis-à-vis d'agressions extérieures telles que les shampooings, est évaluée par la différence de montée ΔE avant et après agressions ici shampooings successifs, desdites fibres. Plus la variation est faible plus la coloration est rémanente.

[0859] 4. Application peau

[0860] La composition, de type « base coat », contenant un polymère à fonctions acé-

toacétates est réalisée à l'aide d'un Speed Mixer (2 minutes à 3500 tours par minute). Ce « base coat » est appliqué sur un support vitro de type Bioskin (support simulant une peau en élastomère) à l'aide d'un tire film (épaisseur humide 100 µm). Le dépôt est laissé à sécher pendant 24 heures.

- [0861] Une composition, de type « top coat », contenant un composé aminé est ensuite appliquée.
- [0862] Après 24 heures de séchage, les dépôts obtenus sont évalués selon les points 4 à 6 ci-dessous.
- [0863] 5. Résistance à l'huile d'olive ou à l'eau
- [0864] 0,5 mL d'huile d'olive ou d'eau est appliqué sur le dépôt. Après 5 minutes, l'huile d'olive ou l'eau est retirée grâce à 15 passages avec un coton. La détérioration du dépôt résultant de sa mise en contact avec l'huile d'olive ou l'eau est ainsi observée.
- [0865] La résistance est évaluée selon l'échelle suivante :
- +++ : aucune agression du dépôt qui est comme à l'origine,
 - ++ : un peu de transfert mais le dépôt est comme à l'origine,
 - + : le dépôt est un peu altéré et il est constaté un peu de transfert.
- [0866] 6. Test d'adhérence au support
- [0867] Un morceau de ruban adhésif (Scotch® Magic™ 810 de la société 3M ; l = 19 mm, L = 5 cm) est appliqué sur le dépôt. Une masse d'environ 1070 g est appliquée sur le morceau de scotch pendant 30 secondes. Le ruban adhésif est ensuite retiré et appliqué sur une lame porte-objet afin d'observer la quantité de dépôt résiduelle sur le ruban adhésif. L'adhérence du film sur le support est ainsi évaluée.
- [0868] L'adhérence du dépôt sur le support est évaluée selon l'échelle suivante :
- +++ : aucun transfert du dépôt qui est comme à l'origine,
 - ++ : un peu de transfert mais le dépôt est comme à l'origine,
 - + : transfert du dépôt.
- [0869] 7. Test de fragmentation
- [0870] La plaque de Bioskin® sur laquelle se trouve le dépôt est étirée manuellement à 10 reprises.
- [0871] Le degré de fragmentation (ou craquellement) du dépôt est ensuite observé afin de déterminer si celui-ci est cohésif ou non.
- [0872] La fragmentation du film est évaluée selon l'échelle suivante :
- +++ : aucune fragmentation, le dépôt est intact,
 - ++ : une fragmentation est observée mais aucun trou ne se forme dans le dépôt,
 - + : une fragmentation est observée, accompagnée de trous dans le dépôt.
- [0873] **Exemple A : Préparation du copolymère 1 : Copolymère pseudo-bloc à fonction acétoacétate**
- [0874] Dans un réacteur piloté d'1L, 150 mL d'isododécane sont maintenus à 90 °C.

[0875] Un mélange composé de 150 g d'isododécane, de 1,8 g d'amorceur Trigonox T141, de 105 g d'acrylate d'isobornyle et de 105 g de méthacrylate d'isobornyle est coulé en 1 heure puis laissé à régir pendant 1h30 à 90 °C.

[0876] Ensuite, un mélange composé de 60 g d'acrylate d'isobutyle, de 1,2 g d'amorceur Trigonox T141, de 15 g de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle et de 15 g d'acide acrylique est coulé en 30 minutes.

[0877] Le milieu réactionnel est maintenu 3 heures à 90 °C.

[0878] A l'issue de la réaction, 150 g d'isododécane sont introduits. Le lendemain le milieu réactionnel est strippé par 2x300 mL d'isodécane. On obtient un extrait sec de polymère à 54,12 % dans l'isododécane.

