

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 939 034**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **08 58225**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/89 (2006.01), A 61 Q 1/10**

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 03.12.08.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 04.06.10 Bulletin 10/22.

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 :

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

⑦2 Inventeur(s) : *ARDITTY STEPHANE et JAGER  
LEZER NATHALIE.*

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

⑦4 Mandataire(s) : *L'OREAL.*

⑤4 **PROCEDE DE MAQUILLAGE OU DE SOIN DES CILS OU DES SOURCILS UTILISANT UN COPOLYMERE A  
BASE DE RESINE SILICONE ET DE SILICONE FLUIDE.**

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé de ma-  
quillage ou de soin des cils ou des sourcils comprenant l'ap-  
plication sur les cils ou les sourcils d'au moins une couche  
d'une composition cosmétique anhydre comprenant au  
moins un copolymère à base de résine de silicone et de si-  
licone fluide, au moins une huile siliconée volatile linéaire ou  
cyclique, au moins une polydiméthylsiloxane linéaire non  
volatile de viscosité supérieure à 5 cSt à 25°C, et au moins  
une matière colorante pulvérulente présente en quantité su-  
périeure à 5 %.

**FR 2 939 034 - A1**



La présente invention a pour objet un procédé de revêtement des cils ou des sourcils comprenant l'application sur les cils ou les sourcils d'une composition comprenant au moins un copolymère à base de résine de silicone et de silicone fluide.

5 La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'un mascara.

Par mascara, on entend une composition destinée à être appliquée sur les cils : il peut s'agir d'une composition de maquillage des cils, une base de maquillage des cils, une composition à appliquer sur un mascara, dite encore top-coat, ou bien encore une composition de traitement cosmétique des cils. Le mascara est plus particulièrement  
10 destiné aux cils d'êtres humains, mais également aux faux-cils.

D'une manière générale, les compositions de maquillage des cils sont constituées d'au moins une cire ou d'un mélange de cires dispersé dans une phase liquide aqueuse ou dans une phase solvant organique.

Il est connu en particulier des mascaras anhydres ou à faible teneur en eau et/ou  
15 solvants hydrosolubles, dits « mascaras waterproof », formulés à l'état de dispersion de cires dans des solvants non aqueux et qui présentent une bonne résistance à l'eau.

Toutefois, le film de maquillage obtenu après l'application de ces compositions n'est pas suffisamment résistant à l'eau, lors de baignades ou de douches par exemple, aux  
20 larmes ou à la sueur ou encore au sébum. Le mascara a alors tendance à couler – apparitions d'auréoles sous les yeux - ou à s'effriter dans le temps : des grains se déposent et des traces inesthétiques apparaissent autour des yeux.

Pour améliorer la tenue des mascaras dits waterproof, il a été proposé d'incorporer un polymère filmogène liposoluble ou un polymère sous forme de dispersion de particules  
25 dans une phase solvant organique, en une teneur élevée en polymère filmogène.

Toutefois, la présence de polymère filmogène en une teneur importante se traduit par une texture pâteuse de la composition qui forme, après dépôt sur les fibres  
30 kératiniques, un film granuleux, non homogène et qui manque de glissant à l'application.

La présente invention a donc pour but de proposer une composition de maquillage ou de revêtement des fibres kératiniques, notamment des cils ou des sourcils, ayant de  
bonnes propriétés de tenue à l'eau, ainsi qu'une bonne facilité de démaquillage.

35

D'une manière inattendue, les inventeurs ont découvert que l'utilisation d'un copolymère à base de résine de silicone et de silicone fluide, formulé en présence d'une matière colorante pulvérulente, d'au moins une huile siliconée volatile linéaire ou cyclique et d'au moins une polydiméthylsiloxane linéaire non volatile de viscosité supérieure à 5 cSt à 25°C, permet d'obtenir une composition présentant une bonne tenue à l'eau, ainsi qu'une bonne facilité de démaquillage.

Par « tenue à l'eau », on entend selon la présente demande la tenue à l'eau in vitro évaluée selon le protocole suivant :

10 On applique la composition sur 3 éprouvettes de cheveux caucasiens raides 30 nœuds (60 cils longs de 1 cm) longueur de la frange 2 cm en faisant 3 x 10 passages espacés de 2 minutes avec reprise de produit entre chaque série de 10. Chaque éprouvette est ensuite séchée à température ambiante pendant un temps de séchage d'une heure.

15 Les 3 éprouvettes maquillées sont immergées dans un récipient contenant de l'eau à 20°C pendant un temps donné (1 heure, 24 heures ou 1 semaine). On effectue ensuite 5 allers-retours des 3 éprouvettes sur une chiffonnette carrée type Wypall L40 de chez Kimberly-clark.

On évalue alors la présence de trace déposée par l'éprouvette.

20 On attribue aux traces résultantes un score compris entre 0 et 9 ; 0 étant le score obtenu lorsqu'aucune trace n'est déposée par l'éprouvette, et 9 le score obtenu lorsque des traces très importantes sont déposées.

Par « facilité de démaquillage », on entend selon la présente demande la facilité de démaquillage évaluée in vitro selon le protocole suivant :

25 On applique la composition sur 3 éprouvettes de cheveux caucasiens raides 30 nœuds (60 cils longs de 1 cm) longueur de la frange 2 cm en faisant 3 x 10 passages espacés de 2 minutes avec reprise de produit entre chaque série de 10. Chaque éprouvette est ensuite séchée à température ambiante pendant un temps de séchage d'une heure.

30 On imbibe un coton de démaquillant, en l'occurrence Bifacil de Lancôme, puis on applique le coton sur les cils et on laisse poser quelques secondes (5 secondes par exemple).

35 Enfin, on pince puis on tire les cils avec le coton, et on évalue le nombre de cotons nécessaire pour démaquiller.

La présente invention a donc pour objet un procédé de maquillage ou de soin des cils ou des sourcils comprenant l'application sur les cils ou les sourcils d'au moins une couche d'une composition cosmétique anhydre comprenant au moins un copolymère à base de résine de silicone et de silicone fluide, au moins une huile siliconée volatile  
5 linéaire ou cyclique, au moins une polydiméthylsiloxane linéaire non volatile de viscosité supérieure à 5 cSt à 25°C, et au moins une matière colorante pulvérulente présente en quantité supérieure à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Par ce procédé, on obtient sur les cils ou les sourcils un dépôt ayant une bonne tenue  
10 à l'eau, ainsi qu'une bonne facilité de démaquillage.

La présente invention a également pour objet un ensemble de maquillage ou de soin des cils ou des sourcils comprenant :

- au moins une composition anhydre comprenant au moins un copolymère à base de  
15 résine de silicone et de silicone fluide, au moins une huile siliconée volatile linéaire ou cyclique, au moins une polydiméthylsiloxane linéaire non volatile de viscosité supérieure à 5 cSt à 25°C, et au moins une matière colorante pulvérulente présente en quantité supérieure à 5% en poids par rapport au poids total de la composition,
- et au moins un applicateur de la composition, ledit applicateur comprenant des  
20 moyens permettant de lisser et/ou séparer les cils ou les sourcils, notamment sous forme de dents, de poils ou autres reliefs.

Les compositions conformes à l'invention sont ainsi utilisées pour le maquillage et/ou le soin des fibres kératiniques, en particulier des cils, par exemple comme mascaras.

25 Le procédé de maquillage ou de revêtement des cils ou des sourcils selon l'invention consiste notamment à appliquer une quantité efficace d'une composition telle que décrite ci-dessus, sur les cils ou les sourcils.

Par « composition anhydre », on entend selon la présente invention une composition  
30 contenant moins de 2 % en poids d'eau, voire moins de 0,5 % d'eau, et notamment exempte d'eau, l'eau n'étant pas ajoutée lors de la préparation de la composition mais correspondant à l'eau résiduelle apportée par les ingrédients mélangés.

### **APPLICATEUR**

35

L'applicateur compris dans l'ensemble de maquillage ou de soin selon la présente invention comprend des moyens permettant de lisser et/ou séparer les cils ou les sourcils, notamment sous forme de dents, de poils ou autres reliefs.

5 Le moyen d'application, ou applicateur, peut être utilisé pour appliquer la composition sur les cils ou les sourcils.

L'applicateur peut encore être utilisé pour la finition du maquillage, sur une région des cils ou des sourcils maquillée ou chargée de produit au moyen d'un autre applicateur.

La composition selon l'invention peut être prélevée dans un récipient en immergeant l'élément d'application dans celui-ci.

10 La partie applicatrice peut comporter, éventuellement, un élément de fermeture d'un récipient contenant la composition selon l'invention.

Le procédé d'application de la composition selon l'invention sur les cils ou les sourcils peut également comporter les étapes suivantes :

- former un dépôt de la composition cosmétique sur les cils ou les sourcils,

15 - laisser le dépôt sur les cils ou les sourcils, le dépôt pouvant sécher.

L'élément d'application est agencé pour appliquer un produit sur les cils ou les sourcils, et peut comporter par exemple une brosse ou un peigne.

La brosse peut comporter une âme torsadée et des poils pris entre les spires de l'âme, ou être réalisée autrement encore.

20 Le peigne est par exemple réalisé d'une seule pièce par moulage de matière plastique.

L'élément d'application peut être magnétique.

Dans certains exemples de réalisation, l'élément d'application est monté à l'extrémité d'une tige, laquelle peut être flexible, ce qui peut contribuer à améliorer le confort à  
25 l'application.

L'applicateur peut comporter ou non un réservoir contenant la composition.

Lorsque l'applicateur ne comporte pas de réservoir contenant la composition, la composition est par exemple contenue dans un récipient et l'élément d'application est par exemple chargé en composition en étant introduit au moins partiellement dans ce  
30 récipient. Le récipient peut comporter ou non un organe d'essorage.

Le réservoir peut être fixé de manière amovible ou non sur l'applicateur. Lorsque le réservoir est fixé à demeure sur l'applicateur, pour alimenter celui-ci en produit, la paroi du réservoir sert par exemple à la préhension de l'applicateur.

L'ensemble selon l'invention peut également comporter au moins deux éléments  
35 d'application différents pouvant être sélectivement montés sur l'applicateur.

L'ensemble pourra être mieux compris à la lecture de la description détaillée qui va suivre, d'exemples de mise en œuvre non limitatifs de celle-ci, et à l'examen du dessin annexé, sur lequel :

5 - la figure 1 représente de manière schématique, avec coupe longitudinale partielle, un dispositif de conditionnement et d'application conforme à un exemple de mise en œuvre de l'invention.

La figure 1 à laquelle il est maintenant fait référence illustre un dispositif 1 de conditionnement et d'application conforme à un mode de réalisation de l'invention. Selon ce mode de réalisation, l'ensemble de conditionnement et d'application  
10 comporte un applicateur 2 et un récipient 3 contenant une réserve d'un produit de maquillage P, en l'espèce une composition selon l'invention, par exemple du mascara. Le récipient 3 est conventionnel dans l'exemple illustré et comporte un corps 5 pourvu d'un col 6 fileté extérieurement. Un organe d'essorage 7 est fixé dans le col 6. L'applicateur 2 comporte un élément d'application 10 constitué dans l'exemple  
15 considéré par une brosse à mascara. L'élément d'application 10 est monté à l'extrémité d'une tige 11 dont l'autre extrémité est solidaire d'un boîtier 13 comportant une partie d'extrémité agencée pour se visser sur le col 6 et fermer ainsi de manière étanche le récipient 3.

Sur cette figure, la brosse a été représentée de manière très schématique pour bien  
20 illustrer le fait que l'invention n'est pas limitée à un élément d'application particulier.

