

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 923 381**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 59013**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/02** (2006.01), A 45 D 40/26, A 61 Q 1/10

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 13.11.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 15.05.09 Bulletin 09/20.

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) : RAINEAU OLIVIER.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤4 **PROCEDE DE MAQUILLAGE DES CILS COMPRENANT L'APPLICATION DE 2 COMPOSITIONS.**

⑤7 La présente invention a pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres kératiniques comprenant l'application sur les fibres kératiniques:

- d'une première composition comprenant un milieu cosmétiquement acceptable et

- d'une seconde composition comprenant au moins un composé ou un mélange de composés qui, lorsque la composition est portée à une température supérieure ou égale à 40°C, confère à ladite composition un caractère filant d<sub>max</sub> supérieur ou égal à 5 mm, ladite seconde composition étant, antérieurement, simultanément, ou postérieurement à son application, portée à une température supérieure ou égale à 40°C.

FR 2 923 381 - A1



La présente invention a pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres kératiniques (telles que les cils, les sourcils, les cheveux) comprenant l'application sur les fibres kératiniques d'une première et d'une seconde compositions cosmétiques .

- 5 La présente invention a également pour objet un procédé de démaquillage de films de maquillage formés par l'application desdites compositions.

Les compositions mises en œuvre dans le procédé selon l'invention se présentent en particulier sous la forme d'un produit pour les cils ou mascara.

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

- Pour obtenir un effet allongeant des cils, il est connu de l'art antérieur des compositions de mascara comprenant des fibres. Ces fibres peuvent ajouter un peu de longueur physique aux cils lorsqu'elles sont suffisamment rigides, visibles et qu'elles se trouvent en  
20 bout de cil. Toutefois, le gain en allongement physique obtenu via de tels mascaras reste modéré car il est difficile d'orienter les fibres pour les empiler en bout de cil. De plus, la présence de fibres peut diminuer l'adhérence du mascara sur les cils, allongeant le temps nécessaire au maquillage.

- Une autre voie technique décrite dans le document EP 1430868 est l'utilisation de  
25 mascaras présentant un caractère « filant » à température ambiante, et qui sont aptes à former, lors de l'application sur les fibres kératiniques et après étirement à l'aide d'une brosse, des fils dans le prolongement des cils, sans utilisation d'une source de chaleur.

- Cependant, l'aptitude de ces mascaras à filer à température ambiante ne simplifie pas leur utilisation : notamment, lorsqu'il est prélevé pour être appliqué, le mascara peut  
30 former des fils entre le récipient qui le contient et l'applicateur ou entre les cils et l'applicateur.

- D'autre part, la maîtrise de la longueur des fils formés sur les cils est délicate car les fils ne se cassent pas spontanément. En outre ceux-ci présentent rarement une rigidité suffisante pour rester alignés dans le prolongement du cil et permettre un effet allongeant  
35 durable.

Les inventeurs ont découvert que les propriétés décrites ci-dessus peuvent être obtenues en utilisant une composition présentant un caractère filant particulier sous l'action d'une source de chaleur. Cette composition, après application sur les cils et en combinaison avec une source de chaleur, permet d'obtenir des fils dans le prolongement des cils, de  
5 manière à créer un allongement du cil.

Toutefois, les films formés par ces compositions sont plus difficiles à éliminer que les produits conventionnels.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de revêtement des fibres  
10 kératiniques permettant l'obtention d'un dépôt sur les cils qui présente un bon effet allongeant des cils, notamment sous l'action de la chaleur, et de bonne tenue dans le temps, ledit dépôt étant facilement démaquillable.

Les inventeurs ont découvert que les propriétés décrites ci-dessus peuvent être obtenues en utilisant une première composition comprenant un milieu cosmétiquement acceptable et une seconde composition présentant un caractère filant particulier sous l'action d'une source de chaleur.  
15

De façon plus précise, l'invention a pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres kératiniques comprenant l'application sur les fibres  
20 kératiniques :

- d'une première composition comprenant un milieu cosmétiquement acceptable et
- d'une seconde composition comprenant au moins un composé ou un mélange  
25 de composés qui, lorsque la composition est portée à une température supérieure ou égale à 40°C, confère à ladite composition un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm, ladite seconde composition étant, antérieurement, simultanément, ou postérieurement à son application, portée à une température supérieure ou égale à 40°C.

30

Le caractère filant représente l'aptitude de la composition, une fois soumise à une source de chaleur, à former sur les fibres kératiniques, des fils qui, après étirement à l'aide d'un applicateur, sont suffisamment consistants et conservent leur forme. L'utilisation de la chaleur de manière à porter la composition à une température supérieure ou égale à  
35 40°C permet de maîtriser la longueur des fils formés dans le prolongement des cils.

En particulier, après application de la composition ramollie et étirement des fils, ceux-ci se solidifient à température ambiante dans le prolongement de chaque cil et permettent d'obtenir un effet allongeant remarquable.

- 5 L'application préalablement à la seconde composition, d'une première composition comprenant des particules dures résistantes à la chaleur permet de former un premier film sur les cils qui résiste à la chaleur lorsque la seconde composition est soumise à une source de chaleur. On obtient sur les cils un premier film (film de base) moins cohésif que le deuxième film formé par la seconde composition au dessus du film de base, ce qui  
10 facilite le démaquillage de l'ensemble du dépôt sur les cils.

- La seconde composition peut être notamment utilisée en association avec un instrument chauffant, tel qu'une brosse chauffante, qui peut être appliquée sur les cils avant, pendant ou après que ceux-ci soient revêtus de la composition ou conditionnée dans un dispositif  
15 permettant d'appliquer la composition à chaud.

La seconde composition peut être appliquée sur la totalité ou sur l'extrémité supérieure des fibres kératiniques, en particulier des cils. Selon un mode de réalisation, la seconde composition est appliquée sur l'extrémité supérieure des cils.

- 20 La première composition est de préférence appliquée sur la totalité du cil.

- Les première et seconde compositions comprennent un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu non toxique et susceptible d'être appliqué sur les fibres kératiniques, telles que les cils, les sourcils et les cheveux d'êtres humains, notamment  
25 compatible avec la zone oculaire.

La première composition peut être colorée (c'est à dire comprendre au moins une matière colorante telle que définie plus loin) ou non colorée.

- Selon un mode de réalisation, la seconde composition cosmétique est colorée, de  
30 manière à former des fils colorés au bout des cils.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé selon l'invention consiste à :

- appliquer une composition cosmétique non colorée sur les fibres kératiniques, ladite composition contenant au moins un composé ou un mélange de composés qui, lorsque la composition est portée à une température supérieure ou égale à  
35 40°C, confère à ladite composition un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm,

- porter ladite composition, antérieurement, simultanément, ou postérieurement à son application, à une température supérieure ou égale à 40°C de manière à former des fils incolores au bout des cils,
- puis après refroidissement des fils, à maquiller les fibres kératiniques et les fils incolores figés dans leur prolongement avec une troisième composition comprenant une ou des matières colorantes, de manière à colorer les fils.

En particulier, la seconde composition contenant au moins un composé ou un mélange de composés qui, lorsque la composition est portée à une température supérieure ou égale à 40°C, confère à ladite composition un caractère filant dmax supérieur ou égal à 5 mm, est appliquée sur l'extrémité supérieure des cils.

Il est ainsi possible selon ce mode de réalisation, de maquiller les fils incolores formés sur les cils ou au bout des cils (extension de cils) avec un dépôt d'une troisième composition colorée, puis de démaquiller ledit dépôt de seconde composition seul, sans démaquiller l'ensemble des cils et des extensions, de manière à pouvoir remaquiller ultérieurement les fils formés au bout des cils, par exemple avec une autre composition de couleur différente.

La présente invention a également pour objet un kit de maquillage et/ou de soin des fibres kératiniques, notamment des cils ou des sourcils, comprenant :

- une première composition comprenant un milieu cosmétiquement acceptable,
- une seconde composition de maquillage et/ou de soin des fibres kératiniques, ladite composition comprenant au moins un composé ou un mélange de composés qui, lorsque la composition est portée à une température supérieure ou égale à 40°C, confère à ladite composition un caractère filant dmax supérieur ou égal à 5 mm, et
- un dispositif pour l'application desdites compositions de maquillage et/ou de soin ; et/ou des moyens de chauffage pour porter, antérieurement simultanément ou postérieurement à son application, ladite seconde composition à une température supérieure ou égale à 40°C.