[0879] [Tableaux2]

Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Ip
30 600	96 300	3,1

Tableau 2

[0880] **Exemple 1 : Compositions selon l'invention pour application capillaire en 1 étape**

[0881] La composition de l'exemples 1 selon l'invention comprenant le copolymère 1, tel que préparé dans l'exemple A ci-dessus, est préparée à partir des teneurs indiquées dans le tableau ci-après. Les teneurs sont exprimées en pourcentage en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0882] [Tableaux3]

Composés	Ex. 1
Copolymère 1 de l'exemple A	15*
Oxyde de fer rouge (CI : 77491) (SUNPURO RED IRON OXIDE C33-8001 de la société SUN)	6
Isononanoate d'Isononyle	12
(3-Aminopropyl) triéthoxysilane (APTES) (de la société Sigma Aldrich)	5
Isododécane	qsp 100

* pourcentage en matière active

Tableau 3

[0883] Des tests de montée de la couleur et de résistance de la coloration capillaire au shampoing sont réalisés avec la composition de l'exemple 1, selon le protocole en une étape, détaillé aux points 2 et 3 ci-dessus dans la partie « Méthodes et mesures ».

[0884] Le tableau ci-après détaille le nombre de shampoings et rend compte des valeurs colorimétriques mesurées.

[0885]

[Tableaux4]

	L	a	b	ΔE
Mèche non traitée	60,06	1,33	17,26	/
Exemple 1 avant shampooing	34,03	24,56	18,13	34,9
Exemple 1 après 10 shampooings	36,35	24,28	18,42	33

Tableau 4

- [0886] Il apparait d'après le tableau supra que le traitement des fibres kératiniques avec la composition de l'invention de l'exemple 1 permet de colorer lesdites fibres de façon intense et chromatique avec une montée de couleur très significative.
- [0887] En outre la composition selon l'invention testée confère une résistance à la coloration même après 10 shampooings successifs puisqu'il n'a pas été observé ni mesuré de variation significative des paramètres colorimétriques.
- [0888] Il a également été observé visuellement que la coloration chromatique (notamment dans les rouges) est inchangée entre la coloration obtenue juste après application de la composition de l'exemple 1 selon l'invention, et après 10 shampooings successifs. Cette observation est confirmée par une faible variation des valeurs de ΔE .
- [0889] En outre, il a été également observé que les fibres kératiniques apparaissent individualisées après application des compositions de l'exemple 1 selon l'invention, avec un volume respecté et ce même après 10 shampooings. Avantageusement, le touché est en outre très agréable.
- [0890] **Exemples 2 - 4 : Compositions selon l'invention pour application capillaire en 2 étapes**
- [0891] Les compositions des exemples 2 à 4 selon l'invention comprenant le copolymère 1, tel que préparé dans l'exemple A ci-dessus, sont préparées à partir des teneurs indiquées dans le tableau ci-après. Les teneurs sont exprimées en pourcentage en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0892]

[Tableaux5]

Formule	Composés	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4
« Base Coat » C1	Copolymère 1 de l'exemple A	15*	15*	15*
	Oxyde de fer rouge (CI : 77491) (SUNPURO RED IRON OXIDE C33-8001 de la société SUN)	6	6	6
	Isononanoate d'Isononyle	12	12	12
	Isododécane	qsp 100	qsp 100	qsp 100
« Top Coat » CR	(3-Aminopropyl) triéthoxysilane (APTÉS) (de la société Sigma Aldrich)	5*	/	/
	Chitosan végétal ; poly(D-Glucosamine) (Kionutrime CSG® de la société Kytozyme)	/	5*	/
	[4-6 % - (mercaptopropyl) méthylsiloxane] - diméthylsiloxane copolymère (de la société Gelest)	/	/	5*
	Eau	/	qsp 100	/
	Isododécane	qsp 100	/	qsp 100

* pourcentage en matière active

Tableau 5

[0893] Des tests de montée de la couleur et de résistance au shampoing sont réalisés pour les associations « base coat » et « top coat » des compositions des exemples 2 à 4, selon le protocole en 2 étapes, détaillé aux points 2 et 3 ci-dessus dans la partie « Méthodes et mesures ».

[0894] Le tableau ci-après détaille le nombre de shampoing et rend compte des valeurs colorimétriques mesurées.

[0895] [Tableaux6]

	L	a	b	ΔE
<i>Montée de la couleur avant et après 3 shampoings successifs</i>				
Exemple 2 avant shampoing	39,16	23,7	19,36	30,68
Exemple 2 après 3 shampoings	41,89	22,84	19,49	28,24
<i>Montée de la couleur</i>				
Exemple 3	38,82	24,59	20,2	31,64
Exemple 4	31,94	27,7	21,03	38,74

Tableau 6

[0896] Il apparaît d'après le tableau supra que le traitement des fibres kératiniques avec les compositions de l'invention des exemples 2 à 4 permet de colorer lesdites fibres de façon intense et chromatique avec une montée de couleur très significative.