La brosse 10 comporte par exemple des poils dont les extrémités sont disposées comme des nappes hélicoïdales.

La tige peut être réalisée avec une section transversale constante ou non.

De préférence, la tige 11 est flexible, l'homme du métier pouvant choisir les  
25 dimensions de la tige en fonction par exemple de la nature de l'élément d'application, du produit et du traitement à effectuer.

Lorsque l'organe d'application est configuré sous forme d'un peigne, ce dernier peut être conforme à ce qui est décrit notamment dans les publications US 2003-0089379-A1, US 6 655 390, US 6 814 084, US 6 675 814, US 6 581 610, US 6 546 937, US  
30 6 539 950, US 6 412 496 ou US 6 343 607, cette liste n'étant pas limitative.

L'invention n'est pas limitée à un élément d'application particulier et ce dernier peut notamment être muni d'un moyen permettant de chauffer le produit et/ou les cils et/ou les sourcils lors de l'application.

Diverses modifications peuvent être apportées aux exemples de réalisation qui  
35 viennent d'être décrits sans que l'on sorte du cadre de la présente invention.

Les éléments d'application pourront être de tous types, notamment à fentes capillaires ou autres encore.

Les éléments d'application pourront être réalisés de diverses manières, notamment par moulage, surinjection, agrafage, torsadage.

5 Les éléments d'application pourront être à usage unique, le cas échéant.

Les éléments d'application pourront être fixés par tous moyens sur la partie applicatrice, notamment par collage, soudage, matricage, encliquetage, vissage, avec des aimants, par friction, par accrochage de type VELCRO®, par serrage entre des mors ou les branches d'une pince.

10 L'élément d'application peut être entraîné en rotation, le cas échéant, par exemple comme décrit dans les brevets US 4 937 326, US 4 922 934 et US 6 565 276.

L'application du produit peut se faire, notamment lorsque l'invention est mise en œuvre pour appliquer un produit sur les cils ou les sourcils, après avoir chauffé le produit, par exemple par passage dans un four à micro-ondes.

15

La composition selon l'invention peut être conditionnée dans un récipient délimitant au moins un compartiment qui comprend ladite composition, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture.

Le récipient peut être associé à l'applicateur.

20 L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959. Avantageusement, l'applicateur est solidaire d'une tige qui, elle-même, est solidaire de l'élément de fermeture.

L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, 25 notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, ou par serrage. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

30 Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène.

Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal ou alliage.

35 Le récipient est de préférence équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et

éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit, par exemple, dans le brevet FR 2 792 618.

**Copolymère à base de résine de silicone et de silicone fluide**

5

Le copolymère siliconé défini selon l'invention est dérivé de la réaction entre une résine de silicone et une silicone fluide.

De tels copolymères sont décrits par exemple dans « Silicone Pressure Sensitive Adhesive », *Sobieski and Tangney*, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive  
10 Technology (D. Satas Ed.), Von Nostrand Reinhold, New York.

Dans le copolymère, la résine de silicone est présente à un taux compris entre 45 et 75% (par rapport à la masse totale de silicone) et la silicone fluide est présente à un taux compris entre 25 et 55%, avec la somme des pourcentages de résine de silicone et de silicone fluide qui est égal à 100. De préférence, la résine de silicone est  
15 présente à un taux compris entre 55 et 65% (par rapport à la masse totale de silicone) et la silicone fluide est présente à un taux compris entre 35 et 45%, avec la somme des pourcentages de résine de silicone et de silicone fluide qui est égal à 100.

De préférence, la résine de silicone selon l'invention est le produit de condensation de groupements  $\text{SiO}_2$  et de groupements  $\text{R}_3(\text{SiO})_{1/2}$  (triorganosilyl) pour lequel chaque  
20 groupement R est indépendamment sélectionné parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle ou vinyl et pour lequel le rapport entre les fonctions  $\text{SiO}_2$  et les fonctions  $\text{R}_3(\text{SiO})_{1/2}$  de la résine de silicone va de 0.6 à 0.9. Des groupements triorganosilyl utilisables pour former la résine de silicone peuvent être des unités triméthylsilyl, triéthylsilyl, méthylméthylpropylsilyl, diméthylvinylsilyl et des mélanges de celles-ci. Le  
25 groupement triméthylsilyl est le préféré dans le cadre de l'invention.

De préférence, la silicone fluide selon l'invention est une diorganopolysiloxane aux fonctions OH terminales ayant une viscosité comprise entre 100 et 100.000 cst à 25°C pour laquelle les substituants du diorganopolysiloxane sont indépendamment choisis  
30 parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle ou vinyl. Les diorganosiloxanes sont de préférence des polymères linéaires. Des exemples de diorganopolysiloxane peuvent être, de manière non limitative, une polydiméthylsiloxane, une éthylméthylpolysiloxane, un copolymère de diméthylsiloxane et de méthylvinylsiloxane, et des mélanges de tels polymères ou copolymères ayant des extrémités OH. Le diorganopolysiloxane préféré est une polydiméthylsiloxane.



Des exemples de synthèse d'un tel copolymère sont par exemple décrits dans le brevet US5162410 ou dans le brevet CA711756.

Les copolymères selon la présente invention peuvent donc être préparés en chauffant le mélange suivant :

- 5 1. de 45% à 75% en masse de résine de silicone étant le produit de condensation des unités  $\text{SiO}_2$  et  $\text{R}_3(\text{SiO})_{1/2}$  pour lequel chaque groupement R est indépendamment sélectionné parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle ou vinyl et pour lequel le rapport entre les fonctions  $\text{SiO}_2$  et les fonctions  $\text{R}_3(\text{SiO})_{1/2}$  de la résine de silicone va de 0.6 à 0.9.
- 10 2. de 25% à 55% en masse de diorganopolysiloxane fluide aux fonctions OH terminales ayant une viscosité comprise entre 100 et 100.000 cst à 25°C pour laquelle les substituants du diorganopolysiloxane sont indépendamment choisis parmi les radicaux méthyle, éthyle, propyle ou vinyl.
- 15 3. de 0.001% à 5% d'un catalyseur adapté, qui est de préférence un composé aminé aliphatique organique choisi de préférence parmi les amines primaires, les amines secondaires, les amines tertiaires, les sels d'acide carboxylique des amines citées ci-dessus et les sels d'ammonium quaternaires.

Le mélange est chauffé à une température comprise entre 80°C et 160°C jusqu'à ce que le caractère adhésif du copolymère siliconé résultant soit obtenu.

- 20 Les copolymères préférés selon l'invention sont commercialisés par Dow Corning sous la référence BIO-PSA<sup>®</sup>, ces BIO-PSA<sup>®</sup> pouvant être sous deux formes, standard ou amine compatible, et étant fournis dans différents solvants avec plusieurs ratio résine de silicone/silicone fluide. On peut notamment citer les grades 7-4400, 7-4500, 7-4600. Le BIO-PSA<sup>®</sup> particulièrement préféré selon l'invention est le grade 7-4400, 25 notamment le grade 7-4408.

- 30 Le copolymère peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur supérieure à 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition. De préférence, le copolymère est présent en une teneur comprise entre 1 et 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1,5 % à 20 % en poids, et préférentiellement allant de 1,5 % à 15 % en poids.

### **Silicone volatile**

Dans le cadre de l'invention, on entend par silicone volatile, une silicone liquide à la température ambiante (25°C) et à la pression atmosphérique présentant une pression de vapeur à 25°C supérieure à 0,1 mmHg et de préférence comprise entre 0,1 et 300 mmHg, encore plus préférentiellement entre 0.1 et 200 mmHg.

5 Comme silicone volatile, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 4 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le  
10 décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltri-siloxane, l'heptaméthyléthyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane et leurs mélanges.

De préférence, la silicone volatile est cyclique et choisie parmi l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane et le  
15 dodécaméthylcyclohexasiloxane.

A titre d'exemple on peut citer la décaméthylcyclopentasiloxane commercialisée sous le nom DC-245 par la société Dow Corning, l'octaméthyltrisiloxane commercialisée sous le nom DC-200 Fluid 1 cst par la société Dow Corning et le  
20 décaméthyltétrasiloxane commercialisée sous le nom DC-200 Fluid 1.5 cst par la société Dow Corning

Cette silicone volatile cyclique présente généralement une viscosité faible, par exemple une viscosité inférieure à 5 cSt à 25°C.

De préférence la silicone volatile est cyclique et est le décaméthylcyclopentasiloxane commercialisé sous le nom DC-245 par la société Dow Corning.

25 La silicone volatile est présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 1 % à 94 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 90 % en poids, et préférentiellement allant de 15 % à 70 % en poids.

30 **Polydiméthylsiloxane (PDMS) linéaire non volatile de viscosité supérieure à 5 cSt**

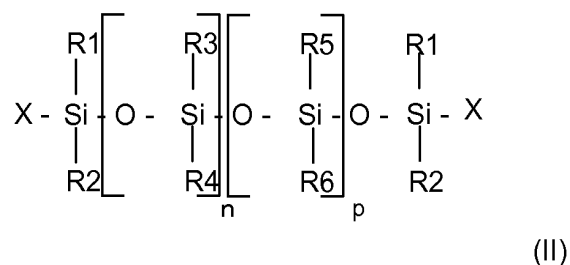
La polydiméthylsiloxane (PDMS) linéaire non volatile de viscosité supérieure à 5 cSt est notamment une gomme de silicone ou une huile de silicone de pression de vapeur inférieure à 0,1 mm Hg à 25°C.

5 La PDMS linéaire non volatile de viscosité supérieure à 5 cst peut être choisie parmi les polydiméthylsiloxanes; les alkyldiméthicones; les polyphénylméthylsiloxanes tels que les phényldiméthicones, les phényltriméthicones, et les vinylméthylméthicones; ainsi que les silicones modifiés par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines.

10 De préférence, la viscosité des PDMS linéaires non volatiles utiles dans la présente invention est supérieure à 5 cst à 25°C. Selon un mode de réalisation particulier, cette viscosité est comprise entre 5 cst et 5.000.000 cst, de préférence entre 100 cst et 4.000.000 et encore plus préférentiellement de 5000 et 4.000.000 cst

15 Le poids moléculaire est généralement compris entre 500 et 800.000 g/mol, de préférence de 5000 à 700.000 g/mol et encore plus préférentiellement de 50.000 à 600.000 g/mol.

Cette PDMS linéaire peut notamment être choisie parmi les silicones de formule (II):



dans laquelle :

20 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone,

R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont, ensemble ou séparément, un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical vinyle ou un radical aryle,

25 X est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydroxyle ou un radical vinyle, un radical amine,

n et p étant des entiers choisis de manière à avoir un composé de viscosité supérieure à 5 cst, de préférence la somme n + p est supérieure à 10.