La seconde composition peut être portée à une température supérieure ou égale à 40°C antérieurement, simultanément ou postérieurement à son application sur la première couche de première composition, notamment à l'aide d'un dispositif d'application comprenant des moyens de chauffage, tel qu'une brosse chauffante.

### I) Première composition

Selon un mode de réalisation, la première composition comprend au moins un composé, appelé « premier composé », choisi parmi a) les huiles, b) les composés présentant une température de transition de phase de premier ordre, en particulier de fusion, et/ou une température de transition vitreuse supérieure d'au moins 3°C, de préférence d'au moins 5°C à la température à laquelle est portée la seconde composition de manière à former des fils incolores au bout des cils, et leurs mélanges.

Ainsi cette température peut être par exemple supérieure ou égale à 45°C, mieux supérieure ou égale à 50°C, et encore mieux, supérieure ou égale à 60 °C.

Le ou les premier(s) composé(s) peut être présente en une teneur allant de 0,1 à 70% en poids par rapport au poids total de la première composition, de préférence de 0,5 à 60% en poids et mieux de 1 à 50% en poids.

De préférence, le premier composé est présent en une teneur supérieure ou égale à 10% en poids par rapport au poids total de la première composition, de préférence supérieure ou égale à 15%, mieux à 20% et encore mieux à 25% en poids.

#### a) Huiles

20

Par huile, on entend un corps gras non aqueux liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

L'huile peut être choisie parmi les huiles volatiles et/ou les huiles non volatiles, et leurs mélanges. Elle peut être choisie parmi les huiles hydrocarbonées, les huiles siliconées, les huiles fluorées, ou leurs mélanges, telles que décrites plus loin dans la description.

La ou les huiles peuvent être présentes dans la première composition en une teneur allant de 0,1 % à 70 en poids, de préférence de 1 à 40% et mieux de 5 à 20% en poids par rapport au poids total de la première composition.

30

De préférence l'huile est non volatile.

Selon un mode de réalisation, l'huile est choisie parmi les huiles ester, en particulier parmi les esters des acides monocarboxyliques avec les monoalcools et polyalcools.

Avantageusement, ledit ester répond à la formule (IV) suivante :

35



(IV)

où  $R_1$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence de 7 à 19 atomes de carbone, comprenant éventuellement une ou plusieurs double liaisons éthyléniques, et éventuellement substitué.

5  $R_2$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence de 3 à 30 atomes de carbone et mieux de 3 à 20 atomes de carbone, comprenant éventuellement une ou plusieurs double liaisons éthyléniques, et éventuellement substitué.

Par « éventuellement substitué », on entend que  $R_1$  et ou  $R_2$  peuvent porter un ou plusieurs substituants choisis, par exemple, parmi les groupements comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, tels que amino, amine, alcoxy, hydroxyle.  
10 De préférence, le nombre total d'atomes de carbone de  $R_1 + R_2$  est  $\geq 9$ .

$R_1$  peut représenter le reste d'un acide gras, de préférence supérieur, linéaire ou, de préférence ramifié comprenant de 1 à 40 et mieux de 3 à 19 atomes de carbone et  $R_2$  peut représenter une chaîne hydrocarbonée linéaire ou de préférence ramifiée contenant  
15 de 1 à 40, de préférence de 3 à 30 et mieux de 3 à 20 atomes de carbone. De nouveau, de préférence, le nombre d'atomes de carbone de  $R_1 + R_2 \geq 9$ .

Des exemples des groupes  $R_1$  sont ceux dérivés des acides gras choisis dans le groupe constitué des acides acétique, propionique, butyrique, caproïque, caprylique, pélagonique, caprique, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique, stéarique,  
20 isostéarique, arachidique, béhénique, oléique, linoléique, linoléïque, éléostéarique, arachidonique, érucique, néopentanoïque et de leurs mélanges.

Des exemples d'esters sont, par exemple, l'huile de purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl 2-dodécyle, l'érucate d'octyl 2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, et les  
25 heptanoates, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, par exemple d'alcools gras

En particulier, l'huile est l'octyl dodecyl neopentanoate.

b) Composés présentant une température de transition de phase de premier ordre  
30 supérieure d'au moins 3°C à la température à laquelle est portée la seconde composition.

La température de transition de phase de premier ordre du premier composé peut aller jusqu'à 2000°C.

35

De préférence, le premier composé se présente sous forme de particules solides à 25°C

Les composés présentant une température de transition de premier ordre, en particulier de fusion, ou une température de transition vitreuse supérieure à 40°C peuvent être choisis en particulier parmi les cires, les charges, les oxyde métalliques, les particules métalliques et leurs mélanges.

5

La cire considérée dans le cadre de la présente invention est d'une manière générale un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), déformable ou non, à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 100 °C et notamment jusqu'à 90 °C.

10 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, mieux supérieure ou égale à 50°C, et encore mieux, supérieure ou égale à 60 °C.

15 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 :

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 25 10 °C/minute, puis est refroidi de 100 °C à -20 °C à une vitesse de refroidissement de 10 °C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de -20 °C à 100 °C à une vitesse de chauffe de 5 °C/minute. Pendant la deuxième montée en 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.

30 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, 35 minérale ou de synthèse et leurs mélanges.

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, 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 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.

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.

20

A titre illustratif des cires convenant à l'invention, on peut notamment citer les cires hydrocarbonées comme la cire d'abeille, 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 et les copolymères cireux ainsi que leurs esters, les 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>. comme l'huile de jojoba isomérisée, 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-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 demande FR-A-2792190. On peut également utiliser l'huile de jojoba partiellement hydrogénée

isomérisée trans fabriquée ou commercialisée par la société Desert Whale sous la référence commerciale Iso-Jojoba-50®.

5 On peut utiliser 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.

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.

10 Une telle cire est notamment vendue sous les dénominations « Kester Wax K 82 P® », « Hydroxypolyester K 82 P® » et « Kester Wax K 80 P® » par la société KOSTER KEUNEN,

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 micromètres, et plus particulièrement de 5 à 10 micromètres, désignées par la suite par l'expression « micro cires ».

15 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 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.

20 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® par la société MICRO POWDERS, les micro cires de cire synthétique telles que celle commercialisée sous la dénomination de MicroEase 114S® par la société MICRO POWDERS, les micro cires constituées d'un mélange de cire  
25 de carnauba et de cire de polyéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de Micro Care 300® et 310® 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® par la société MICRO POWDERS, les micro cires de polyéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations  
30 de Micropoly 200®, 220®, 220L® et 250S® par la société MICRO POWDERS et les micro cires de polytétrafluoroéthylène telles que celles commercialisées sous les dénominations de Microslip 519® et 519 L® par la société MICRO POWDERS.

35 De préférence, le premier composé comprend au moins une cire choisie parmi les cires présentant un point de fusion supérieur ou égal à 60°C, de préférence supérieur ou égal à 70°C telles que la cire de carnauba, certaines cires microcristallines, les cires de polyéthylène, la cire de son de riz, la cire de shellac et leurs mélanges.

La cire peut représenter de 0,1 à 50% en poids par rapport au poids total de la première composition, de préférence de 1 à 40% en poids et mieux de 4 à 20% en poids.

- 5 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 dénomination Orgasol<sup>®</sup> par la société Atochem, de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène comme le Téflon<sup>®</sup>, 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 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 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, les 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, et leurs mélanges.

30 Selon un mode de réalisation, le premier composé comprend au moins une charge choisie parmi les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène.

Les charges peuvent représenter de 0,1 à 70 %, en particulier de 1 à 60 %, voire de 5 à 20% en poids par rapport au poids total de la première composition.

35 Les particules métalliques et les oxyde métalliques peuvent être choisis parmi les particules d'aluminium, d'oxyde de fer, d'oxyde de titane, enrobées ou non, de telles particules sont citées plus loin dans les matières colorantes .