[0897] En outre les compositions selon l'invention testées confèrent une résistance à la coloration même après plusieurs shampoings successifs pour la composition de l'exemple 2 puisqu'il n'a pas été observé ni mesuré de variation significative des pa-

ramètres colorimétriques.

[0898] Il a également été observé visuellement que la coloration chromatique (notamment dans les rouges) est inchangée entre la coloration obtenue juste après application de la composition de l'exemple 2 selon l'invention, et après 3 shampoings successifs. Cette observation est confirmée par une faible variation de la valeur de ΔE .

[0899] En outre, il a été également observé que les fibres kératiniques apparaissent individualisées après application des compositions des exemples 2 à 4 selon l'invention, avec un volume respecté et ce même après plusieurs shampoings. Avantageusement, le touché est en outre très agréable.

[0900] **Exemple 5 : Composition selon l'invention pour application capillaire en 3 étapes**

[0901] La composition de l'exemple 5 selon l'invention comprenant le copolymère 1, tel que préparé dans l'exemple A ci-dessus, est préparée à partir des teneurs indiquées dans le tableau ci-après. Les teneurs sont exprimées en pourcentage en poids, par rapport au poids total de la composition considérée.

[0902] [Tableaux7]

Formule	Composés	Ex. 5
« Base Coat » C1	Copolymère 1 de l'exemple A	15*
	Oxyde de fer rouge (CI : 77491) (SUNPURO RED IRON OXIDE C33-8001 de la société SUN)	6
	Isononanoate d'Isononyle	12
	Isododécane	qsp 100
« Top Coat » C2	Chitosan végétal ; poly(D-Glucosamine) (Kionutrime CSG* de la société Kytzyme)	5*
	Eau	qsp 100
« Pigment » CAC	Oxyde de fer jaune (CI : 77492) (SUNPURO YELLOW IRON OXIDE C33-9001 de la société SUN)	6
	Eau	100

* pourcentage en matière active

Tableau 7

[0903] Un test de montée de la couleur est réalisé pour l'association « base coat », « top coat » et « Pigment » de l'exemple 5 selon l'invention, selon le protocole en 3 étapes, détaillé aux points 2 et 3 ci-dessus dans la partie « Méthodes et mesures ».

[0904]

[Tableaux8]

	L	a	B	ΔE
Exemple 4 avant shampoing	55,84	12,05	40,04	25,53

Tableau 9

[0905] Il apparait d'après le tableau supra que le traitement des fibres kératiniques avec les compositions de l'invention de l'exemple 5 permet de colorer lesdites fibres de façon intense et chromatique avec une montée de couleur très significative.

[0906] En outre, il a été également observé que les fibres kératiniques apparaissent individualisées après application des compositions de l'exemple 5 selon l'invention, avec un volume respecté. Avantagusement, le touché est en outre très agréable.

[0907] **Exemples 6 - 10 : Compositions selon l'invention pour application maquillage**

[0908] Les compositions des exemples 6 à 10 selon l'invention comprenant le copolymère 1, tel que préparé dans l'exemples A, ci-dessus, sont préparées à partir des teneurs indiquées dans le tableau ci-après. Les teneurs sont exprimées en pourcentage en poids, par rapport au poids total de la composition considérée

[0909] [Tableaux9]

Formule	Composés	Ex. 6	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10
« Base Coat » CI	Copolymère 1 de l'exemple A	25*	25*	25*	25*	25*
	Oxyde de fer rouge (CI : 77491) (SUNPURO RED IRON OXIDE C33-8001 de la société SUN)	5	5	/	/	/
	Sel de calcium du rouge lithol B (40 % dans isododécane) (UNIPURE RED LC 3079 OR de la société Sensient)	/	/	5	5	5
	2-Octyl-1-dodécanol	/	/	/	20	/
	Isononanoate d'Isononyle	/	/	/	/	20
	Isododécane	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100
« Top Coat » CR	Poly(diméthylsiloxane), bis(3-aminopropyl) terminated (PDMS-d1NH ₂) (50000 g/mol) (de la société Gelest)	5*	/	/	/	/
	Bis-Cetearyl amodiméthicone (de la société Momentive Performance Materials)	/	5*	5*	5*	5*
	Isododécane	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100

* pourcentage en matière active

Tableau 9

[0910] Pour chacun des exemples 6 à 10 selon l'invention, les évaluations sont conduites

selon les points 4 à 7 de la partie « Méthodes et mesures » ci-dessus. Ces évaluations sont réalisées sur des dépôts successifs des compositions « base coat » (ou C1) puis « top coat » (ou CR) et reportés dans le tableau ci-après.