A titre d'exemple, on peut citer les polydiméthylsiloxanes suivantes :

- o les substituants  $R_1$  à  $R_6$  et X représentent un groupement méthyle, comme celle vendue sous la dénomination Baysilicone TP 3898 par la société Général Electric, et celle vendue sous la dénomination AK 500000 par la société Waker,
- 5 o les substituants  $R_1$  à  $R_6$  et X représentent un groupement méthyle, p et n sont tels que le poids moléculaire est de 120 000 g/mol, comme celle vendue sous la dénomination Dow Corning 200 Fluid 60000 CS par la société Dow Corning.
- o les substituants  $R_1$  à  $R_6$  et X représentent un groupement méthyle, p et n sont tels que le poids moléculaire est de 250 000 g/mol, comme celle vendue sous la dénomination Mirasil DM 500.000 par la société Rhodia et celle vendue sous la  
10 dénomination Dow Corning 200 Fluid 500.000 cst par la société Dow Corning.
- o les substituants  $R_1$  à  $R_6$  représentent un groupement méthyle, le groupement X représente un groupement hydroxy, n et p sont tels que le poids moléculaire du polymère soit de 600 000 g/mol, comme celle vendue sous la dénomination SGM 36 par la société Dow Corning.
- 15 o Les diméthicones du type (polydiméthylsiloxane)(méthylvinylsiloxane) telle que la SE63 commercialisée par GE BAYER Silicones, les copolymères poly(diméthylsiloxane)(diphényl)(méthylvinylsiloxane), et leurs mélanges.

On peut également citer les polydiméthylsiloxanes vendues sous la dénomination Dow Corning 1501 Fluid (viscosité entre 4500 et 8000 cSt, mesurée à 25°C selon la norme  
20 CTM0004) par la société Dow Corning.

De préférence, les PDMS linéaires non volatiles ne sont oxyalkylés.

### **Matière colorante pulvérulente**

25 La composition de l'invention contient au moins 5% en poids d'une matière colorante pulvérulente, comme les pigments et les nacres.

Les pigments peuvent être choisis parmi les pigments organiques, les pigments minéraux.

De préférence, la matière colorante pulvérulente est choisie parmi les pigments  
30 organiques, les pigments minéraux et les nacres.

Au sens de la présente invention, on entend par pigment toute entité organique et / ou minérale dont la solubilité dans l'eau est inférieure à 0,01 % à 20 °C, de préférence

inférieure à 0,0001 %, et présentant une absorption entre 350 et 750 nm, de préférence une absorption avec un maximum.

Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.

5 Le pigment peut être un pigment minéral. Par pigment minéral, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, le dioxyde de titane, traité ou non traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu  
10 outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Par exemple, les pigments minéraux suivants peuvent être utilisés : Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO, ZrO<sub>2</sub> en mélange avec TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnS.

Le pigment non traité en surface, appelé par la suite pigment, peut-être un pigment organique. Par pigment organique, on entend tout pigment qui répond à la définition  
15 de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique. Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.

20 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, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140,  
25 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725, 15510, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200,  
30 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.

Les pigments conformes à l'invention peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments  
35 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. 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.

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

Parmi les colorants, on peut citer le carmin de cochenille. 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).

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

La matière colorante peut aussi être une nacre.

A titre d'exemples de nacres, on peut citer les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica recouvert de titane ou d'oxydes de fer, le mica recouvert de titane et  
20 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. A titre de pigments nacrés, on peut citer les nacres Cellini commercialisée par Engelhard (Mica-TiO<sub>2</sub>-laque), Prestige commercialisée par Eckart (Mica-TiO<sub>2</sub>), Prestige Bronze commercialisée par Eckart (Mica-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Colorona  
25 commercialisée par Merck (Mica-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

En plus des nacres sur un support mica, on peut 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.

Ces matières colorantes pulvérulentes peuvent être présentes en une teneur allant de  
30 5 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 7 et 20% en poids.

### **Huiles additionnelles**

35 La composition peut également comprendre une huile additionnelle. Cette huile peut être volatile ou non volatile.

Comme indiqué ci-dessus, on entend par huile volatile, une huile présentant une pression de vapeur à 25°C supérieure à 0,1 mmHg et de préférence comprise entre 0,1 et 300 mmHg, encore plus préférentiellement entre 0.1 et 200 mmHg.

Par "huile non volatile", on entend comme indiqué ci-dessus une huile ayant de  
5 pression de vapeur inférieure à 0,1 mm Hg à 25°C.

Ces huiles additionnelles peuvent être présentes en quantité comprise entre 0,1 et 70% en poids, de préférence entre 1 et 60% en poids.

10 Les huiles peuvent être hydrocarbonées, fluorées ou non ; d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.

Au sens de la présente invention, on entend par « huile fluorée », une huile comprenant au moins un atome de fluor.

15 On entend par « huile hydrocarbonée », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone.

Les huiles peuvent éventuellement comprendre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre et/ou de phosphore, par exemple, sous la forme de radicaux hydroxyle ou acide.

20

#### Huiles volatiles additionnelles

Les huiles volatiles additionnelles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> (appelées aussi isoparaffines), comme l'isododécane (encore  
25 appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et, par exemple, les huiles vendues sous les noms commerciaux d'ISOPARS® ou de PERMETHYLS®.

L'huile hydrocarbonée volatile peut également être un alcane volatil linéaire choisi parmi les alcanes linéaires volatils comprenant de 7 à 17 atomes de carbone, et en particulier de 9 à 15 atomes de carbone, et plus particulièrement de 11 à 13 atomes  
30 de carbone, notamment d'origine végétale.

A titre d'exemple d'alcane linéaire volatil convenant à l'invention, on peut mentionner les alcanes décrits dans la demande de brevet de la société Cognis WO 2007/068371. Ces alcanes sont obtenus à partir d'alcools gras, eux-mêmes obtenus à partir d'huile de coprah ou de palme.

A titre d'exemple d'alcane linéaire volatil convenant à l'invention, on peut citer le n-nonadécane (C9), le n-décane (C10), le n-undécane (C11), le n-dodécane (C12), le n-tridécane (C13), le n-tétradécane (C14), le n-pentadécane (C15), le n-héxadécane (C16), et leurs mélanges, et en particulier le mélange de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13) commercialisé sous la référence de CETIOL UT par la Société Cognis.

On peut également utiliser des huiles volatiles fluorées, telles que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane, et leurs mélanges.

#### Huiles non volatiles additionnelles

Les huiles non volatiles additionnelles peuvent, notamment, être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ou fluorées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine animale,
- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale, telles que les esters de phytostéaryle, tels que l'oléate de phytostéaryle, l'isostéarate de phytostéaryle et le glutamate de lauroyl/octyldodécyle/phytostéaryle (AJINOMOTO, ELDEW PS203), les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, en particulier, dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variant de C<sub>4</sub> à C<sub>36</sub>, et, notamment, de C<sub>18</sub> à C<sub>36</sub>, ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles peuvent, notamment, être des triglycérides héptanoïques ou octanoïques, l'huile de karité, de luzerne, de pavot, de potimarron, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de bancoulier, de passiflore, le beurre de karité, l'huile d'aloès, l'huile d'amande douce, l'huile d'amande de pêche, l'huile d'arachide, l'huile d'argan, l'huile d'avocat, l'huile de baobab, l'huile de bourrache, l'huile de brocoli, l'huile de calendula, l'huile de caméline, l'huile de carotte, l'huile de carthame, l'huile de chanvre, l'huile de colza, l'huile de coton, l'huile de coprah, l'huile de graine de courge, l'huile de germe de blé, l'huile de jojoba, l'huile de lys, l'huile de macadamia, l'huile de maïs, l'huile de meadowfoam, l'huile de millepertuis, l'huile de monoï, l'huile de noisette, l'huile de noyaux d'abricot, l'huile de noix, l'huile d'olive, l'huile d'onagre, l'huile de palme, l'huile de pépins de cassis, l'huile de pépins de kiwi, l'huile de pépins de raisin, l'huile de pistache, l'huile de potimarron, l'huile de potiron, l'huile de quinoa, l'huile de rosier muscat, l'huile de sésame, l'huile de soja, l'huile de tournesol, l'huile de ricin, et l'huile de watermelon, et leurs mélanges, ou encore des triglycérides



d'acides caprylique/caprique, comme ceux vendus par la société STEARINERIES DUBOIS ou ceux vendus sous les dénominations MIGLYOL 810<sup>®</sup>, 812<sup>®</sup> et 818<sup>®</sup> par la société DYNAMIT NOBEL,

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;

5 - les esters de synthèse, comme les huiles de formule  $R_1COOR_2$ , dans laquelle  $R_1$  représente un reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée, notamment, ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_1 + R_2$  soit  $\geq 10$ . Les esters peuvent être, notamment, choisis parmi les esters d'alcool et d'acide gras, comme par  
10 exemple :

- l'octanoate de cétostéaryle, les esters de l'alcool isopropylique, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le stéarate ou l'isostéarate d'isopropyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le stéarate d'octyle, les esters hydroxylés, comme le lactate d'isostéaryle, l'hydroxystéarate d'octyle, l'adipate de diisopropyle, les heptanoates, et notamment l'heptanoate d'isostéaryle, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, comme le dioctanoate de propylène glycol, l'octanoate de cétyle, l'octanoate de tridécyle, le 4-  
15 diheptanoate et le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le benzoate d'alkyle, le diheptanoate de polyéthylène glycol, le diétyl 2-d'hexanoate de propylèneglycol et leurs mélanges, les benzoates d'alcools en  $C_{12}-C_{15}$ , le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque, comme le néopentanoate d'isodécyle, le  
20 néopentanoate d'isotridécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, le néopentanoate d'octyldocécyle, les esters de l'acide isononanoïque, comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, l'isononanoate d'octyle, les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ;

30 - les esters de polyols et les esters du pentaérythritol, comme le tétrahydroxystéarate/tétraisostéarate de dipentaérythritol,

- les esters de dimères diols et de dimères diacides, tels que les Lusplan DD-DA5<sup>®</sup> et Lusplan DD-DA7<sup>®</sup>, commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL et décrits dans la demande US 2004-175338,

- les copolymères de dimère diol et de dimère diacide et leurs esters, tels que les copolymères dimères dilinoleyl diol/dimères dilinoléiques et leurs esters, comme par exemple le Plandool-G,

5 - les copolymères de polyols et de dimères diacides, et leurs esters, tels que le Hailuscent ISDA,

- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone, comme le 2-octyldodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, et le 2-undécylpentadécanol,

10 - les acides gras supérieurs en  $C_{12}$ - $C_{22}$ , tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique et leurs mélanges, et

- les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate commercialisé sous la dénomination CETIOL CC<sup>®</sup>, par COGNIS,

15 - les huiles de masse molaire élevée ayant, en particulier, une masse molaire allant d'environ 400 à environ 10 000 g/mol, en particulier, d'environ 650 à environ 10 000 g/mol, en particulier, d'environ 750 à environ 7500 g/mol, et plus particulièrement, variant d'environ 1000 à environ 5000 g/mol. Comme huile de masse molaire élevée utilisable dans la présente invention, on peut notamment citer les huiles  
20 choisies parmi :

- les polymères lipophiles,
- les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70,
- les esters hydroxylés,
- 25 • les esters aromatiques,
- les esters d'alcools gras ou d'acides gras ramifiés en  $C_{24}$ - $C_{28}$ ,
- les huiles d'origine végétale,
- et leurs mélanges.