De préférence la première composition ne comprend pas de « composé apte à considérer confère à la seconde composition un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm », tel que défini plus loin, ou en comprend en une teneur inférieure ou égale à 1% en poids par rapport au poids de la première composition, de préférence inférieure ou égale à 0,5% en poids et mieux inférieure ou égale à 0,2% en poids

## **II) Seconde composition**

10

### **1) Mesure du caractère filant**

Le caractère filant de la seconde composition est déterminé à l'aide du texturomètre vendu sous la dénomination TA X- T2i par la société RHEO, équipé d'un mobile contrôlé en température, ce mobile étant une cartouche chauffante en inox de référence Firerod DIV-STL (Société Watlow, France), de diamètre 3.17 mm et de longueur 60 mm, d'une puissance maximale de 40W sous une tension de 24V, avec un thermocouple type K loc C.

La cartouche chauffante est alimentée par une source de courant continue 5V / 0.5A LKS 005-5V de Elka-Electronique. Sa température est régulée par un contrôleur PID TC48 de Faucigny instrument (France). Un appendice de fixation a été créé pour fixer le mobile contrôlé en température sur le bras de mesure du texturomètre.

La mesure est faite sur des fils de composition obtenu en imposant un déplacement vertical du mobile jusqu'au contact avec un échantillon de la composition puis, après un temps d'attente au contact, en imposant un déplacement vertical du mobile vers le haut. La composition ayant un caractère filant à chaud, un fil se forme entre le mobile en phase de retrait et l'échantillon de la composition, lequel fil devenant plus consistant sous l'effet du refroidissement à l'air ambiant. La mesure de  $d_{max}$  consiste en une mesure de la longueur des fils ainsi formés après détachement de la surface du mobile.

30

Le protocole est le suivant :

- a) on prépare un échantillon de la composition en remplissant à son maximum une coupelle en inox de 2 mm d'épaisseur et 20 mm de diamètre, l'excès de composition étant arasé en surface,
- b) on contrôle la température du mobile à 40°C,
- c) le mobile descend à une vitesse de 10 mm/s jusqu'au contact de la surface de la composition,

35

- d) le mobile est maintenu fixe pendant 10 s puis est relevé à une vitesse de 10 mm/s.

Pendant la phase de retrait du mobile, un fil est formé entre la composition et le mobile. Au fur et à mesure que le mobile est éloigné de la surface de la composition, le fil formé  
5 refroidit et devient plus consistant. A partir d'une certaine élongation, le fil se détache du mobile

Le caractère filant ou  $d_{max}$  (exprimé en mm) correspond à la longueur du fil obtenu après rupture, mesurée avec une règle graduée.

- La mesure du caractère filant est répétée trois fois pour la même composition, en  
10 différents endroits de la coupelle, et une moyenne de « filant »  $d_{max}$  est calculée pour chaque composition.

- Les étapes b) à d) sont répétées pour la même composition à une température de mobile fixée à l'étape b) respectivement de 50°C, de 60°C, de 70°C, de 80°C, de 90°C, de  
15 100°C, de 110°C, de 120°C, de 130°C et de 140°C.

Parmi les valeurs de filant pouvant être obtenues aux différentes températures, on retient comme valeur de caractère filant  $d_{max}$  la valeur la plus élevée.

- La seconde composition utilisée dans la procédé selon l'invention présente un caractère  
20 filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm, pouvant aller jusqu'à 100 mm, de préférence supérieur ou égal à 7 mm, mieux supérieur ou égal à 10 mm et mieux supérieur ou égal à 15 mm.

- De préférence, la seconde composition est apte à former un fil tel que, si après formation  
25 du fil et mesure du  $d_{max}$  selon le protocole indiqué ci-dessus, on place la coupelle comprenant la composition à la verticale (de manière à ce que le fil soit en position horizontale, c'est-à-dire soumis à la gravité) au moins 30 secondes, le fil conserve une longueur minimale de 5 mm (mesurable manuellement à la règle graduée).

- 30 La seconde composition présentant un tel caractère filant selon l'invention permet l'obtention, lors de l'application sur les fibres kératiniques, d'un fil de composition dans le prolongement du cil. Ce fil conserve sa forme, reste rigide et ne se rétracte pas, ce qui permet l'obtention d'un effet d'allongement du cil.

- 35 La seconde composition mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est chauffée à une température supérieure ou égale à 40°C, de préférence supérieure ou égale à 45°C, mieux supérieure ou égale à 50°C, et encore mieux, supérieure ou égale à 60 °C.

La température peut aller jusqu'à 150°C, de préférence jusqu'à 120°C, mieux jusqu'à 100°C, encore mieux jusqu'à 95°C.

- De préférence, la seconde composition est portée à la température à laquelle elle présente le caractère filant d max, mesuré comme indiqué précédemment (c'est-à-dire à la température à laquelle le caractère filant est le plus élevé).

2) Composé apte à conférer à la seconde composition un caractère filant dmax supérieur ou égal à 5 mm

- 10 La composition comprend avantageusement au moins un composé conférant à ladite composition un caractère filant dmax supérieur ou égal à 5 mm ou un mélange de composés tel que ledit mélange confère à ladite composition un caractère filant dmax supérieur ou égal à 5 mm, lorsque celle-ci est chauffée à une température supérieure ou égale à 40°C .

15

Ce composé peut être hydrocarboné ou siliconé et présente avantageusement un comportement thermoplastique.

- 20 Ce composé est de préférence solide à température ambiante. Avantageusement, il présente un caractère filant dmax supérieur ou égal à 5 mm lorsqu'il est porté à une température supérieure ou égale à 40°C, c'est-à-dire qu'il est apte à produire des fils tels que décrits plus haut, à une température supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 40 à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 45°C, par exemple allant de 45 à 120°C, mieux supérieure ou égale à 50°C, par exemple allant de 50 à 100°C et encore
- 25 mieux, supérieure ou égale à 60 °C

Ce composé est de préférence un polymère et peut être avantageusement choisi parmi :

- 30 A/ Les polymères et copolymères comprenant au moins un monomère alcène, en particulier les copolymères à base d'éthylène,

De tels composés peuvent être choisis parmi :

- les copolymères d'alcène et d'acétate de vinyle, en particulier les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle

- 35 On utilise en particulier en particulier les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle comprenant de préférence plus de 25% en poids d'acétate de vinyle par

rapport au poids total du polymère, par exemple de 25 à 50% en poids, mieux de 25 à 35% en poids par exemple de l'ordre de 28% en poids d'acétate de vinyle.

5 Comme exemple de copolymères éthylène/acétate de vinyle, on citer ceux qui sont commercialisés sous la dénomination ELVAX par la société Du Pont de Nemours et en particulier les composés Elvax 40W, Elvax 140W, Elvax 200W, Elvax 205W, Elvax 210W et Elvax 310.

On peut également citer les produits commercialisés sous la dénomination EVATANE par la société Arkema tels que l'Evatane 28-800. On peut encore citer le MELTHENE – H Grade H-6410M proposé par la société Tosoh Polymer.

- 10 - les copolymères d'éthylène et d'octène tels que par exemple les produits commercialisés sous la référence « AFFINITY » par la société Dow Plastics comme par exemple l'AFFINITY GA 1900 GA 1950 .

15 Ces polymères et copolymères peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec au moins un composé choisi parmi les résines dites tackifiantes telles que décrites dans le Handbook of Pressure Sensitive Adhesive, edited by Donatas Satas, 3rd ed., 1989, p. 609-619, les cires telles que décrites plus loin, et leurs associations. Les résines tackifiantes peuvent être notamment choisies parmi la colophane (correspondant au  
20 terme anglo-saxon « rosin »), les dérivés de colophane, les résines hydrocarbonées et leurs mélanges. On peut citer en particulier les résines hydrocarbonées indéniques telles que les résines issues de la polymérisation en proportion majoritaire de monomère indène et en proportion minoritaire de monomères choisis parmi le styrène, le méthylindène, le méthylstyrène et leurs mélanges. Ces résines peuvent  
25 éventuellement être hydrogénées. Elles peuvent présenter un poids moléculaire allant de 290 à 1150. Comme exemples de résines indéniques, on peut citer en particulier les copolymères indène/méthylstyrène/styrène hydrogéné commercialisées sous la dénomination « REGALITE » par la société Eastman Chemical, en particulier REGALITE R 1100, REGALITE R 1090, REGALITE R-7100, REGALITE R1010  
30 HYDROCARBON RESIN, REGALITE R1125 HYDROCARBON RESIN.