[0911] [Tableaux10]

Exemples	Résistance à l'eau	Résistance à l'huile	Adhérence au support	Fragmentation
Exemple 6	+++	++	++	+
Exemple 7	+++	+++	++	+
Exemple 8	+++	+++	+++	+
Exemple 9	+++	+++	++	+++
Exemple 10	+++	++	++	+++

Tableau 10

[0912] Résistance à l'eau

[0913] Les dépôts réalisés avec les compositions de type « base coat » puis de type « top coat » des exemples 6 à 10 selon l'invention, présentent avantageusement une très bonne résistance à l'eau.

[0914] Des dépôts résistants aux agressions quotidiennes chimiques sont donc avantageusement obtenues grâce aux compositions selon l'invention.

[0915] Résistance à l'huile

[0916] Les dépôts réalisés avec les compositions de type « base coat » puis de type « top coat » des exemples 6 à 10 selon l'invention, présentent en outre avantageusement une bonne résistance à l'huile, en particulier, les compositions des exemples 6 à 9 présentent une très bonne résistance à l'huile.

[0917] Des dépôts résistants aux agressions quotidiennes chimiques sont donc avantageusement obtenues grâce aux compositions selon l'invention.

[0918] Adhérence au support

[0919] L'application successive de la composition de type « top coat » sur la composition de type « base coat », selon les exemples 6 à 10, permet d'améliorer significativement l'adhérence notamment au support du produit cosmétique final. Les compositions des exemples 6, 7, 9 et 10 présentent une bonne adhérence au support et les compositions de l'exemple 8 présente une très bonne adhérence au support.

[0920] Fragmentation

[0921] L'application successive de la composition de type « top coat » sur la composition de type « base coat », selon les exemples 1 à 3, permet d'améliorer significativement la cohésion du produit cosmétique final. En particulier, les compositions des exemples 9 et 10 présentent une très bonne cohésion.

[0922] **Exemples 11 - 12 : Compositions selon l'invention pour application coiffage**

[0923] La composition des exemples 11 et 12 selon l'invention comprenant le copolymère 1, tel que préparé dans l'exemple A ci-dessus, sont préparées à partir des teneurs

indiquées dans le tableau ci-après. Les teneurs sont exprimées en pourcentage en poids, par rapport au poids total de la composition considérée.

[0924] [Tableaux11]

Composés	Exemple 11	Exemple 12
Copolymère 2 de l'exemple B	10*	10*
(3-Aminopropyl) triéthoxysilane (APTES) (de la société Sigma Aldrich)	/	5
Isododécane	qsp 100	qsp 100

* pourcentage en matière active

Tableau 11

[0925] Pour les exemples 11 et 12 selon l'invention, une évaluation est conduite selon le point 1 de la partie « Méthodes et mesures » ci-dessus. Un test a été réalisé selon le protocole d'application coiffage au point 1 par rapport à des exemples comparatifs ne comprenant aucun traitement des mèches ou consistant à traiter une mèche uniquement avec de l'eau, de l'isododécane ou avec du (3-Aminopropyl) triéthoxysilane (APTES) (de la société Sigma Aldrich) à 5 % en poids dans l'isododécane.