Par exemple, une huile de masse molaire élevée peut être choisie parmi :

30 a) les polymères lipophiles, tels que :

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

- 5

  - les polyisobutylènes, par exemple, hydrogénés, tels que le PANALANE H-300 E commercialisés ou fabriqué par la société AMOCO (MM =1340 g/mol), le VISEAL 20000 commercialisé ou fabriqué par la société SYNTEAL (MM=6000 g/mol), le REWOPAL PIB 1000 commercialisé ou fabriqué par la société WITCO (MM=1000 g/mol),
- 10

  - les polydécènes et les polydécènes hydrogénés, tels que : le PURESYN 10 (MM=723 g/mol), le PURESYN 150 (MM=9200 g/mol) commercialisés ou fabriqués par la société MOBIL CHEMICALS,
- 15

  - les copolymères de la vinylpyrrolidone, tels que : le copolymère vinylpyrrolidone/1-hexadécène, ANTARON V-216 commercialisé ou fabriqué par la société ISP (MM=7300 g/mol), et les copolymères de polyvinylpyrrolidone (PVP), tels que les copolymères d'un alcène en C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>, tel qu'en C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>, et des associations de ceux-ci, peuvent être utilisés. Comme exemples de copolymères de PVP pouvant être utilisés dans l'invention, on peut citer le copolymère de PVP/laurate de vinyle, de PVP/stéarate de vinyle, la PVP butylée, de PVP/hexadécène, de PVP/triacontène ou de PVP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle,
- 20

b) les esters, tels que :

  - les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70, comme le tétrapélargonate de pentaérythrityle (MM=697 g/mol),
  - les esters hydroxylés, tels que le triisostéarate de polyglycérol-2
- 25

  - (MM=965 g/mol),
  - les esters aromatiques, tels que le tridécyl trimellitate (MM=757 g/mol),
  - les esters d'alcools gras ou d'acides gras ramifiés en C<sub>24</sub>-C<sub>28</sub>, tels que ceux décrits dans le brevet US 6,491,927 et les esters du
- 30

  - pentaérythritol, et, notamment, le citrate de triisoarachidyle (MM=1033,76 g/mol), le tétraisononanoate de pentaérythrityle (MM=697 g/mol), le triisostéarate de glycéryle (MM=891 g/mol), le tri décyl-2 tétradécanoate de glycéryle (MM=1143 g/mol), le tétraisostéarate de pentaérythrityle (MM=1202 g/mol), le

tétraisostéarate de polyglycéryle -2 (MM=1232 g/mol) ou encore le tétra décyl-2 tétradécanoate de pentaérythrityle (MM=1538 g/mol),

- les esters et polyesters de dimère diol, tels que les esters de dimère diol et d'acide gras, et les esters de dimère diols et de diacide, tels que les Lusplan DD-DA5<sup>®</sup> et Lusplan DD-DA7<sup>®</sup> commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL et décrits dans la demande US 2004-175338,

ainsi que les mélanges des huiles a) et/ou b).

### 10 **Agent structurant**

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un agent structurant lipophile, qui structure la phase formée par au moins le copolymère à base de résine de silicone et de silicone fluide, l'huile siliconée volatile linéaire ou cyclique, et la polydiméthylsiloxane linéaire non volatile de viscosité supérieure à 5 cSt à 25°C.

Cette agent structurant peut être choisi parmi les cires, les pâteux, les polymères semi-cristallins, les gélifiants lipophiles et leurs mélanges.

L'agent structurant peut représenter de 5 à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 7 à 75 % et de façon encore plus préférée de 10 à 55 % en poids.

La quantité en agent structurant peut être ajustée par l'homme du métier en fonction des propriétés de structuration desdits agents.

### Cire(s)

La cire considérée dans le cadre de la présente invention est d'une manière générale un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 200 °C et notamment jusqu'à 120 °C.

En portant la cire à l'état liquide (fusion), il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange.

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

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

norme ISO 11357-3 ; 1999. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination « MDSC 2920 » par la société TA Instruments.

Le protocole de mesure est le suivant :

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

15

Les cires susceptibles d'être utilisées dans les compositions selon l'invention sont choisies parmi les cires, solides, à température ambiante d'origine animale, végétale, minérale ou de synthèse et leurs mélanges.

- 20 Les cires pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention présentent généralement une dureté allant de 0,01 MPa à 15 MPa, notamment supérieure à 0,05 MPa et en particulier supérieure à 0,1 MPa.

La dureté est déterminée par la mesure de la force en compression mesurée à 20 °C à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA-XT2 par la société RHEO,

25 équipé d'un cylindre en inox d'un diamètre de 2 mm se déplaçant à la vitesse de mesure de 0,1 mm/s, et pénétrant dans la cire à une profondeur de pénétration de 0,3 mm.

Le protocole de mesure est le suivant :

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

Le mobile du texturomètre est déplacé à la vitesse de 0,1 mm/s, puis pénètre dans la cire jusqu'à une profondeur de pénétration de 0,3 mm. Lorsque le mobile a pénétré dans la cire à la profondeur de 0,3 mm, le mobile est maintenu fixe pendant 1 seconde (correspondant au temps de relaxation) puis est retiré à la vitesse de 0,5 mm/s.

- 5 La valeur de la dureté est la force de compression maximale mesurée divisée par la surface du cylindre du texturomètre en contact avec la cire.

A titre illustratif des cires convenant à l'invention, on peut notamment citer les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de  
10 Chine; la cire de son de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire d'Alfa, la cire de berry, la cire de shellac, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires d'orange et de citron, les cires microcristallines, les paraffines et l'ozokérite; les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch et les copolymères cireux ainsi que leurs esters.

- 15 On peut aussi citer des cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C<sub>8</sub>-C<sub>32</sub>. Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de lanoline hydrogénée, et le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination de Hest 2T-  
20 4S<sup>®</sup> par la société HETERENE.

On peut encore citer les cires de silicone, les cires fluorées.

- On peut également utiliser les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique vendues sous les dénominations de Phytowax ricin 16L64<sup>®</sup> et 22L73<sup>®</sup> par la société SOPHIM. De telles cires sont décrites dans la  
25 demande FR-A- 2792190.

Selon un mode de réalisation particulier, les compositions selon l'invention peuvent comprendre au moins une cire dite cire collante c'est-à-dire possédant un collant supérieur ou égal à 0,1 N.s et une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa.

- 30 La cire collante utilisée peut posséder notamment un collant allant de 0,1 N.s à 10 N.s, en, particulier allant de 0,1 N.s à 5 N.s, de préférence allant de 0,2 à 5 N.s et mieux allant de 0,3 à 2 N.s.

- Le collant de la cire est déterminé par la mesure de l'évolution de la force (force de compression) en fonction du temps, à 20 °C selon le protocole indiqué précédemment  
35 pour la dureté.

Pendant le temps de relaxation de 1 s, la force (force de compression) décroît fortement jusqu'à devenir nulle puis, lors du retrait du mobile, la force (force d'étirement) devient négative pour ensuite croître à nouveau vers la valeur 0. Le collant correspond à l'intégrale de la courbe de la force en fonction du temps pour la  
5 partie de la courbe correspondant aux valeurs négatives de la force. La valeur du collant est exprimée en N.s.

La cire collante pouvant être utilisée a généralement une dureté inférieure ou égale à 3,5 MPa, en particulier allant de 0,01 MPa à 3,5 MPa, notamment allant de 0,05 MPa  
10 à 3 MPa.

Comme cire collante, on peut utiliser un (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub> (le groupe alkyle comprenant de 20 à 40 atomes de carbone), seul ou en mélange. Une telle cire est notamment vendue sous les dénominations « Kester Wax K 82 P<sup>®</sup> » et « Kester Wax K 80 P<sup>®</sup> » par la société KOSTER KEUNEN.  
15

Dans la présente invention, on peut également utiliser des cires fournies sous forme de petites particules ayant une dimension exprimée en diamètre « effectif » moyen en volume  $D[4,3]$  de l'ordre de 0,5 à 30 micromètres, en particulier de 1 à 20  
20 micromètres, et plus particulièrement de 5 à 10 micromètres, désignées par la suite par l'expression « micro cires ».

Les tailles de particules peuvent être mesurées par différentes techniques, on peut citer en particulier les techniques de diffusion de la lumière (dynamiques et statiques), les méthodes par compteur Coulter, les mesures par vitesse de sédimentation (reliée  
25 à la taille via la loi de Stokes) et la microscopie. Ces techniques permettent de mesurer un diamètre de particules et pour certaines d'entre elles une distribution granulométrique.

De préférence, les tailles et les distributions de tailles des particules des compositions selon l'invention, sont mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 2000 de chez Malvern. Les données  
30 sont traitées sur la base de la théorie de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., "Light Scattering by Small Particles," Chapitres  
35 9 et 10, Wiley, New York, 1957.

La composition est caractérisée par son diamètre "effectif" moyen en volume  $D[4,3]$ , défini de la manière suivante :

$$D[4,3] = \frac{\sum_i V_i \cdot d_i}{\sum_i V_i}$$

où  $V_i$  représente le volume des particules de diamètre effectif  $d_i$ . Ce paramètre est notamment décrit dans la documentation technique du granulomètre.

Les mesures sont réalisées à 25 °C, sur une dispersion de particules diluée, obtenue à partir de la composition de la manière suivante : 1) dilution d'un facteur 100 avec de l'eau, 2) homogénéisation de la solution, 3) repos de la solution durant 18 heures, 4) récupération du surnageant homogène blanchâtre.

Le diamètre « effectif » est obtenu en prenant un indice de réfraction de 1,33 pour l'eau et un indice de réfraction moyen de 1,42 pour les particules.

Comme micro cires pouvant être utilisées dans les compositions selon l'invention, on peut citer notamment les micro cires de carnauba telles que celle commercialisée sous la dénomination de MicroCare 350<sup>®</sup> par la société MICRO POWDERS, les micro cires de cire synthétique telles que celle commercialisée sous la dénomination de MicroEase 114S<sup>®</sup> par la société MICRO POWDERS, les micro cires constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire de polyéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de Micro Care 300<sup>®</sup> et 310<sup>®</sup> par la société MICRO POWDERS, les micro cires constituées d'un mélange de cire de carnauba et de cire synthétique telles que celle commercialisée sous la dénomination Micro Care 325<sup>®</sup> par la société MICRO POWDERS, les micro cires de polyéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de Micropoly 200<sup>®</sup>, 220<sup>®</sup>, 220L<sup>®</sup> et 250S<sup>®</sup> par la société MICRO POWDERS et les micro cires de polytétrafluoroéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de Microslip 519<sup>®</sup> et 519 L<sup>®</sup> par la société MICRO POWDERS.

La composition selon l'invention peut comprendre une teneur en cires allant de 5 à 70 % en poids par rapport au poids total de la composition, en particulier elle peut en contenir de 7 à 50 %, plus particulièrement de 10 à 45%.

30

### Pâteux

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un composé pâteux.



Par « pâteux » au sens de la présente invention, on entend un composé gras lipophile à changement d'état solide/liquide réversible et comportant à la température de 23 °C une fraction liquide et une fraction solide.

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

La dureté est mesurée selon une méthode de pénétration d'une sonde dans un échantillon de composé et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple le TA-XT2i de chez Stable Micro Systems Ltd) équipé d'un cylindre en inox de 2 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20 °C au centre de 5 échantillons. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon à une pré-vitesse de 1 mm/s puis à une vitesse de mesure de 0,1 mm/s, la profondeur de pénétration étant de 0,3 mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum.

Ce composé pâteux est en outre, à la température de 23 °C, sous la forme d'une fraction liquide et d'une fraction solide. En d'autres termes, la température de fusion commençante du composé pâteux est inférieure à 23 °C. La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 23 °C représente de 23 à 97 % en poids du composé. Cette fraction liquide à 23 °C représente de préférence entre 40 et 85 % en poids du composé.

La fraction liquide en poids du composé pâteux à 23 °C est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à 23 °C sur l'enthalpie de fusion du composé pâteux. L'enthalpie de fusion du composé pâteux est l'enthalpie consommée par le composé pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le composé pâteux est dit à l'état solide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme solide. Le composé pâteux est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide.