Comme mélange à base de copolymère éthylène/acétate de vinyle, on peut citer par exemple les produits commercialisés sous la dénomination Coolbind par la société National Starch.

35

Ces polymères peuvent se présenter sous forme pure ou être véhiculés dans une phase aqueuse ou une phase solvant organique.

B/ Les homopolymères polyacétates de vinyle, présentant de préférence un poids moléculaire inférieur à 20000 comme par exemple le RAVIFLEX BL1S de la société Vinavil.

5

#### C/ Les résines siliconées

Ces résines sont des polymères d'organosiloxanes réticulés.

La nomenclature des résines de silicone est connue sous le « nom » "MDTQ", la résine étant décrite en fonction des différentes unités monomériques sil'xane qu'elle comprend, chacune des « ettr »s "MDTQ" caractérisant u' type d'unité.

10

La lettre M repr'sente l'unité monofonctionnelle de formule  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ , l'atome de silicium étant relié à un seul'atome d'oxygène dans le polymère comprenant cette unité.

15

La lettre D signifie une unité difonctionnelle  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  dans la'uelle l'atome de silicium est relié à deux 'tomes d'oxygène

La lettre T représente une unité trifonctionnelle de formule  $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ .

20

Dans les motifs M, D, T définis précédemment, au moins un des groupes méthyles peut être substitués par un groupe R différent du groupe méthyl' tel qu'un radical hydrocarboné (notamment alkyle) ayant de 2 à 10 atomes de carbone ou un groupe phényl ou bien encore un groupe hydroxyle.

Enfin, la lettre Q signifie une unité tetrafonctionnelle  $\text{SiO}_{4/2}$  dans la'uelle l'atome de silicium est lié à quatre 'tomes d'hy@ux mêmes liés au reste du polymère.

25

On peut cite en particulier les résines T, notamment les résines de silicone T fonctionnalisées telles que les polyphenylsiloxanes, en particulier fonctionnalisées par des groupes silanols (Si-OH), comme celle commercialisées sous la référé@ Dow Corning (R) Z-1806.

#### D/ les polymères éthyléniques séquencés filmogènes

30

Ces polymères comprennent de préférence au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

35

Avantageusement, les première et deuxième séquences et du polymère séquencé 'ont incomp'tibles l'une avec l'autre.

De tels polymères sont décrits par exemple dans les documents EP 1411069 ou WO04/028488 ou WO 04/0« 8493.

Pa » polymère "séquencé", on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences distinctes, par exemple au moins 3 séquences distinctes.

5 Les première et deuxième séquences du polymère se distinguent l'une de l'autre par leur degré de déformabilité. Ainsi, la première séquence peut être rigide et la deuxième séquence peut être souple.

Les températures de transition vitreuse des séquences souple et rigide peuvent être des Tg théoriques déterminées à partir des Tg théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 3<sup>ed</sup> ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

$$1/T_g = \sum_i (\omega_i / T_{g_i}),$$

15  $\omega_i$  étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et T<sub>g</sub><sub>i</sub> étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i.

Sauf indication contraire, les Tg indiquées pour les première et deuxième séquences dans la présente demande sont des Tg théoriques.

20 La séquence rigide peut avoir une Tg supérieure à 20 °C,

La séquence souple peut avoir une Tg inférieure ou égale à 20 °C.

Selon un mode de réalisation, le copolymère comprend une première séquence rigide et une deuxième séquence souple.

De préférence, la proportion de la séquence rigide va de 20 à 90 % en poids du copolymère, mieux de 30 à 90 % et encore mieux de 50 à 90 %.

25 De préférence, la proportion de la séquence souple va de 5 à 75 % en poids du copolymère, de préférence de 10 à 50 % et mieux de 15 à 45 %.

#### Séquence rigide

30 Dans le cadre de la présente invention, la ou les séquences rigides sont plus particulièrement formées à partir de monomères suivants :

- les méthacrylates de formule  $CH_2 = C(CH_3)-COOR_1$

dans laquelle R<sub>1</sub> représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou R<sub>1</sub>

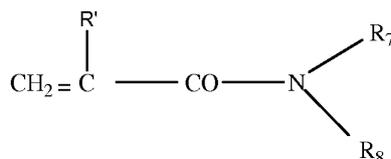
35 représente un groupe cycloalkyle C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> tel qu'un groupe isobornyle,

- les acrylates de formule  $CH_2 = CH-COOR_2$

dans laquelle  $R_2$  représente un groupe tertio butyle ou un groupe cycloalkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$  tel qu'un groupe isobornyle,

- les (méth)ac ylamides de formule :

5



où  $R_7$  et  $R_8$  identiques ou différents représentent chacun un atome  
 10 d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{12}$  linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, iso ctyle, ou isononyle ; ou  $R_7$  représente H et  $R_8$  représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et  $R'$  désigne H ou méthyle.

Comme exemple de monomères de ce type, on peut citer le N-butylacrylamide, le  
 15 N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- et leurs mélanges.

Des monomères de la séquence rigide particulièrement préférés sont le  
 méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

20

#### Séquence souple

Dans le cadre de la présente invention, la ou les séquences souples sont plus particulièrement formées à partir de monomères suivants :

- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ , avec  
 25  $R_3$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $C_1$  à  $C_{12}$ , linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe isobutyle (à l'exception d'un groupe tertio-butyle), dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ , avec  
 30  $R_4$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $C_6$  à  $C_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;

- les esters de vinyle de formule  $R_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$  où  $R_5$  représente un groupe alkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$  linéaire ou ramifié ;
- les éthers de vinyle et d'alkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$ ,
- et leurs mélanges.

5

Des monomères de la séquence souple particulièrement préférés sont l'acrylate d'isobutyle.

Chacune des séquences peut contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.

10

Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

15

Chacune des première et/ou deuxième séquence, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères appelés monomères additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

a) les monomères hydrophiles tels que :

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s), autre que l'acide acrylique, comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

25

- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,

30

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$  dans laquelle  $R_6$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,

35

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$ ,

R<sub>9</sub> représentant un groupe alkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

- les acrylates de formule CH<sub>2</sub> = CHCOOR<sub>10</sub>,

R<sub>10</sub> représentant un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou R<sub>10</sub> représente un alkyle(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou R<sub>10</sub> représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs xyde d'éthylène

b) b) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris ( triméthylsiloxyl ) silane,

- et leurs mélanges.

Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30 % en poids, par exemple de 1 à 30 % en poids, de préférence de 5 à 20 % en poids et, de préférence encore, de 7 à 15 % en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

Selon un mode de mise en œuvre, le copolymère peut comprendre au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence reliées entre elles par un segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.

Avantageusement, le segment intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du copolymère est un polymère statistique.

Avantageusement, le copolymère est issu essentiellement de monomères choisis parmi les méthacrylates d'alkyle, les acrylates d'alkyle, et leurs mélanges.

Par « essentiellement », on entend, dans ce qui précède et dans ce qui suit, comprenant au moins 85 %, de préférence au moins 90 %, mieux au moins 95 % et encore mieux 100 %.

En ce qui concerne les esters acrylates et méthacrylates, ils peuvent dériver de l'estérification d'alcools linéaire ou ramifié, cyclique ou aromatiques en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, en particulier en C<sub>4</sub> à C<sub>10</sub>.

A titre illustratif et non limitatif de ces alcools, on peut notamment citer l'isoborneol.

5 Selon un mode de réalisation, ledit copolymère comprend au moins des monomères d'acrylates et de méthacrylates dérivant de l'estérification d'un même alcool et en particulier de l'isobornéol.

10 De préférence, le polymère séquencé linéaire filmogène comprend au moins des monomères acrylate d'isobornyle au moins des monomères méthacrylate d'isobornyle et au moins des monomères acrylate d'isobutyle.

Selon une variante de réalisation, le polymère séquencé peut comprendre au moins :

- 15 - une séquence rigide, qui est un copolymère de méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobornyle, et
- une séquence souple, qui est un copolymère d'acrylate d'isobutyle.

Plus précisément, le copolymère peut comprendre 50 à 80 % en poids de méthacrylate/acrylate d'isobornyle et de 0 à 20 % en poids d'acrylate d'isobutyle .