[0926] Les longueurs de mèche mesurées après application et 24 heures après application sont reportées dans le tableau ci-dessous :

[0927] [Tableaux12]

Traitement appliqué aux mèches	Mesure après application (cm)	Mesure 24h après application (cm)
Aucun	20,5	16
Eau (comparatif)	20,5	10
Isododécane (comparatif)	20,5	12
Exemple 11	20,5	6
APTES (comparatif)	20,5	13,5
Exemple 12	20,5	8

Tableau 12

[0928] Les compositions des exemples 11 et 12 permettent une corporisation de la fibre capillaire. Les boucles obtenues après traitement des fibres kératiniques avec ces compositions sont très marquées, avec des hauteurs de boucles, c'est-à-dire des longueurs de mèche après traitement, qui sont réduites de 30 à 70 % alors que les boucles obtenues avec l'eau, l'isododécane et/ou l'APTES sont peu marquées avec un rayon de boucle très faible. Les compositions des exemples 11 et 12 selon l'invention permettent de garder un effet de boucle très marqué même après 24 heures à contrario des mèches traitées avec l'isododécane ou l'APTES. Une rémanence significative de l'effet de

boucle a en outre été observée pour des mèches traitées avec la composition de l'exemple 12, sans noter après 24 heures une différence de hauteur de mèche bouclée.

Revendications

[Revendication 1]

Composition, dite « C1 », notamment cosmétique pour les matières kératiniques, et en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques, de préférence des cheveux, comprenant au moins une phase grasse contenant au moins un copolymère séquencé dit « CP » comprenant :

- au moins une première séquence possédant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 40 °C, et obtenue à partir d'au moins un monomère (A) d'(alkyl)acrylate de formule (I) :

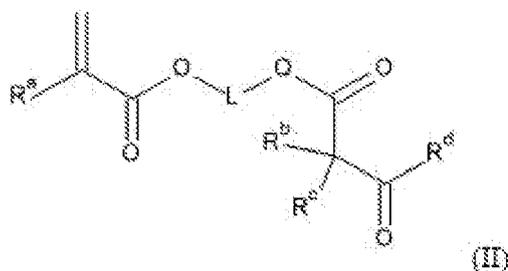


dans laquelle :

- R^1 représente un hydrogène ou un groupe ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^1 représente un groupe méthyle ; et
- R^2 représente un groupe cycloalkyle en C_4 à C_{12} ; et

- au moins une deuxième séquence possédant une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 20 °C, et obtenue à partir d'au moins :

(i) un monomère (B) de formule (II) :

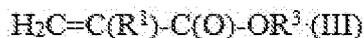


dans laquelle :

- R^a représente un atome d'hydrogène ou un groupe ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe méthyle ;
 - R^b et R^c , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^b et R^c représentent un atome d'hydrogène ;
 - R^d représente un groupe ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R^d représente un groupe méthyle ; et
 - L représente un groupe ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkylène, linéaire ou ramifié, ou cycloalkylène, en particulier L représente un groupe ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkylène, de préférence L représente l'éthylène ;
- et de préférence le monomère (B) est le méthacrylate

d'acétoacétoxyéthyle ;

(ii) un monomère (C) d'(alkyl)acrylate de formule (III) :



dans laquelle :

- R¹ représente un atome d'hydrogène ou un radical (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R¹ représente un groupe méthyle ; et
- R² représente un groupe (C₁-C₄)alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertio-butyle, ou un groupe méthoxyéthyle ; et

(iii) un monomère (D) choisi parmi les monomères à insaturations éthylénique comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique et/ou sulfonique, l'anhydride maléique et ses dérivés, et l'anhydride itaconique et ses dérivés.

[Revendication 2]

Composition selon la revendication précédente, ledit copolymère séquencé comprenant de 60 % à 80 % en poids de la première séquence et de 20 % à 40 % en poids de la deuxième séquence, et de préférence comprenant de 65 % à 75 % en poids de la première séquence et de 25 % à 35 % en poids de la deuxième séquence, par rapport à son poids total.

[Revendication 3]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, la première séquence possédant une température de transition vitreuse (T_g) supérieure ou égale à 60 °C, en particulier variant de 60 °C à 150 °C, plus particulièrement variant de 60 °C à 140 °C, et de préférence variant de 80 °C à 120 °C.

[Revendication 4]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, la première séquence étant obtenue à partir :

a) d'au moins un monomère acrylate (A1) de formule (V) :



dans laquelle R² représente un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂, en particulier R² représente un groupe (iso)bornyle, et

b) d'au moins un monomère (alkyl)acrylate (A2) de formule (VI) :



dans laquelle R¹ représente un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence R¹ représente un groupe méthyle et R² représente un groupe cycloalkyle en C₄ à C₁₂ ;

et de préférence la première séquence est obtenue à partir du méthacrylate d'isobornyle et de l'acrylate d'isobornyle.