L'enthalpie de fusion du composé pâteux est égale à l'aire sous la courbe du thermogramme obtenu à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D. S. C), tel que le calorimètre vendu sous la dénomination MDSC 2920 par la société TA instrument, avec une montée en température de 5 ou 10 °C par minute, selon la norme ISO 11357-3:1999. L'enthalpie de fusion du composé pâteux est la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le composé de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g.

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

La fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32 °C représente de préférence de 40 à 100 % en poids du composé, de préférence de 50 à 100 %, de préférence 80 à 100 %, de préférence encore de 90 à 100 % en poids du composé. Lorsque la fraction liquide du composé pâteux mesurée à 32 °C est égale à 100 %, la température de la fin de la plage de fusion du composé pâteux est inférieure ou égale à 32 °C.

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

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

Le composé pâteux est avantageusement choisi parmi :

- la lanoline et ses dérivés, tels que l'alcool de lanoline, les lanolines oxyéthylénées, la lanoline acétylée, les esters de lanoline tels que le lanolate d'isopropyle, les lanolines oxypropylénées,
- les composés siliconés polymères ou non, comme les polydiméthysiloxanes de masses moléculaires élevées, les polydiméthysiloxanes à chaînes latérales du type alkyle ou alcoxy ayant de 8 à 24 atomes de carbone, notamment les stéaryl diméthicones,
- les composés fluorés polymères ou non,
- les polymères vinyliques, notamment:
  - les homopolymères d'oléfines
  - les copolymères d'oléfines
  - les homopolymères et copolymères de diènes hydrogénés
  - les oligomères linéaires ou ramifiés, homo ou copolymères de (méth)acrylates d'alkyles ayant de préférence un groupement alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>
  - les oligomères homo et copolymères d'esters vinyliques ayant des groupements alkyles en C8-C30
  - les oligomères homo et copolymères de vinyléthers ayant des groupements alkyles en C8-C30,

- les polyéthers liposolubles résultant de la polyéthérification entre un ou plusieurs diols en C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>, de préférence en C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>,

- les éthers de polyol choisis parmi les éthers de pentaérythritol et de polyalkylène glycol, les éthers d'alcool gras et de sucre, et leurs mélanges, l'éther pentaérythritol et de polyéthylène glycol comportant 5 motifs oxyéthylénés (5 OE) (nom CTFA : PEG-5 Pentaerythrityl Ether), l'éther de pentaérythritol et de polypropylène glycol comportant 5 motifs oxypropylénés (5 OP) (nom CTFA : PPG-5 Pentaerythrityl Ether), et leurs mélanges et plus spécialement le mélange PEG-5 Pentaerythrityl Ether, PPG-5 Pentaerythrityl Ether et huile de soja, commercialisé sous la dénomination « Lanolide » par la société Vevy, mélange où les constituants se trouvent dans un rapport en poids 46/46/8 : 46 % de PEG-5 Pentaerythrityl Ether, 46 % de PPG-5 Pentaerythrityl Ether et 8 % d'huile de soja,

- les esters et les polyesters,
- et leurs mélanges.

15

Le composé pâteux est de préférence un polymère, notamment hydrocarboné.

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

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

Parmi les polyéthers liposolubles, on préfère en particulier les copolymères d'éthylène-oxyde et/ou de propylène-oxyde avec des alkylènes-oxydes à longue chaîne en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, de préférence encore tels que le rapport pondéral de l'éthylène-oxyde et/ou de propylène-oxyde avec alkylènes-oxydes dans le copolymère est de 5:95 à 70:30. Dans cette famille, on citera notamment les copolymères tels que les alkylènes-oxydes à longue chaîne sont disposés en blocs ayant un poids moléculaire moyen de 1.000 à 10.000, par exemple un copolymère bloc de polyoxyéthylène/polydodécyle glycol tel que les éthers de dodécanediol (22 mol) et de polyéthylène glycol (45 OE) commercialisés sous la marque ELFACOS ST9 par Akzo Nobel.

30

Parmi les esters, on préfère notamment

- les esters d'un glycérol oligomère, notamment les esters de diglycérol, en particulier les condensats d'acide adipique et de glycérol, pour lesquels une partie des groupes hydroxyles des glycérols ont réagi avec un mélange d'acides gras tels

35

que l'acide stéarique, l'acide caprique, l'acide stéarique et l'acide isostéarique et l'acide 12-hydroxystéarique, à l'image notamment de ceux commercialisé sous la marque Softisan 649 par la société Sasol

- les esters de phytostérol,
- 5 - les esters de pentaérythritol
- les esters formés à partir
  - d'au moins un alcool, l'un au moins des alcools étant un alcool de Guerbet et
  - d'un dimère diacide formé à partir d'au moins un acide gras insaturé,
  - 10 • comme l'ester de dimère d'acides gras de tallol comprenant 36 atomes de carbone et d'un mélange i) d'alcools de Guerbet comprenant 32 atomes de carbone et ii) d'alcool béhénylique; l'ester de dimère d'acide linoléique et d'un mélange de deux alcools de Guerbet, le 2-tétradécyl-octadécanol (32 atomes de carbone) et le 2-hexadécyl-eicosanol (36 atomes de carbone).
- les polyesters non réticulés résultant de la polycondensation entre un acide dicarboxylique ou un polyacide carboxylique linéaire ou ramifié en C<sub>4</sub>-C<sub>50</sub> et un diol ou un polyol en C<sub>2</sub>-C<sub>50</sub>,
- 20 - les polyesters qui résultent de l'estérification, par un acide polycarboxylique d'un ester d'acide hydroxy carboxylique aliphatique comme le Risocast DA-L et le Risocast DA-H commercialisés par la société japonaise KOKYU ALCOHOL KOGYO, qui sont des esters résultant de la réaction d'estérification de l'huile de ricin hydrogénée avec l'acide dilinoléique ou l'acide isostéarique
- 25 - les esters aliphatiques d'ester résultant de l'estérification d'un ester d'acide hydroxycarboxylique aliphatique par un acide carboxylique aliphatique; (Salacos HCIS (V)-L commercialisé par la société Nishing Oil)
- L'acide carboxylique aliphatique comprend de 4 à 30 et de préférence de 8 à 30 atomes de carbone. Il est de préférence choisi parmi l'acide hexanoïque, l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque, l'acide éthyl-2 hexanoïque, l'acide nonanoïque, l'acide décanoïque, l'acide undécanoïque, l'acide dodécanoïque, l'acide tridécanoïque, l'acide tétradécanoïque, l'acide pentadécanoïque, l'acide hexadécanoïque, l'acide héxyldécanoïque, l'acide heptadécanoïque, l'acide octadécanoïque, l'acide isostéarique, l'acide nonadécanoïque, l'acide eicosanoïque, l'acide isoarachidique, l'acide octyldodécanoïque, l'acide henéicosanoïque, l'acide docosanoïque, et leurs mélanges.
- 30
- 35

L'acide carboxylique aliphatique est de préférence ramifié.

L'ester d'acide hydroxy carboxylique aliphatique est avantageusement issu d'un acide carboxylique aliphatique hydroxylé comportant de 2 à 40 atomes de carbone, de préférence de 10 à 34 atomes de carbone et mieux de 12 à 28 atomes de carbone, et de 1 à 20 groupes hydroxyle, de préférence de 1 à 10 groupes hydroxyle et mieux de 1 à 6 groupes hydroxyle. L'ester d'acide hydroxy carboxylique aliphatique est choisi parmi :

- a) les esters partiels ou totaux d'acides monocarboxyliques aliphatiques mono hydroxylés linéaires, saturés ;
- 10 b) les esters partiels ou totaux d'acides monocarboxyliques aliphatiques mono hydroxylés insaturés ;
- c) les esters partiels ou totaux de polyacides carboxyliques aliphatiques mono hydroxylés saturés ;
- d) les esters partiels ou totaux de polyacides carboxyliques aliphatiques poly hydroxylés saturés ;
- 15 e) les esters partiels ou totaux de polyols aliphatiques en C<sub>2</sub> à C<sub>16</sub> ayant réagi avec un mono ou un poly acide carboxylique aliphatique mono ou poly hydroxylé,  
et leurs mélanges.
- 20 Les esters aliphatiques d'ester sont avantageusement choisis parmi :
  - l'ester résultant de la réaction d'estérification de l'huile de ricin hydrogénée avec l'acide isostéarique dans les proportions 1 pour 1 (1/1) ou monoisostéarate d'huile de ricin hydrogénée,
  - l'ester résultant de la réaction d'estérification de l'huile de ricin hydrogénée avec l'acide isostéarique dans les proportions 1 pour 2 (1/2) ou le diisostéarate d'huile de ricin hydrogénée,
  - 25 - l'ester résultant de la réaction d'estérification de l'huile de ricin hydrogénée avec l'acide isostéarique dans les proportions 1 pour 3 (1/3) ou triisostéarate d'huile de ricin hydrogénée,
  - 30 - et leurs mélanges.

Le composé pâteux peut également être d'origine végétale. Dans ce cas, on peut notamment citer l'huile de jojoba isomérisée telle que l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans fabriquée ou commercialisée par la société Desert Whale sous la référence commerciale Iso-Jojoba-50®, la cire d'orange comme, par exemple, celle qui est commercialisée sous la référence Orange Peel Wax par la

société Koster Keunen, le beurre de karité, l'huile d'olive partiellement hydrogénée comme, par exemple, le composé commercialisé sous la référence Beurrolive par la société Soliance, le beurre de cacao, l'huile de mangue comme, par exemple, la Lipex 302 de la société Aarhuskarlshamn.

5

#### Polymères semi-cristallins

On entend par polymère des composés comportant au moins deux motifs, de préférence au moins 3 motifs et plus spécialement au moins 10 motifs de répétition. Par "polymère semi-cristallin", on entend des polymères comportant une partie cristallisable, une chaîne pendante cristallisable ou une séquence cristallisable dans le squelette, et une partie amorphe dans le squelette et présentant une température de changement de phase réversible du premier ordre, en particulier de fusion (transition solide-liquide). Lorsque la partie cristallisable est sous forme d'une séquence cristallisable du squelette polymérique, la partie amorphe du polymère est sous forme de séquence amorphe ; le polymère semi-cristallin est dans ce cas un copolymère séquencé par exemple du type dibloc, tribloc ou multibloc, comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe. Par "séquence", on entend généralement au moins 5 motifs de répétition identiques. La ou les séquences cristallisables sont alors de nature chimique différente de la ou des séquences amorphes.

20

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

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

De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins auxquelles s'applique l'invention présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure ou égale à 1 000. De façon avantageuse, le ou les polymères semi-cristallins de la composition de l'invention ont une masse moléculaire moyenne en nombre  $\bar{M}_n$  allant de 2 000 à 800 000, de préférence de 3 000 à 500 000, mieux de 4 000 à 150 000, notamment inférieure à 100 000, et mieux de 4 000 à 99 000. De préférence, ils présentent une masse moléculaire moyenne en nombre supérieure à 5 600, allant par exemple de 5 700 à 99 000.

35

Par "chaîne ou séquence cristallisable", on entend au sens de l'invention une chaîne

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

Le polymère semi-cristallin peut être choisi parmi les copolymères séquencés comportant au moins une séquence cristallisable et au moins une séquence amorphe,  
 10 les homopolymères et les copolymères portant au moins une chaîne latérale cristallisable par motif de répétition, leurs mélanges.

De tels polymères sont décrits par exemple dans le document EP 1396259.