20 La masse moyenne en poids (Mw) du copolymère va de préférence de 80 000 à 300 000, voire de 100 000 à 150 000.

La masse moyenne en nombre (Mn) du copolymère va de préférence 20 000 à 90 000, elle va par exemple de 25 000 à 45 000 .

25 E/ Les copolymères de diènes et de styrène, notamment les copolymères de butadiène et de styrène.

On peut citer notamment les copolymères styrène/butadiène commercialisés sous la référence PLIOLITE S5E par la société Eliokem.

30 F/ les polyesters comprenant au moins un monomère portant au moins un groupement -SO<sub>3</sub>M (M représentant un atome d'hydrogène, un ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ou un ion métallique), aussi appelés sulfopolyesters.

35 Ces polyesters possèdent avantageusement une température de transition vitreuse (Tg) supérieure à 38°C,

Ils peuvent présenter une masse moléculaire moyenne en poids avantageusement inférieur à 200 000, par exemple allant de 10 000 à 50 000.

5 Ces polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'au moins un acide dicarboxylique avec au moins un polyol, notamment des diols.

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

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

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

30 Le polyester comprend 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  $Na^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . 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

10 particulièrement des copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane di-méthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique.

De tels polymères sont vendus par exemple sous le nom de marque Eastman AQ<sup>®</sup> par la société NOVEON comme par exemple L'EASTMAN AQ 38S.

15 G/ Les cires

Les cires peuvent être choisies parmi les cires décrites plus haut pour la première composition.

En particulier les cires sont choisies parmi la cire de paraffine, **A compléter**

20 H/ les fibres

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

25 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

30 polygonale (carrée, hexagonale ou octogonale) selon l'application spécifique envisagée. En particulier, leurs extrémités sont épointées et/ou polies pour éviter de se blesser.

En particulier, les fibres ont une longueur allant de 1  $\mu\text{m}$  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

35 être comprise dans un cercle de diamètre allant de 2 nm à 500  $\mu\text{m}$ , en particulier allant de 100 nm à 100  $\mu\text{m}$  et plus particulièrement de 1  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$ . 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.

5 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.

10 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 KERMEL®, KERMEL TECH® par la société RHODIA ou de poly-(p-phénylène-téréphtalamide) (ou d'aramide) notamment vendues sous la  
15 dénomination Kevlar® par la société DUPONT DE NEMOURS.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend comme composés conférant à la composition un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm, au moins un mélange de  
cire, en particulier de cire de paraffine, notamment en une teneur supérieure ou égale à  
20 90% en poids par rapport au poids total de la composition, et des fibres, notamment des fibres de cellulose, par exemple en une teneur de 1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un mode de réalisation avantageux, la seconde composition comprend au moins un  
25 copolymère éthylène/acétate de vinyle.

Selon un mode de réalisation, la composition comprend comme composés conférant à la composition un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm, un mélange de cire, en particulier de cire de paraffine et de copolymère éthylène/acétate de vinyle.

Ledit mélange peut comprendre en particulier de 50 à 65% en poids de copolymère  
30 éthylène/acétate de vinyle par rapport au poids total du mélange et de 35 to 50% en poids de cire de paraffine par rapport au poids total du mélange.

De préférence, le copolymère éthylène/acétate de vinyle comprend plus de 25% en poids par rapport au poids total du polymère, d'acétate de vinyle, par exemple environ 28% en poids.

35 De préférence, le copolymère éthylène/acétate de vinyle présente une masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ) allant de 50000 à 80000, mieux de 60 000 à 70 000, et encore mieux de 63000 à 73000.

Le composé ou le mélange de composés conférant à la composition un caractère filant d<sub>max</sub> supérieur ou égal à 5 mm peut être présent dans la composition en une teneur en matières sèches d'au moins 5% en poids par rapport au poids total de la composition, par exemple allant de 5 à 100% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 10 à 100% en poids et mieux de 12 à 100% en poids.

### **III/ Phase aqueuse**

10 La première et/ou la seconde composition selon l'invention peuvent comprendre de préférence un milieu aqueux, constituant une phase aqueuse, qui peut former la phase continue de la composition.

15 La phase aqueuse de la ou les compositions selon l'invention est avantageusement une phase aqueuse continue.

Par composition à phase aqueuse « continue », on entend que la composition présente une conductivité, mesurée à 25°C, supérieure à 23 µS/cm (microSiemens/cm), la conductivité étant mesurée par exemple à l'aide d'un conductimètre MPC227 de Mettler Toledo et d'une cellule de mesure de conductivité Inlab730. La cellule de mesure est 20 immergée dans la composition, de façon à éliminer les bulles d'air susceptibles de se former entre les 2 électrodes de la cellule. La lecture de la conductivité est faite dès que la valeur du conductimètre est stabilisée. Une moyenne est réalisée sur au moins 3 mesures successives.

25 La phase aqueuse peut être constituée essentiellement d'eau ; elle peut également comprendre un mélange d'eau et de solvant miscible à l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C) comme les monoalcools inférieurs ayant de 1 à 5 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, les glycols ayant de 2 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le 30 dipropylène glycol, les cétones en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, les aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> et leur mélanges.

La phase aqueuse (eau et éventuellement le solvant miscible à l'eau) peut être présente, en une teneur allant de 1 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition la comprenant, de préférence allant de 3 % à 80 % en poids, et préférentiellement allant de 5 % à 60 % en poids.

35

De préférence, la première composition comprend une phase continue aqueuse.

Selon un mode de réalisation, la seconde composition comprend moins de 20% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition, de préférence moins de 10% en poids, et mieux moins de 5% en poids. Elle peut être exempte d'eau (anhydre).

5

#### Système émulsionnant

Les compositions selon l'invention peuvent contenir des agents tensioactifs émulsionnants présents notamment en une proportion allant de 0,1 à 20 %, et mieux de 10  
10 0,3 % à 15 % en poids par rapport au poids total de chaque composition les comprenant.

Selon l'invention, on utilise généralement un émulsionnant choisi de manière appropriée pour l'obtention d'une émulsion huile-dans-eau. En particulier, on peut utiliser un émulsionnant possédant à 25 °C une balance HLB (hydrophile-lipophile balance) au sens  
15 de GRIFFIN, supérieure ou égale à 8.

La valeur HLB selon GRIFFIN est définie dans J. Soc. Cosm. Chem. 1954 (volume 5), pages 249-256.

Ces agents tensioactifs peuvent être choisis parmi des agents tensioactifs non ioniques, anioniques, cationiques, amphotériques ou encore des émulsionnants tensioactifs. On  
20 peut se reporter au document « Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER », volume 22, p. 333-432, 3<sup>ème</sup> édition, 1979, WILEY, pour la définition des propriétés et des fonctions (émulsionnant) des tensioactifs, en particulier p. 347-377 de cette référence, pour les tensioactifs anioniques, amphotériques et non ioniques.

Les tensioactifs utilisés préférentiellement dans les compositions selon l'invention sont  
25 choisis parmi :

a) les agents tensioactifs non ioniques de HLB supérieur ou égal à 8 à 25 °C, utilisés seuls ou en mélange; on peut citer notamment :

les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) de glycérol ;

30 les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés) d'alcools gras (notamment d'alcool en C8-C24, et de préférence en C12-C18) tels que l'éther oxyéthyléné de l'alcool stéarylique à 20 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "Steareth-20 ") tel que le BRIJ 78 commercialisé par la société UNIQEMA, l'éther oxyéthyléné de l'alcool cétéarylique à 30 groupes  
35 oxyéthylénés (nom CTFA "Cetareth-30 ") et l'éther oxyéthyléné du mélange d'alcools gras en C12-C15 comportant 7 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "C12-15 Pareth-7" commercialisé sous la dénomination NEODOL 25-7<sup>®</sup> par SHELL CHEMICALS,

les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et de polyéthylène glycol (pouvant comprendre de 1 à 150 motifs d'éthylèneglycol) tels que le stéarate de PEG-50 et le monostéarate de PEG-40 commercialisé sous le nom MYRJ 52P<sup>®</sup> par la société ICI UNIQUEMA,