- R₁₀ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 10 atomes de carbone ; et
 - n représente un nombre entier compris de 1 à 300 ;
- et de préférence la deuxième séquence comprend en outre au moins un monomère additionnel siliconé choisi parmi les monométhacryloyloxypropyl polydiméthylsiloxanes.

- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ledit copolymère séquencé comprend :
- une première séquence obtenue par la copolymérisation d'acrylate d'isobornyle et de méthacrylate d'isobornyle dans un rapport massique de 1/1, et
 - une deuxième séquence obtenue par la copolymérisation d'acrylate d'isobutyle, de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle et d'acide acrylique dans un rapport massique acrylate d'isobutyle/méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle/acide acrylique 60/15/15, et dans lequel le rapport massique première séquence/deuxième séquence est de 70/30.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant de 1 % à 60 % en poids, de préférence de 2 % à 30 % en poids dudit copolymère séquencé, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant au moins une huile hydrocarbonée, de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées en C₈-C₁₄ et leurs mélanges, et plus préférentiellement comprenant au moins l'isododécane et optionnellement au moins une huile non volatile distincte de ladite huile hydrocarbonée, de préférence choisie parmi les huiles hydrocarbonées non volatiles, plus préférentiellement choisie parmi les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone, les esters de synthèse et leurs mélanges.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, contenant au moins dans l'isododécane un copolymère séquencé comprenant
- une première séquence obtenue par la copolymérisation d'acrylate d'isobornyle et de méthacrylate d'isobornyle dans un rapport massique de 1/1, et
 - une deuxième séquence obtenue par la copolymérisation d'acrylate d'isobutyle, de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle et d'acide acrylique dans un rapport massique acrylate d'isobutyle/ méthacrylate

d'acétoacétoxyéthyle/acide acrylique 60/15/15,
 dans lequel le rapport massique première séquence/deuxième séquence
 est de 70/30,
 de préférence une huile non-volatile distincte de l'isododécane choisie
 parmi le 2-octyl-1-dodécanol et l'isononanoate d'isononyle, et de
 préférence au moins un pigment.

[Revendication 14] Composition dite « C2 » selon l'une quelconque des revendications pré-
 cédentes, comprenant au moins un agent réticulant, dit « R », et éven-
 tuellement au moins un actif cosmétique, dit « AC », choisi parmi a) les
 agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et
 leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de
 préférence de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges.

[Revendication 15] Composition dite « C3 » selon la revendication précédente, comprenant
 au moins un actif cosmétique, dit « AC », choisi parmi a) les agents
 colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs
 mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence
 de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges.

[Revendication 16] Composition selon la revendication 14 ou 15, dans laquelle ledit agent
 réticulant est choisi parmi les composés (poly)aminés, (poly)thiolés et/
 ou (poly)hydroxylés, (poly)carbonylés, (poly)acrylates, et leurs
 mélanges, et de préférence choisi parmi les composés (poly)aminés et
 (poly)thiolés, avec notamment ledit (poly)aminé étant choisi parmi les
 chitosanes, les aminoalcoxysilanes et les polydiméthylsiloxanes
 comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des
 chaînes latérales, et encore plus préférentiellement choisi parmi la
 poly(D-Glucosamine), le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le
 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le
 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le *N* -
 (2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane et les polydiméthyl-
 siloxanes comprenant en bout de chaîne des groupes terminaux ami-
 nopropyl, et encore plus préférentiellement est le 3-aminopropyl trié-
 thoxysilane (APTES) et notamment ledit composé (poly)thiolé, étant
 choisi parmi les polydiorganosiloxanes à fonctions thiols, les amino-
 silicones à fonctions thiols, les alcoxysilanes à fonctions thiols, les po-
 lythiols organiques, les produits naturels modifiés par des groupes
 thiols, les thiols aminés issus de dendrimères ou de polyéthylèneimines
 (PEI) et les thiols siliconés, de préférence le composé (poly)thiolé étant
 choisi parmi les polydiméthylsiloxanes terminés par des groupes mer-