A. Polymères semi-cristallins à chaînes latérales cristallisables

15 On peut citer en particulier ceux définis dans le document US-A-5,156,911 et WO-A-01/19333. Ce sont des homopolymères ou copolymères comportant de 50 à 100 % en poids de motifs résultant de la polymérisation d'un ou plusieurs monomères porteurs de chaîne latérale hydrophobe cristallisable.

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

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

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

- On peut utiliser les polymères séquencés définis dans le brevet US-A-5,156,911 ;
- Les copolymères séquencés d'oléfine ou de cyclooléfine à chaîne cristallisable comme ceux issus de la polymérisation séquencée de :  
 30 - cyclobutène, cyclohexène, cyclooctène, norbornène (c'est-à-dire bicyclo(2,2,1)heptène-2), 5-méthylnorbornène, 5-éthylnorbornène, 5,6-diméthylnorbornène, 5,5,6-triméthyl norbornène, 5-éthylidène-norbornène, 5-phényl-norbornène, 5-benzylnorbornène, 5-vinyl norbornène, 1,4,5,8-diméthano-1,2,3,4,4a,5,8a-octahydronaphtalène, dicyclopentadiène ou leurs mélanges,

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

5 - et en particulier les copoly(éthylène/norbornène) blocs et les terpolymères (éthylène/propylène/éthylidène-norbornène) blocs. On peut aussi utiliser ceux résultants de la copolymérisation séquencée d'au moins 2  $\alpha$ -oléfines en C<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> et mieux en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> et encore mieux en C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> tels que ceux cités précédemment et en particulier les bipolymères séquencés d'éthylène et d'1-octène.

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

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

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

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

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

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

35  $\gamma$ ) les copolymères séquencés poly(éthylène)-b-copoly(éthylène/propylène) cités dans les articles "Morphology of semi-crystalline block copolymers of ethylene-(ethylene-alt-propylene)" de P. Rangarajan et al., *Macromolécules*, 26, 4640-4645 (1993) et "Polymer aggregates with crystalline cores :

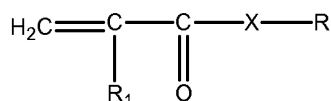


the system poly(ethylene)-poly(ethylene-propylene)" de P. Richter et al.,  
Macromolécules, 30, 1053-1068 (1997).

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

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

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère est choisi parmi les  
copolymères résultant de la polymérisation d'au moins un monomère à chaîne  
10 cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les  
(méth)acrylates de perfluoroalkyle en C<sub>11</sub> à C<sub>15</sub>, les N alkyl (méth)acrylamides en C<sub>14</sub> à  
C<sub>24</sub> avec ou sans atome de fluor, les esters vinyliques à chaînes alkyle ou  
perfluoroalkyle en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les éthers vinyliques à chaînes alkyle ou perfluoroalkyle  
en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les alphaoléfinés en C<sub>14</sub> à C<sub>24</sub>, les para-alkyl styrènes avec un groupe  
15 alkyle comportant de 12 à 24 atomes de carbone, avec au moins un ester ou amide  
d'acide monocarboxylique en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> éventuellement fluoré, qui peut être représenté  
par la formule suivante :



20           dans laquelle R<sub>1</sub> est H ou CH<sub>3</sub>, R représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>  
éventuellement fluoré et X représente O, NH ou NR<sub>2</sub>, où R<sub>2</sub> représente un groupe  
alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> éventuellement fluoré.

Selon un mode plus particulier de réalisation de l'invention, le polymère est issu d'un  
monomère à chaîne cristallisable choisi parmi les (méth)acrylates d'alkyle saturés en  
C<sub>14</sub> à C<sub>22</sub>.

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

30

### Gélifiants lipophiles

Les gélifiants utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être des  
gélifiants lipophiles organiques ou minéraux, polymériques ou moléculaires.

Comme gélifiant lipophile minéral, on peut citer les argiles éventuellement modifiées comme les hectorites modifiées par un chlorure d'ammonium d'acide gras en C<sub>10</sub> à C<sub>22</sub>, comme l'hectorite modifiée par du chlorure de di-stéaryl di-méthyl ammonium telle que, par exemple, celle commercialisée sous la dénomination de Bentone 38V<sup>®</sup> par la  
5 société ELEMENTIS.

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

- des groupements triméthylsiloxyle, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de l'hexaméthylidisilazane. Des silices  
15 ainsi traitées sont dénommées « Silica silylate » selon le CTFA (6<sup>ème</sup> édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références Aerosil R812<sup>®</sup> par la société DEGUSSA, CAB-O-SIL TS-530<sup>®</sup> par la société CABOT,

- des groupements diméthylsilyloxyle ou polydiméthylsiloxane, qui sont notamment obtenus par traitement de silice pyrogénée en présence de  
20 polydiméthylsiloxane ou du diméthylchlorosilane. Des silices ainsi traitées sont dénommées "Silica diméthyl silylate" selon le CTFA (6<sup>ème</sup> édition, 1995). Elles sont par exemple commercialisées sous les références Aerosil R972<sup>®</sup>, et Aerosil R974<sup>®</sup> par la société DEGUSSA, CAB-O-SIL TS-610<sup>®</sup> et CAB-O-SIL TS-720<sup>®</sup> par la société CABOT.

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

Les gélifiants lipophiles organiques polymériques sont par exemple les organopolysiloxanes élastomériques partiellement ou totalement réticulés, de structure  
30 tridimensionnelle, comme ceux commercialisés sous les dénominations de KSG6<sup>®</sup>, KSG16<sup>®</sup> et de KSG18<sup>®</sup> par la société SHIN-ETSU, de Trefil E-505C<sup>®</sup> et Trefil E-506C<sup>®</sup> par la société DOW-CORNING, de Gransil SR-CYC<sup>®</sup>, SR DMF10<sup>®</sup>, SR-DC556<sup>®</sup>, SR 5CYC gel<sup>®</sup>, SR DMF 10 gel<sup>®</sup> et de SR DC 556 gel<sup>®</sup> par la société GRANT INDUSTRIES, de SF 1204<sup>®</sup> et de JK 113<sup>®</sup> par la société GENERAL ELECTRIC ;  
35 l'éthylcellulose comme celle vendue sous la dénomination Ethocel<sup>®</sup> par la société

DOW CHEMICAL ; les polycondensats de type polyamide résultant de la condensation entre ( $\alpha$ ) au moins un acide choisi parmi les acides dicarboxyliques comprenant au moins 32 atomes de carbone tels que les acides gras dimères et ( $\beta$ ) un alkylène diamine et en particulier l'éthylène diamine, dans lequel le polymère polyamide comprend au moins un groupe acide carboxylique terminal estérifié ou amidifié avec au moins un mono alcool ou une mono amine comprenant de 12 à 30 atomes de carbone linéaires et saturés, et en particulier, les copolymères d'éthylène diamine/dilinoléate de stéaryle tel que celui commercialisé sous la dénomination Uniclear 100 VG<sup>®</sup> par la société ARIZONA CHEMICAL ; les polyamides siliconés du type polyorganosiloxane tels que ceux décrits dans les documents US-A-5 874 069, US-A-5,919,441, US-A-6,051,216 et US-A-5,981,680 comme par exemple ceux commercialisés sous la référence Dow Corning 2-8179 Gellant par la société DOW CORNING; les galactommananes comportant de un à six, et en particulier de deux à quatre, groupes hydroxyle par ose, substitués par une chaîne alkyle saturée ou non, comme la gomme de guar alkylée par des chaînes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, et en particulier en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> et leurs mélanges. Les copolymères séquencés de type "dibloc", "tribloc" ou "radial" du type polystyrène/polyisoprène, polystyrène/polybutadiène tels que ceux commercialisés sous la dénomination Luvitol HSB<sup>®</sup> par la société BASF, du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) tels que ceux commercialisés sous la dénomination de Kraton<sup>®</sup> par la société SHELL CHEMICAL CO ou encore du type polystyrène/copoly(éthylène-butylène), les mélanges de copolymères tribloc et radial (en étoile) dans l'isododécane tels que ceux commercialisé par la société PENRECO sous la dénomination Versagel<sup>®</sup> comme par exemple le mélange de copolymère tribloc butylène/éthylène/styrène et de copolymère étoile éthylène/propylène/styrène dans l'isododécane (Versagel M 5960).

Parmi les gélifiants lipophiles pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, on peut encore citer les esters de dextrine et d'acide gras, tels que les palmitates de dextrine, notamment tels que ceux commercialisés sous les dénominations Rheopearl TL<sup>®</sup> ou Rheopearl KL<sup>®</sup> par la société CHIBA FLOUR.

De préférence, la composition comprend au moins un agent structurant choisi parmi les cires. De préférence, la teneur en cires est comprise entre 5 à 70 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 7 et 50 %, préférentiellement entre 10 et 45%.

De préférence, les cires sont choisies parmi les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de son de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire d'Alfa, la cire de berry, la cire de shellac, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les  
5 cires d'orange et de citron, les cires microcristallines, les paraffines et l'ozokérite; les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de lanoline hydrogénée, et le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane), les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique,  
10 l'(hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>, et leurs mélanges.

### **Polymère filmogène**

La composition selon l'invention peut comprendre selon un mode de réalisation  
15 particulier au moins un polymère filmogène.

Le polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur en matières sèches (ou matières actives) allant de 0,1 % à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 20 % en poids, et mieux de 1 % à 15 % en poids.

20 Dans la présente invention, on entend par « polymère filmogène », un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film macroscopiquement continu et adhérent sur les fibres kératiniques, et de préférence un film cohésif, et mieux encore un film dont la cohésion et les propriétés mécaniques sont telles que ledit film peut être isolable et manipulable isolément, par exemple  
25 lorsque ledit film est réalisé par coulage sur une surface antiadhérente comme une surface téflonnée ou siliconnée.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type  
30 polycondensat, les polymères d'origine naturelle, et leurs mélanges.

Par polymère filmogène radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats).

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères,  
35 ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de

monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces monomères acides.

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de  
5 préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des  
10 (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en  $C_1$ - $C_{30}$ , de préférence en  $C_1$ - $C_{20}$ , des (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en  $C_6$ - $C_{10}$ , des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_6$ .

Parmi les (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le  
15 méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

Parmi les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer l'acrylate d'hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle.

20 Parmi les (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle et l'acrylate de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit  
25 perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement alkyle sont substitués par des atomes de fluor.

Comme amides des monomères acides, on peut par exemple citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyl en  $C_2$ - $C_{12}$ . Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le  
30 N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

Les polymères filmogènes vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation de monomères choisis parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs  
35 amides, tels que ceux mentionnés précédemment.

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate

de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle.

Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

Parmi les polycondensats filmogènes, on peut citer les polyuréthanes, les polyesters, les polyesters amides, les polyamides, et les résines époxyesters, les polyurées.

5 Les polyuréthanes peuvent être choisis parmi les polyuréthanes anioniques, cationiques, non-ioniques ou amphotères, les polyuréthanes-acryliques, les polyuréthanes-polyvinylpyrrolidones, les polyester-polyuréthanes, les polyéther-polyuréthanes, les polyurées, les polyurée-polyuréthanes, et leurs mélanges.

10 Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols.

L'acide dicarboxylique peut être aliphatique, alicyclique ou aromatique. On peut citer comme exemple de tels acides : l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide 2,2-diméthylglutarique, l'acide azélaïque, l'acide subérique, l'acide 15 sébacique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide itaconique, l'acide phtalique, l'acide dodécanedioïque, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-norbornane dicarboxylique, l'acide diglycolique, l'acide thiodipropionique, l'acide 2,5-naphtalènedicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique. Ces monomères 20 acide dicarboxylique peuvent être utilisés seuls ou en combinaison d'au moins deux monomères acide dicarboxylique. Parmi ces monomères, on choisit préférentiellement l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique.