5 les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et des éthers de glycérol oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), comme le monostéarate de PEG-200 glycéryle vendu sous la dénomination Simulsol 220 TM<sup>®</sup> par la société SEPPIC ; le stéarate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit  
10 TAGAT S<sup>®</sup> vendu par la société GOLDSCHMIDT, l'oléate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT O<sup>®</sup> vendu par la société GOLDSCHMIDT, le cocoate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit VARIONIC LI 13<sup>®</sup> vendu par la société SHEREX, l'isostéarate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT L<sup>®</sup>  
15 vendu par la société GOLDSCHMIDT et le laurate de glycéryle polyéthoxylé à 30 groupes d'oxyde d'éthylène comme le produit TAGAT I<sup>®</sup> de la société GOLDSCHMIDT,

les esters d'acide gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et des éthers de sorbitol oxyéthylénés et/ou oxypropylénés (pouvant comporter de 1 à 150 groupes oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), comme le polysorbate 60 vendu  
20 sous la dénomination Tween 60<sup>®</sup> par la société UNIQUEMA,

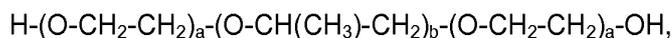
la diméthicone copolyol, telle que celle vendue sous la dénomination Q2-5220<sup>®</sup> par la société DOW CORNING,

la diméthicone copolyol benzoate (FINSOLV SLB 101<sup>®</sup> et 201<sup>®</sup> de la société FINTEX),

25 les copolymères d'oxyde propylène et d'oxyde d'éthylène, également appelés polycondensats OE/OP,

et leurs mélanges.

Les polycondensats OE/OP sont plus particulièrement des copolymères consistant en des blocs polyéthylène glycol et polypropylène glycol, comme par exemple  
30 les polycondensats tribloc polyéthylène glycol/polypropylène glycol/polyéthylène glycol. Ces polycondensats tribloc ont par exemple la structure chimique suivante :



formule dans laquelle a va de 2 à 120, et b va de 1 à 100.

Le polycondensat OE/OP a de préférence un poids moléculaire moyen en  
35 poids allant de 1000 à 15000, et de mieux allant de 2000 à 13000. Avantagement, ledit polycondensat OE/OP a une température de trouble, à 10 g/l en eau distillée,

supérieure ou égale à 20 °C, de préférence supérieure ou égale à 60 °C. La température de trouble est mesurée selon la norme ISO 1065. Comme polycondensat OE/OP utilisable selon l'invention, on peut citer les polycondensats tribloc polyéthylène glycol / polypropylène glycol / polyéthylène glycol vendus sous les dénominations  
5 SYNPERONIC<sup>®</sup> comme les SYNPERONIC PE/ L44<sup>®</sup> et SYNPERONIC PE/F127<sup>®</sup> par la société ICI.

b) les agents tensioactif non ioniques de HLB inférieur à 8 à 25 °C, éventuellement associés à un ou plusieurs agents tensioactif non ioniques de HLB supérieur à 8 à 25 °C, tels que cités ci-dessus tels que :

10 les esters et éthers d'oses tels que les stéarate de sucrose, cocoate de sucrose, stéarate de sorbitan et leurs mélanges comme l'Arlatone 2121<sup>®</sup> commercialisé par la société ICI ou le SPAN 65V de la société UNIQUEMA ;

les esters d'acides gras (notamment d'acide en C8-C24, et de préférence en C16-C22) et de polyol, notamment de glycérol ou de sorbitol, tels que stéarate de  
15 glycéryle, stéarate de glycéryle tel que le produit vendu sous la dénomination TEGIN M<sup>®</sup> par la société GOLDSCHMIDT, laurate de glycéryle tel que le produit vendu sous la dénomination IMWITOR 312<sup>®</sup> par la société HULS, stéarate de polyglycéryl-2, tristéarate de sorbitan, ricinoléate de glycéryle ;

les éthers oxyéthylénés et/ou oxypropylénés tels que l'éther oxyéthyléné de  
20 l'alcool stéarylique à 2 groupes oxyéthylénés (nom CTFA "Steareth-2 ") tel que le BRIJ 72 commercialisé par la société UNIQUEMA ;

le mélange de cyclométhicone/diméthicone copolyol vendu sous la dénomination Q2-3225C<sup>®</sup> par la société DOW CORNING,

c) Les tensioactifs anioniques tels que :

25 les sels d'acides gras polyoxyéthylénés notamment ceux dérivant des amines ou les sels alcalins, et leurs mélanges ;

les esters phosphoriques et leurs sels tels que le "DEA oleth-10 phosphate" (Crodafos N 10N de la société CRODA) ou le phosphate de monocétyle monopotassique (Amphisol K de Givaudan ou ARLATONE MAP 160K de la société UNIQUEMA) ;

30 les sulfosuccinates tels que le "Disodium PEG-5 citrate lauryl sulfosuccinate" et le "Disodium ricinoleamido MEA sulfosuccinate" ;

les alkyléthersulfates tels que le lauryl éther sulfate de sodium ;

les iséthionates ;

les acylglutamates tels que le "Disodium hydrogenated tallow glutamate"  
35 (AMISOFT HS-21 R<sup>®</sup> commercialisé par la société AJINOMOTO) et leurs mélanges.

A titre représentatif des tensioactifs cationiques, on peut notamment citer :

- les alkyl-imidazolidinium tels que l'étho-sulfate d'isostéaryl-éthylimidonium,
- les sels d'ammonium tels que le chlorure de N,N,N-triméthyl-1-docosanaminium (chlorure de Behentrimonium).

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir un ou plusieurs tensioactifs amphotériques comme les N-acyl-aminoacides tels que les N-alkyl-aminoacétates et le cocoamphodiacetate disodique et les oxydes d'amines tels que l'oxyde de stéaramine ou encore des tensioactifs siliconés comme les diméthicone copolyols phosphates tels que celui vendu sous la dénomination PECOSIL PS 100® par la société PHOENIX CHEMICAL.

Selon un mode de réalisation, les compositions selon l'invention, en particulier la première composition, comprennent comme système émulsionnant l'association suivante :

- d'au moins un agent tensioactif phosphate d'alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, et
- d'au moins un éther d'alcool gras en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> et de polyéthylène glycol, ledit éther comprenant de 1 à 19 motifs oxyéthylène et présentant une HLB < 8 à 25°C.

Selon un mode de réalisation, ledit système émulsionnant peut comprendre en outre au moins un éther d'alcool gras en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub> et de polyéthylène glycol, ledit éther comprenant de 20 à 1000 motifs oxyéthylène et de HLB > 8 à 25°C et au moins un alcool gras comprenant de 10 à 30 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation avantageux, les compositions cosmétiques selon la présente invention, en particulier la première composition, comprennent moins de 1 %, de préférence moins de 0,5 % en poids par rapport au poids total de la composition, de triéthanolamine et mieux, est exempte de triéthanolamine.

Selon une variante avantageuse, les compositions cosmétiques selon l'invention, en particulier la première composition, comprennent moins de 1 % en poids, de préférence moins de 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de stéarate de triéthanolamine, et mieux, est exempte de stéarate de triéthanolamine.

#### Géifiant hydrosoluble

La première et/ou la seconde composition selon l'invention peut comprendre un géifiant hydrosoluble.

Les géifiants hydrosolubles utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent

être choisi parmi :

les homo- ou copolymères d'acides acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et leurs esters et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL F<sup>®</sup> ou VERSICOL K<sup>®</sup> par la société ALLIED COLLOID, UTRAHOLD 8<sup>®</sup> par la société CIBA-GEIGY, les acides polyacryliques de type SYNTHALEN K,

5 les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN<sup>®</sup> par la société HERCULES, le polyméthacrylate de sodium vendu sous la dénomination DARVAN N°7<sup>®</sup> par la société VANDERBILT, les sels de sodium d'acides polyhydroxycarboxyliques vendus sous la  
10 dénomination HYDAGEN F<sup>®</sup> par la société HENKEL,

les copolymères acide polyacryliques/acrylates d'alkyle de type PEMULEN,

l'AMPS (Acide polyacrylamidométhyl propane sulfonique neutralisé partiellement à l'ammoniaque et hautement réticulé) commercialisé par la société CLARIANT,

15 les copolymères AMPS/acrylamide de type SEPIGEL<sup>®</sup> ou SIMULGEL<sup>®</sup> commercialisés par la société SEPPIC, et

les copolymères AMPS/méthacrylates d'alkyle polyoxyéthylénés (réticulés ou non),

les protéines comme les protéines d'origine végétale telles que les protéines  
20 de blé, de soja ; les protéines d'origine animale tels que les kératines, par exemples les hydrolysats de kératine et les kératines sulfoniques ;

les polymères de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, ainsi que les dérivés quaternisés de la cellulose ;

25 les polymères ou copolymères acryliques, tels que les polyacrylates ou les polyméthacrylates ;

les polymères vinyliques, comme les polyvinylpyrrolidones, les copolymères de l'éther méthylvinylique et de l'anhydride malique, le copolymère de l'acétate de vinyle et de l'acide crotonique, les copolymères de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle ;  
30 les copolymères de vinylpyrrolidone et de caprolactame ; l'alcool polyvinylique ;

les polymères d'origine naturelle, éventuellement modifiés, tels que :

les gommés arabiques, la gomme de guar, les dérivés du xanthane, la gomme de karaya ;

les alginates et les carraghénanes ;

35 les glycoaminoglycanes, l'acide hyaluronique et ses dérivés ;

la résine shellac, la gomme de sandaraque, les dammars, les élémis, les

copals ;

l'acide désoxyribonucléique ;  
les mucopolysaccharides tels les chondroïtines sulfate,  
et leurs mélanges.