- [Revendication 17] captopropyl et les copolymères diméthicone/mercaptopropyl méthicone. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend dans l'isododécane au moins un copolymère séquencé comprenant
- une première séquence obtenue par la copolymérisation d'acrylate d'isobornyle et de méthacrylate d'isobornyle dans un rapport massique de 1/1, et
 - une deuxième séquence obtenue par la copolymérisation d'acrylate d'isobutyle, de méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle et d'acide acrylique dans un rapport massique acrylate d'isobutyle/ méthacrylate d'acétoacétoxyéthyle/acide acrylique 60/15/15, dans lequel le rapport massique première séquence/deuxième séquence est de 70/30,
- un agent réticulant choisi parmi le 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES) la poly(D-Glucosamine), le copolymère [4-6 % (mercaptopropyl) methylsiloxane] – dimethylsiloxane, le poly(diméthylsiloxane) à terminaisons bis(3-aminopropyl) (PDMS-diNH₂) et la bis-cetearyl amodiméthicone, de préférence une huile non-volatile distincte de l'isododécane choisie parmi le 2-octyl-1-dodécanol et l'isononanoate d'isononyle et de préférence au moins un pigment.
- [Revendication 18] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, se présentant sous la forme :
- soit d'un produit coloré pour les lèvres ;
 - soit d'un produit de soin de la peau, éventuellement coloré, en particulier une crème ou un fluide présentant des propriétés hydratantes et/ou de comblement et/ou à effet tenseur ; ou
 - soit d'un produit capillaire, en particulier d'un produit de coloration capillaire ou encore d'un produit de coiffage notamment dénué de matériau colorant, comme une laque, ou un produit dit de « styling » de type mousse ou gel.
- [Revendication 19] Procédé, notamment cosmétique pour des matières kératiniques, en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques et de préférence des cheveux, consistant à appliquer sur lesdites matières kératiniques une composition C1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, éventuellement au moins un agent réticulant R, en particulier selon la revendication 16, et éven-

tuellement au moins un actif cosmétique AC, choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges.

[Revendication 20]

Procédé, notamment cosmétique pour les matières kératiniques, en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques et de préférence des cheveux, comprenant au moins les étapes consistant à :

(a) mettre en contact tout ou partie de la surface desdites matières kératiniques avec une composition C1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et de préférence dénuée d'agent réticulant ; et
 (b) mettre en contact tout ou partie de ladite surface avec une composition dite « CR » distincte de ladite composition C1 et comprenant au moins un agent réticulant R, en particulier selon la revendication 16 ;
 avec les étapes (a) et (b) pouvant être réalisées, simultanément ou séquentiellement et étant entendu que ledit procédé peut éventuellement mettre en œuvre au moins un actif cosmétique, dit « AC », contenu dans la composition C1 et/ou dans la composition CR et/ou éventuellement dans une composition distincte de C1 et de CR, dite « CAC », ledit AC étant choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges.

[Revendication 21]

Procédé de maquillage de la peau, notamment des lèvres, comprenant une étape d'application sur ladite peau d'au moins une composition C1, C2 ou C3 selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, et d'au moins une matière colorante avec notamment ledit procédé comprenant au moins les deux étapes successives consistant à appliquer séquentiellement sur ladite peau i) au moins une composition C1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et ii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R en particulier selon la revendication 16, étant entendu que ladite composition C1 et/ou ladite composition CR contient au moins une matière colorante ou ledit procédé comprenant au moins les trois étapes successives consistant à appliquer séquentiellement sur la peau i) une composition CAC contenant au moins une matière colorante, ii) une composition C1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et iii) un agent réticulant R

ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R en particulier selon la revendication 16 avec ladite composition C1 et/ou ladite composition CR contenant le cas échéant au moins une matière colorante.

- [Revendication 22] Procédé de soin, en particulier non thérapeutique et cosmétique, de la peau notamment du visage ou des lèvres, comprenant une étape d'application sur ladite peau d'au moins une composition C1, C2 ou C3 selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 et d'au moins un actif cosmétique hydratant; avec notamment ledit procédé comprenant au moins les deux étapes successives consistant à appliquer séquentiellement sur ladite peau : i) une composition C1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et ii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R en particulier selon la revendication 16 ; étant entendu que ladite composition C1 et/ou ladite composition CR contient au moins un actif cosmétique hydratant en particulier le glycérol et éventuellement au moins une matière colorante ou ledit procédé comprenant au moins les trois étapes successives consistant à appliquer séquentiellement sur la peau i) une composition CAC, ii) une composition C1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et iii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R en particulier selon la revendication 14 avec ladite composition CAC et/ou composition C1 et/ou composition CR contenant au moins un actif cosmétique hydratant en particulier le glycérol et éventuellement une matière colorante.
- [Revendication 23] Procédé de coiffage des fibres kératiniques, notamment des fibres kératiniques humaines, en particulier des cheveux, comprenant une étape d'application sur lesdites fibres d'une composition C1, C2 ou C3 selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.
- [Revendication 24] Procédé de coloration des fibres kératiniques, de préférence des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux et les sourcils, comprenant une étape d'application sur lesdites fibres kératiniques d'une composition C1, C2, ou C3 selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, et d'au moins un agent colorant avec notamment ledit procédé comprenant au moins les deux étapes successives consistant à appliquer séquentiellement sur lesdites fibres i) au moins une composition C1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et ii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R en particulier selon la revendication 16, étant entendu que