Le diol peut être choisi parmi les diols aliphatiques, alicycliques, aromatiques. On utilise de préférence un diol choisi parmi : l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le 25 triéthylène glycol, le 1,3-propanediol, le cyclohexane diméthanol, le 4-butanediol. Comme autres polyols, on peut utiliser le glycérol, le pentaérythritol, le sorbitol, le triméthylol propane.

Les polyesters amides peuvent être obtenus de manière analogue aux polyesters, par polycondensation de diacides avec des diamines ou des amino alcools. Comme 30 diamine, on peut utiliser l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, la méta- ou paraphénylènediamine. Comme aminoalcool, on peut utiliser la monoéthanolamine.

Le polyester peut en outre comprendre au moins un monomère portant au moins un groupement  $-SO_3M$ , avec M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium  $NH_4^+$  ou un ion métallique, comme par exemple un ion  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , 35  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . On peut utiliser notamment un monomère aromatique bifonctionnel comportant un tel groupement  $-SO_3M$ .

Le noyau aromatique du monomère aromatique bifonctionnel portant en outre un groupement  $-SO_3M$  tel que décrit ci-dessus peut être choisi par exemple parmi les noyaux benzène, naphthalène, anthracène, diphenyl, oxydiphenyl, sulfonyldiphenyl, méthylènediphenyl. On peut citer comme exemple de monomère aromatique

5 bifonctionnel portant en outre un groupement  $-SO_3M$  : l'acide sulfoisophtalique, l'acide sulfotéréphtalique, l'acide sulfophtalique, l'acide 4-sulfonaphthalène-2,7-dicarboxylique. On préfère utiliser des copolymères à base d'isophtalate/sulfoisophtalate, et plus particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique.

10 Les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, peuvent être choisis parmi la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les copals, les polymères cellulosiques, et leurs mélanges.

Le polymère filmogène peut être un polymère solubilisé dans la phase huileuse

15 continue (on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble).

A titre d'exemple de polymère liposoluble, on peut citer les copolymères d'ester vinylique (le groupe vinylique étant directement relié à l'atome d'oxygène du groupe ester et l'ester vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester ) et d'au moins un autre

20 monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une  $\alpha$ -oléfine (ayant de 8 à 28 atomes de carbone), un alkylvinyléther (dont le groupe alkyl comporte de 2 à 18 atomes de carbone), ou un ester allylique ou méthallylique (ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester).

25 Ces copolymères peuvent être réticulés à l'aide de réticulants qui peuvent être soit du type vinylique, soit du type allylique ou méthallylique, tels que le tétraallyloxyéthane, le divinylbenzène, l'octanedioate de divinyle, le dodécanedioate de divinyle, et l'octadécanedioate de divinyle.

Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de

30 vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2

35 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate

d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

Comme polymères filmogènes liposolubles, on peut également citer les copolymères liposolubles, et en particulier ceux résultant de copolymérisation d'esters vinyliques ayant de 9 à 22 atomes de carbone ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle, les radicaux alkyles ayant de 10 à 20 atomes de carbone.

De tels copolymères liposolubles peuvent être choisis parmi les copolymères de polystéarate de vinyle, de polystéarate de vinyle réticulé à l'aide de divinylbenzène, de diallyléther ou de phtalate de diallyle, les copolymères de poly(méth)acrylate de stéaryle, de polylaurate de vinyle, de poly(méth)acrylate de lauryle, ces poly(méth)acrylates pouvant être réticulés à l'aide de diméthacrylate de l'éthylène glycol ou de tétraéthylène glycol.

Les copolymères liposolubles définis précédemment sont connus et notamment décrits dans la demande FR-A-2232303 ; ils peuvent avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 2.000 à 500.000 et de préférence de 4.000 à 200.000.

Comme polymères filmogènes liposolubles utilisables dans l'invention, on peut également citer les polyalkylènes et notamment les copolymères d'alcènes en C2-C20, comme le polybutène, les alkylcelluloses avec un radical alkyle linéaire ou ramifié, saturé ou non en C1 à C8 comme l'éthylcellulose et la propylcellulose, les copolymères de la vinylpyrrolidone (VP) et notamment les copolymères de la vinylpyrrolidone et d'alcène en C2 à C40 et mieux en C3 à C20. A titre d'exemple de copolymère de VP utilisable dans l'invention, on peut citer le copolymère de VP/acétate vinyle, VP/méthacrylate d'éthyle, la polyvinylpyrrolidone (PVP) butylée, VP/méthacrylate d'éthyle/acide méthacrylique, VP/eicosène, VP/hexadécène, VP/triacontène, VP/styrène, VP/acide acrylique/méthacrylate de lauryle.

On peut également citer les résines de silicone, généralement solubles ou gonflables dans les huiles de silicone, qui sont des polymères de polyorganosiloxanes réticulés. La nomenclature des résines de silicone est connue sous le nom de "MDTQ", la résine étant décrite en fonction des différentes unités monomériques siloxane qu'elle comprend, chacune des lettres "MDTQ" caractérisant un type d'unité.

A titre d'exemples de résines polymethylsilésiquioxanes commercialement disponibles, on peut citer celles qui sont commercialisés :



par la société Wacker sous la référence Resin MK tels que la Belsil PMS MK :

par la société SHIN-ETSU sous les références KR-220L.

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

On peut aussi citer des copolymères de résines de silicone telles que celles citées ci-dessus avec des polydiméthylsiloxanes, comme les copolymères adhésifs sensibles à la pression commercialisés par la société Dow Corning sous la référence BIO-PSA et décrits dans le document US 5 162 410 ou encore les copolymères siliconés issus de la réaction d'une résine de silicone, telle que celles décrites plus haut, et d'un diorganosiloxane tels que décrits dans le document WO 2004/073626.

Le polymère filmogène peut être également présent dans la composition sous la forme de particules en dispersion dans une phase solvant non aqueuse, connue généralement sous le nom de latex ou pseudolatex. Les techniques de préparation de ces dispersions sont bien connues de l'homme du métier.

Comme exemples de dispersions non aqueuses de polymère filmogène, on peut citer les dispersions acryliques dans l'isododécane comme le Mexomère PAP<sup>®</sup> de la société CHIMEX, les dispersions de particules d'un polymère éthylénique greffé, de préférence acrylique, dans une phase grasse liquide, le polymère éthylénique étant avantageusement dispersé en l'absence de stabilisant additionnel en surface des particules telles que décrites notamment dans le document WO 04/055081.

La composition selon l'invention peut comprendre un agent plastifiant favorisant la formation d'un film avec le polymère filmogène. Un tel agent plastifiant peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée.

#### **Matière colorante additionnelle**

La composition de l'invention peut comprendre, outre au moins 5% d'une matière colorante pulvérulente, une matière colorante additionnelle choisie parmi les colorants liposolubles et les colorants hydrosolubles.

5 Parmi les colorants, on peut citer le carmin de cochenille, ainsi que 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).

10 La matière colorante peut également être un colorant liposoluble.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow 11, le D&C Violet 2, le D&C Orange 5, le jaune quinoléine, le rocou.

15 Ces matières colorantes additionnelles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence entre 5 et 20% en poids.

### **Charges**

20 La composition selon l'invention peut en outre comprendre au moins une charge.

Les charges peuvent être choisies parmi celles bien connues de l'homme du métier et couramment utilisées dans les compositions cosmétiques. Les charges peuvent être minérales ou organiques, lamellaires ou sphériques. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide comme le Nylon<sup>®</sup> commercialisé sous la  
25 dénomination Orgasol<sup>®</sup> par la société Atochem, de poly- $\beta$ -alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène comme le Téflon<sup>®</sup>, la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les micro sphères creuses polymériques expansées telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme celles commercialisées sous la dénomination d'Expancel<sup>®</sup> par la société Nobel Industrie, les poudres  
30 acryliques telles que celles commercialisées sous la dénomination Polytrap<sup>®</sup> par la société Dow Corning, les particules de polyméthacrylate de méthyle et les microbilles de résine de silicone (Tospearls<sup>®</sup> de Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads<sup>®</sup> de MAPRECOS), les microcapsules de  
35 verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, et en particulier de 12 à 18 atomes

de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

On peut également utiliser un composé susceptibles de gonfler à la chaleur et notamment des particules thermoexpansibles telles que les microsphères non expansées de copolymère de chlorure de vinylidène/d'acrylonitrile/méthacrylate de méthyle ou de copolymère d'homopolymère d'acrylonitrile comme par exemple celles commercialisées respectivement sous les références Expancel<sup>®</sup> 820 DU 40 et Expancel<sup>®</sup>007WU par la Société AKZO NOBEL.

Les charges peuvent représenter de 0,1 à 25 %, en particulier de 1 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

### **Fibres**

La composition selon l'invention peut en outre comprendre des fibres qui permettent un effet allongeant.

Par « fibre », il faut comprendre un objet de longueur L et de diamètre D tel que L soit très supérieur à D, D étant le diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la section de la fibre. En particulier, le rapport L/D (ou facteur de forme) est choisi dans la gamme allant de 3,5 à 2500, en particulier de 5 à 500, et plus particulièrement de 5 à 150.

Les fibres utilisables dans la composition de l'invention peuvent être des fibres d'origine synthétique ou naturelle, minérale ou organique. Elles peuvent être courtes ou longues, unitaires ou organisées par exemple tressées, creuses ou pleines. Leur forme peut être quelconque et notamment de section circulaire ou polygonale (carrée, hexagonale ou octogonale) selon l'application spécifique envisagée. En particulier, leurs extrémités sont époinçonnées et/ou polies pour éviter de se blesser.

En particulier, les fibres ont une longueur allant de 1 µm à 10 mm, en particulier de 0,1 mm à 5 mm et plus particulièrement de 0,3 mm à 3,5 mm. Leur section peut être comprise dans un cercle de diamètre allant de 2 nm à 500 µm, en particulier allant de 100 nm à 100 µm et plus particulièrement de 1 µm à 50 µm. Le poids ou titre des fibres est souvent donné en denier ou décitex et représente le poids en gramme pour 9 km de fil. Les fibres selon l'invention peuvent en particulier avoir un titre choisi dans la gamme allant de 0,15 à 30 deniers et notamment de 0,18 à 18 deniers.

Les fibres utilisables dans la composition de l'invention peuvent être choisies parmi les fibres rigides ou non rigides, elles peuvent être d'origine synthétique ou naturelle, minérales ou organiques.

Par ailleurs, les fibres peuvent être traitées ou non en surface, enrobées ou non,

colorées ou non colorées.

A titre de fibres utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les fibres non rigides telles que les fibres de polyamide (Nylon®) ou les fibres rigides telles que les fibres de polyimide-amide comme celles vendues sous les dénominations  
 5 KERMEL®, KERMEL TECH® par la société RHODIA ou de poly-(p-phénylène-téréphtalamide) (ou d'aramide) notamment vendues sous la dénomination Kevlar ® par la société DUPONT DE NEMOURS.

Les fibres peuvent être présentes dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, en  
 10 particulier de 0,1 % à 5 % en poids, et plus particulièrement de 0,3 % à 3 % en poids.

Les compositions conformes à l'invention peuvent également contenir au moins un agent utilisé habituellement en cosmétique, choisi, par exemple, parmi des agents réducteurs, des adoucissants, des agents anti-mousse, des agents hydratants, des  
 15 filtres UV, des colloïdes minéraux, des parfums, des protéines ou des vitamines.