5

Certains de ces gélifiants hydrosolubles peuvent également jouer le rôle de polymères filmogènes.

10 Selon un mode de réalisation préféré, la première et/ou la seconde composition comprend au moins un copolymère AMPS/acrylamide .

15 Le polymère gélifiant hydrosoluble peut être présent dans la composition le comprenant en une teneur en matières sèches allant de 0,01 % à 60 % en poids, de préférence de 0,5 % à 40 % en poids, mieux de 1 % à 30 % en poids, voire de 5 à 20 % en poids par rapport au poids total de la composition le comprenant.

### Huiles

20 La première et/ou la seconde composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou plusieurs huiles ou corps gras non aqueux liquides à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).

L'huile peut être choisie parmi les huiles volatiles et/ou les huiles non volatiles, et leurs mélanges.

25

La ou les huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,1 % à 95 % en poids, de préférence de 0,5 % à 60 % en poids par rapport au poids total de la composition les comprenant.

30 Par " huile volatile", on entend au sens de l'invention une huile susceptible de s'évaporer au contact des fibres kératiniques en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants organiques volatils et les huiles volatiles de l'invention sont des solvants organiques et des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante  
35 et pression atmosphérique, allant en particulier de 0,13 Pa à 40 000 Pa ( $10^{-3}$  à 300 mm de Hg), en particulier allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm de Hg), et plus particulièrement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm de Hg).

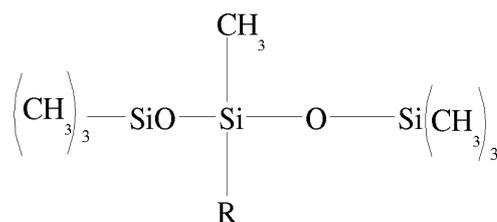
Par "huile non volatile", on entend une huile restant sur la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à  $10^{-3}$  mm de Hg (0,13 Pa).

5 Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées, des huiles siliconées, des huiles fluorées, ou leurs mélanges.

On entend par "huile hydrocarbonée", une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, de phosphore. Les huiles hydrocarbonées volatiles peuvent être choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les alcanes ramifiés  
 10 en C8-C16 comme les isoalcanes en C8-C16 d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en C8-C16 le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les  
 15 distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées. De préférence, le solvant volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

Comme huiles volatiles, on peut aussi utiliser les silicones volatiles, comme par exemple  
 20 les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment celles ayant une viscosité  $\leq 8$  centistokes ( $8 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s), et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le  
 25 dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyltrisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

On peut également citer les huiles linéaires alkyltrisiloxanes volatiles de formule générale (I) :



30

où R représente un groupe alkyle comprenant de 2 à 4 atomes de carbone et dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être substitués par un atome de fluor ou de chlore.

Parmi les huiles de formule générale (I), on peut citer :

le 3-butyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane,

le 3-propyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane, et

le 3-éthyl 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl trisiloxane,

- 5 correspondant aux huiles de formule (I) pour lesquelles R est respectivement un groupe butyle, un groupe propyle ou un groupe éthyle.

On peut également utiliser des solvants volatils fluorés tels que le nonafluorométhoxybutane ou le perfluorométhylcyclopentane.

- 10 La première et/ou la seconde composition peut également comprendre au moins une huile non volatile, et notamment choisie parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées non volatiles.

Comme huile hydrocarbonée non volatile, on peut notamment citer :

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triesters
- 15 d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C4 à C24, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, l'huile d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia,
- 20 de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel,
- 25 - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
  - les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges;
  - les esters de synthèse comme les huiles de formule R1COOR2 dans
- 30 laquelle R1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que R1 + R2 soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le benzoate d'alcool en C12 à C15, le laurate d'hexyle, l'adipate
- 35 de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate

d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;

- les alcools gras liquides à température ambiante à chaîne carbonée ramifiée et/ou insaturée ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyl dodécanol, l'alcool isostéarylique, l'alcool oléique, le 2-hexyldécanol, le 2-butyloctanol, le 2-undécylpentadécanol ;
- les acides gras supérieurs tels que l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique ;
- les carbonates,
- les acétales,
- les citrates,
- et leurs mélanges.

Les huiles de silicone non volatiles utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent être les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle ou alcoxy, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone, les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthylidiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ;

Les huiles fluorées utilisables dans l'invention sont notamment des huiles fluorosiliconées, des polyéthers fluorés, des silicones fluorées telles que décrit dans le document EP-A-847752.

#### 25 Polymère filmogène

La première et/ou la seconde composition selon l'invention peut comprendre, outre le composé ou le mélange de composés conférant à la seconde composition un  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5mm, 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 chaque première et seconde composition, de préférence de 0,5 % à 20 % en poids, et mieux de 1 % à 15 % en poids.

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.

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

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

Les polymères filmogènes de type radicalaire peuvent être notamment des polymères, ou  
10 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  
15 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 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  
20 l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), notamment des (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  
25 méthacrylate d'éthyl-2 hexyle, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de cyclohexyle.

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

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

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

Selon la présente invention, le groupement alkyle des esters peut être soit fluoré, soit perfluoré, c'est-à-dire qu'une partie ou la totalité des atomes d'hydrogène du groupement  
35 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<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>. Parmi les N-alkyl (méth)acrylamides, on peut citer le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-t-octyl acrylamide et le N-undécylacrylamide.

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

Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le néodécanoate de  
10 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.

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

Les polyesters peuvent être obtenus, de façon connue, par polycondensation d'acides  
20 dicarboxyliques avec des polyols, notamment des diols, tels que décrits plus haut pour le sulfopolyester.

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.

25 Selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère hydrosoluble et peut être présent dans une phase aqueuse de la composition ; le polymère est donc solubilisé dans la phase aqueuse de la composition.

30 Selon une autre variante de réalisation de l'invention, le polymère filmogène peut être un polymère solubilisé dans une phase grasse liquide comprenant des huiles ou solvants organiques tels que ceux décrits précédemment (on dit alors que le polymère filmogène est un polymère liposoluble). De préférence, la phase grasse liquide comprend une huile volatile, éventuellement en mélange avec une huile non volatile, les huiles pouvant être  
35 choisies parmi les huiles citées précédemment.

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

5 vinylique ayant un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, de 1 à 19 atomes de carbone, lié au carbonyle du groupe ester ) et d'au moins un autre monomère qui peut être un ester vinylique (différent de l'ester vinylique déjà présent), une  $\alpha$ -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).

10 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.

15 Comme exemples de ces copolymères, on peut citer les copolymères : acétate de vinyle/stéarate d'allyle, l'acétate de vinyle/laurate de vinyle, acétate de vinyle/stéarate de vinyle, acétate de vinyle/octadécène, acétate de vinyle/octadécylvinyléther, propionate de vinyle/laurate d'allyle, propionate de vinyle/laurate de vinyle, stéarate de vinyle/octadécène-1, acétate de vinyle/dodécène-1, stéarate de vinyle/éthylvinyléther, propionate de vinyle/cétyl vinyle éther, stéarate de vinyle/acétate d'allyle, diméthyl-2, 2 octanoate de vinyle/laurate de vinyle, diméthyl-2, 2 pentanoate d'allyle/laurate de vinyle, diméthyl propionate de vinyle/stéarate de vinyle, diméthyl propionate d'allyle/stéarate de vinyle, propionate de vinyle/stéarate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, diméthyl propionate de vinyle/laurate de vinyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécyl vinyl éther, réticulé avec 0,2 % de tétraallyloxyéthane, acétate de vinyle/stéarate d'allyle, réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène, acétate de vinyle/octadécène-1 réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène et propionate d'allyle/stéarate d'allyle réticulé avec 0,2 % de divinyl benzène.