ladite composition C1 et/ou ladite composition CR contient au moins une matière colorante ou ledit procédé comprenant au moins les trois étapes successives consistant à appliquer séquentiellement i) une composition CAC contenant au moins une matière colorante, ii) une composition C1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et iii) un agent réticulant R ou une composition CR contenant au moins un agent réticulant R en particulier selon la revendication 16 avec ladite composition C1 et/ou ladite composition CR contenant le cas échéant au moins une matière colorante.

[Revendication 25]

Kit, notamment cosmétique, pour les matières kératiniques, en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils, et/ou pour le soin, le coiffage et/ou la coloration des fibres kératiniques et de préférence des cheveux, comprenant :

- un premier compartiment contenant au moins une composition C1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, et de préférence dénuée d'agent réticulant R ;

- un deuxième compartiment distinct dudit premier compartiment et comprenant au moins un agent réticulant R, en particulier selon la revendication 16 ; et

- le cas échéant, un troisième compartiment distinct des premier et deuxième compartiments contenant au moins un actif cosmétique, dit « AC » identique ou différent de celui/ceux éventuellement contenu(s) dans les premier et/ou deuxième compartiments ;

étant entendu que les premier et/ou deuxième compartiments peuvent en outre contenir un ou plusieurs actifs cosmétiques AC identiques ou différent et que ledit actif AC est choisi parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV et d) leurs mélanges.

**RAPPORT DE RECHERCHE
 PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement
national
 établi sur la base des dernières revendications
 déposées avant le commencement de la recherche

 FA 888996
 FR 2014102

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	FR 3 045 377 A1 (OREAL [FR]) 23 juin 2017 (2017-06-23) * page 1, ligne 26 - page 2, ligne 37 * * page 4, ligne 6 * * page 5, lignes 8-18 * * exemples * * revendications *	1-25	A61K8/31 A61Q1/02 A61Q1/06 A61Q19/08 A61Q5/06 A61Q5/10 A61K8/84 A61K8/37 A61K8/89
A	JP 2018 009059 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 18 janvier 2018 (2018-01-18) * exemples 1,3,4; tableau 1 *	1-25	
Y	EP 2 263 647 A1 (OREAL [FR]) 22 décembre 2010 (2010-12-22)	1-20, 23-25	
A	* exemples * * page 41, lignes 29-44 *	21,22	
Y,D	WO 2013/103528 A1 (ISP INVESTMENTS INC [US]; HOOD DAVID K [US] ET AL.) 11 juillet 2013 (2013-07-11) * alinéas [0019], [0020], [0140] * * exemples *	1-25	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q C08F C09J C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 octobre 2021		Behm, Sonja	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2014102 FA 888996**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-10-2021**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3045377	A1	23-06-2017	BR 112018012848 A2	04-12-2018
			CN 108472508 A	31-08-2018
			EP 3393588 A1	31-10-2018
			FR 3045377 A1	23-06-2017
			KR 20180096739 A	29-08-2018
			US 2018369127 A1	27-12-2018
			WO 2017108593 A1	29-06-2017

JP 2018009059	A	18-01-2018	JP 6751611 B2	09-09-2020
			JP 2018009059 A	18-01-2018

EP 2263647	A1	22-12-2010	BR PI1002662 A2	13-03-2012
			CN 101966132 A	09-02-2011
			EP 2263647 A1	22-12-2010
			FR 2946873 A1	24-12-2010
			JP 2011001366 A	06-01-2011
			KR 20100136435 A	28-12-2010

WO 2013103528	A1	11-07-2013	US 2015005465 A1	01-01-2015
			US 2017073447 A1	16-03-2017
			WO 2013103528 A1	11-07-2013