Les additifs ci dessus sont en général présents en quantité comprise pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels additifs de  
 20 manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la formation du gainage conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées.

## EXEMPLES

25

### **EXEMPLE 1 :**

La composition suivante est réalisée :

MP	%wt.
BioPSA : mélange de résine silicate greffée diméthiconol à 40% dans la cyclopentasiloxane (DC 7-4408 de Dow Corning) Nom INCI : cyclopentasiloxane (and) diméthicone	7% (soit 2,8% en matières actives)
Cire alkyl silicone (SF 1642 de Momentive Performance Materials)	30

Cyclopentasiloxane (Dow Corning 245 Fluid)	51,5
Pigment (oxydes de fer noir)	10
Mélange Polydimethylsiloxane alpha-omega dihydroxyle / Cyclopentadimethylsiloxane (14.7/85.3) commercialisé sous le nom DC1501 Fluid par Dow Corning	1,5

Préparation de la composition :

- On disperse le pigment sous agitation dans la cire fondue ;
- 5 - on introduit le mélange à chaud dans l'huile de silicone préalablement épaissie par la gomme ;
- on laisse refroidir sous agitation Rayneri, puis on ajoute le BioPSA.

10 On teste ensuite la tenue sur les cils de la composition de l'exemple 1 par les protocoles décrits ci-avant. On obtient les résultats suivants :

Maquillage sur éprouvette de faux cils sur éprouvette de faux cils 30 passages / séchage 1 heure	dépôt fin qui sèche rapidement et complètement	
tenue à l'eau (5 AR sur papier buvard)	1h	Traces infimes
	24h	Traces infimes
	1 semaine	Traces infimes
démaquillage au Bifacil		facile (2 cotons)

On constate donc que la composition 1 présente une excellente tenue à l'eau, ainsi qu'une bonne facilité de démaquillage.

15

**EXEMPLES 2 à 7 :**

Les compositions suivantes sont réalisées :

	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ex 6	Ex 7
Mélange Polydimethylsiloxane alpha-omega dihydroxyle / Cyclopentadimethylsiloxane (14.7/85.3) commercialisé sous le nom DC1501 Fluid (*)	20g	20g	20g	20g	20g	-

Silicone linéaire DC200 Fluid 500.000 cst (*)	-	-	-	-	-	3g
BioPSA 7-4400 (*)	10g	-	10g	10g	10g	10g
BioPSA 7-4500 (*)	-	10g	-	-	-	-
Oxydes de fer noir	6g	6g	6g	6g	6g	6g
Isododécane	-	-	30g	-	-	-
Silicone linéaire volatile DC200 Fluid 1cst(*)	-	-	-	Qs 100 g	-	-
Ethanol					20g	-
Silicone cyclique volatile DC245 Fluid (*)	Qs 100 g	Qs 100 g	Qs 100 g	-	Qs 100 g	Qs 100

(\*) commercialisé par Dow Corning

## **REVENDEICATIONS**

1. Procédé de maquillage ou de soin des cils ou des sourcils comprenant l'application sur les cils ou les sourcils d'au moins une couche d'une composition cosmétique anhydre comprenant au moins un copolymère à base de résine de silicone et de silicone fluide, au moins une huile siliconée volatile linéaire ou cyclique, au moins une polydiméthylsiloxane linéaire non volatile de viscosité supérieure à 5 cSt à 25°C, et au moins une matière colorante pulvérulente présente en quantité supérieure à 5 %.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère comprend la résine de silicone à un taux compris entre 45 et 75% et la silicone fluide à un taux compris entre 25 et 55%, avec la somme des pourcentages de résine de silicone et de silicone fluide qui est égal à 100.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la résine de silicone est présente à un taux compris entre 55 et 65% et la silicone fluide est présente à un taux compris entre 35 et 45%.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le copolymère est présent en une teneur supérieure à 1 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le copolymère est présent en une teneur comprise entre 1 et 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 1,5 % à 20 % en poids.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la silicone volatile est cyclique.

7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle la silicone cyclique est choisie parmi l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, et leurs mélanges, de préférence la décaméthylcyclopentasiloxane.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la polydiméthylsiloxane linéaire non volatile est choisie parmi les polydiméthylsiloxanes; les alkyldiméthicones; les polyphénylméthylsiloxanes tels que les phényldiméthicones, les phényltriméthicones, et les vinylméthylméthicones; ainsi que les silicones modifiés par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyles, thiols et/ou amines.

9. Composition selon la revendication 8 dans laquelle la polydiméthylsiloxane présente une viscosité comprise entre 100 cst et 4.000.000 cSt à 25°C.

5 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins un agent structurant choisi parmi les cires, les pâteux, les polymères semi-cristallins, les gélifiants lipophiles et leurs mélanges.

10 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent structurant est présent dans la composition en une teneur allant de 5 à 80 % en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 7 à 75 % et de façon encore plus préférée de 10 à 55 % en poids.

15 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins une cire choisie parmi les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeilles, la cire de lanoline, et les cires d'insectes de Chine; la cire de son de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire d'Alfa, la cire de berry, la cire de shellac, la cire du Japon et la cire de sumac; la cire de montan, les cires d'orange et de citron, les cires microcristallines, les paraffines et l'ozokérite; les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher-Tropsch, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de lanoline hydrogénée, et le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane), les cires obtenues par hydrogénation d'huile de ricin estérifiée avec l'alcool cétylique, l'(hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C<sub>20</sub>-C<sub>40</sub>, et leurs mélanges.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la matière colorante pulvérulente est choisie parmi les pigments organiques, les pigments minéraux et les nacres.

14. Ensemble de maquillage ou de soin des cils ou des sourcils comprenant :

30 - au moins une composition anhydre comprenant au moins un copolymère à base de résine de silicone et de silicone fluide, au moins une huile siliconée volatile linéaire ou cyclique, au moins une polydiméthylsiloxane linéaire non volatile de viscosité supérieure à 5 cSt à 25°C, et au moins une matière colorante pulvérulente présente en quantité supérieure à 5 %,

35 - et au moins un applicateur de la composition, ledit applicateur comprenant des moyens permettant de lisser et/ou séparer les cils ou les sourcils, notamment sous forme de dents, de poils ou autres reliefs.



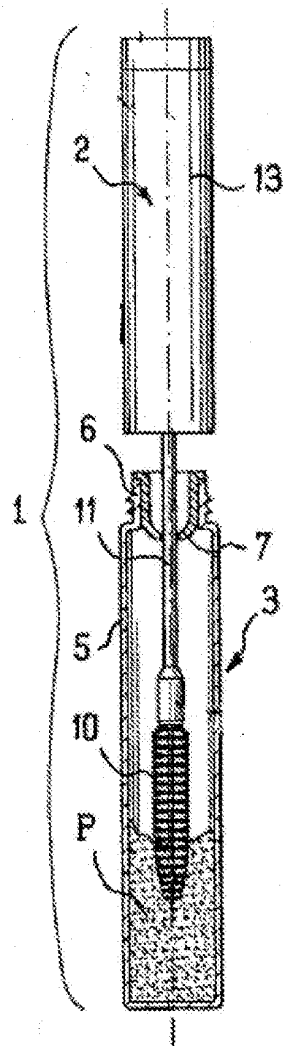


Fig.1



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 721776  
FR 0858225

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	US 2006/110346 A1 (LU SHAOXIANG [US]) 25 mai 2006 (2006-05-25) * alinéa [0012] - alinéa [0019] * * alinéa [0025] * * alinéa [0040] - alinéa [0046] * * alinéa [0068] * * alinéa [0085] - alinéas [0086], [0089]; revendications *	1-14	A61K8/89 A61Q1/10
Y	WO 99/22696 A (COLOR ACCESS INC [US]) 14 mai 1999 (1999-05-14) * page 3, ligne 2 - page 4, ligne 26 * * page 6, ligne 14 - page 7, ligne 7 * * page 8, ligne 1 - page 9, ligne 28 *	1-14	
Y	EP 1 184 028 A (OREAL [FR]) 6 mars 2002 (2002-03-06) * alinéas [0001], [0002], [0012], [0013] * * alinéa [0030] - alinéa [0034]; revendication 37 *	1-14	
X	US 2004/161395 A1 (PATIL ANJALI ABHIMANYU [US] ET AL) 19 août 2004 (2004-08-19)	1-13	A61K A61Q
Y	* alinéa [0008] - alinéa [0012]; revendications 16-19; exemple 2 * * alinéas [0052], [0252], [0209] * * alinéa [0126] - alinéa [0131] * * alinéa [0263] - alinéa [0264] * * alinéa [0214] - alinéa [0222] *	14	
Y	EP 1 847 195 A (OREAL [FR]) 24 octobre 2007 (2007-10-24) * alinéa [0191] - alinéa [0332]; revendications *	14	
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 octobre 2009		Loloïu, Teodora	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 721776  
FR 0858225

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		
E	EP 2 095 810 A (OREAL [FR]) 2 septembre 2009 (2009-09-02) * alinéa [0010] - alinéa [0027]; exemples 3,4 * * alinéa [0062] - alinéa [0070] * * alinéa [0074] - alinéa [0109] * -----	3-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
E	EP 2 016 933 A (OREAL [FR]) 21 janvier 2009 (2009-01-21) * revendications; exemples 10,13-16 * -----	3-9	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 octobre 2009		Loloïu, Teodora	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul                      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un                      autre document de la même catégorie                      A : arrière-plan technologique                      O : divulgation non-écrite                      P : document intercalaire</p>		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention                      E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure                      à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date                      de dépôt ou qu'à une date postérieure.                      D : cité dans la demande                      L : cité pour d'autres raisons                      .....                      &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14) 2

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0858225 FA 721776**

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 09-10-2009

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2006110346	A1	25-05-2006	AUCUN		
-----					
WO 9922696	A	14-05-1999	AT	328578 T	15-06-2006
			AU	1287199 A	24-05-1999
			CA	2276029 A1	14-05-1999
			DE	69834810 T2	16-05-2007
			EP	0975309 A1	02-02-2000
			ES	2264218 T3	16-12-2006
			HK	1025513 A1	01-09-2006
			JP	2001507376 T	05-06-2001
			US	6027738 A	22-02-2000
-----					
EP 1184028	A	06-03-2002	AT	290359 T	15-03-2005
			CN	1346629 A	01-05-2002
			DE	60109243 D1	14-04-2005
			DE	60109243 T2	09-03-2006
			ES	2239657 T3	01-10-2005
			FR	2813185 A1	01-03-2002
			JP	4118540 B2	16-07-2008
			JP	2002145738 A	22-05-2002
			US	2002058054 A1	16-05-2002
-----					
US 2004161395	A1	19-08-2004	WO	2004073626 A2	02-09-2004
-----					
EP 1847195	A	24-10-2007	FR	2900035 A1	26-10-2007
			JP	2007289696 A	08-11-2007
			US	2007256700 A1	08-11-2007
-----					
EP 2095810	A	02-09-2009	CN	101530378 A	16-09-2009
			FR	2927805 A1	28-08-2009
			US	2009214458 A1	27-08-2009
-----					
EP 2016933	A	21-01-2009	BR	PI0803442 A2	22-04-2009
			CA	2636925 A1	13-01-2009
			CN	101366687 A	18-02-2009
			FR	2918562 A1	16-01-2009
			KR	20090007240 A	16-01-2009
			US	2009053159 A1	26-02-2009
			ZA	200806044 A	24-06-2009
-----					