20 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.

30 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.

35 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  
5 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,  
10 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  
15 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 polymethylsiloxanes commercialement disponibles, on peut citer celles qui sont commercialisés :

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

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

Comme résines siloxysilicates, on peut citer les résines trimethylsiloxysilicate (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  
25 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  
30 dans le document US 5 162 410 ou encore les copolymères siliconés issus de la réaction d'un résine de silicone, telle que celles décrite plus haut, et d'un diorganosiloxane tels que décrits dans le document WO 2004/073626.

Le polymère filmogène peut être également présent dans les compositions sous la forme  
35 de particules en dispersion dans une phase aqueuse ou 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 dispersion aqueuse de polymère filmogène, on peut utiliser les dispersions acryliques vendues sous les dénominations Neocryl XK-90<sup>®</sup>, Neocryl A-1070<sup>®</sup>, Neocryl A-1090<sup>®</sup>, Neocryl BT-62<sup>®</sup>, Neocryl A-1079<sup>®</sup> et Neocryl A-523<sup>®</sup> par la société AVECIA-NEORESINS, Dow Latex 432<sup>®</sup> par la société DOW CHEMICAL, Daitosol 5000 AD<sup>®</sup> ou  
5 Daitosol 5000 SJ<sup>®</sup> par la société DAITO KASEY KOGYO; Syntran 5760<sup>®</sup> par la société Interpolymer, Allianz OPT par la société ROHM & HAAS, les dispersions aqueuses de polymères acryliques ou styrène/acrylique vendues sous le nom de marque JONCRYL<sup>®</sup> par la société JOHNSON POLYMER ou encore les dispersions aqueuses de polyuréthane vendues sous les dénominations Neorez R-981<sup>®</sup> et Neorez R-974<sup>®</sup> par la  
10 société AVECIA-NEORESINS, les Avalure UR-405<sup>®</sup>, Avalure UR-410<sup>®</sup>, Avalure UR-425<sup>®</sup>, Avalure UR-450<sup>®</sup>, Sancure 875<sup>®</sup>, Sancure 861<sup>®</sup>, Sancure 878<sup>®</sup> et Sancure 2060<sup>®</sup> par la société GOODRICH, Impranil 85<sup>®</sup> par la société BAYER, Aquamere H-1511<sup>®</sup> par la société HYDROMER ; les sulfopolyesters vendus sous le nom de marque Eastman AQ<sup>®</sup> par la société Eastman Chemical Products, les dispersions vinyliques comme le  
15 Mexomère PAM<sup>®</sup> de la société CHIMEX et leurs mélanges.

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  
20 avantageusement dispersé en l'absence de stabilisant additionnel en surface des particules telles que décrite notamment dans le document WO 04/055081.

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

La première et/ou la seconde composition peut également comprendre des ingrédients couramment utilisés en cosmétique tels que les gélifiant lipophiles, les matières colorantes, les charges, les fibres et leurs mélanges.  
30

#### Matière colorante

La première et/ou la seconde composition selon l'invention peut également comprendre  
35 au moins une matière colorante comme les matières pulvérulentes, les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles.

Les matières colorantes pulvérulentes peuvent être choisies parmi les pigments et les nacres.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement  
5 traité en surface, les oxydes de zirconium, de zinc ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

10 Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.

15 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.

Ces matières colorantes peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 30 % en poids par rapport au poids total chaque composition les comprenant.

20

La première et/ou la seconde composition utilisée dans la présente invention peut comprendre des corps présentant une susceptibilité magnétique non nulle aussi appelée « corps magnétiques», lesquelles peuvent se présenter sous diverses formes.

25 Selon un mode de réalisation, la seconde composition comprend des corps magnétiques. Ainsi selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- a) application sur les fibres kératiniques d'une première composition telle que définie plus haut
- 30 b) application sur les fibres kératiniques, de préférence en l'absence de champ magnétique, d'une seconde composition cosmétique comprenant des corps magnétiques et au moins un composé ou un mélange de composés, qui, lorsque la composition est portée à une température supérieure ou égale à 40°C, confère à ladite composition un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm,
- 35 c) porter ladite seconde composition, antérieurement, simultanément, ou postérieurement à son application, à une température supérieure ou égale à 40°C

d) soumettre au moins partiellement ladite seconde composition d'un champ magnétique de manière à déplacer et/ou modifier l'orientation d'au moins certains des corps à susceptibilité magnétique non nulle, l'ordre des étapes b) et c) étant indifférent.

- 5 L'application de la composition en l'absence de champ magnétique suppose l'utilisation d'un applicateur non ou faiblement magnétique au moment de l'application, n'interagissant pas avec la composition au point de modifier de manière significative la façon dont celle-ci est appliquée. L'applicateur peut ainsi avantageusement être non magnétique et tout à fait conventionnel.
- 10 Le champ magnétique est par exemple généré par un dispositif magnétique distinct de l'applicateur ou solidaire de celui-ci mais suffisamment éloigné de l'organe d'application pour ne pas interagir significativement avec la composition lors de l'application.

- Un tel procédé permet l'obtention de renforcer l'effet d'allongement des cils, et/ou un effet recourbant des cils et/ou d'améliorer la séparation des cils.
- 15

- Le champ magnétique peut être généré de manière à soumettre la composition présente sur les cils à des lignes de champ sensiblement parallèles aux cils, en vue d'allonger et/ou séparer les cils. Le champ magnétique peut par exemple être généré par un aimant ou électro-aimant ayant un axe polaire sensiblement dans l'axe des cils. Un tel champ magnétique est favorable à un déplacement de la composition dans le sens de l'allongement du cil.
- 20

- L'expression « corps magnétiques » ne doit pas être comprise de manière limitative et couvre des particules, fibres ou agglomérats de particules et/ou de fibres, de toutes formes, présentant une susceptibilité magnétique non nulle.
- 25

La concentration en corps magnétiques dans la composition est par exemple comprise entre environ 0,05 % et environ 50 % en masse, notamment entre environ 0,1 % et environ 40 % en masse, mieux entre environ 1 % et environ 30 % en masse.

- 30 La composition appliquée peut comporter des fibres magnétiques ou autres corps asphériques, tels que des chaînes de particules ou de fibres.

De préférence, les corps magnétiques ne présentent pas d'aimantation rémanente en l'absence de champ magnétique.

- Les corps magnétiques peuvent comporter tout matériau magnétique présentant une sensibilité aux lignes d'un champ magnétique, que ce champ soit produit par un aimant permanent ou issu d'une induction, ce matériau étant par exemple choisi parmi le nickel, le cobalt, le fer, leurs alliages et oxydes, notamment  $Fe_3O_4$ , et aussi le gadolinium, le
- 35

terbium, le dysprosium, l'erbium, leurs alliages et oxydes. Le matériau magnétique peut être de type « doux » ou « dur ». Le matériau magnétique peut notamment être du fer doux, lequel présente une susceptibilité élevée et peut faciliter l'obtention d'un effet d'allongement d'épaisseur.

- 5 Les corps magnétiques peuvent présenter ou non une structure multicouche, comportant au moins une couche d'un matériau magnétique, tel que par exemple le fer, le nickel, le cobalt, leurs alliages et oxydes, notamment  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Les corps magnétiques sont de préférence asphériques, présentant par exemple une forme allongée. Ainsi, lorsque ces corps sont soumis au champ magnétique, ils tendent à  
10 s'orienter avec leur axe longitudinal dans l'alignement des lignes de champ, et subissent un changement d'orientation qui se traduit par un changement d'aspect de la composition. Lorsque les corps magnétiques sont des particules sensiblement sphériques, de préférence leur aspect est inhomogène, de manière à ce qu'un changement d'orientation induise un changement d'aspect.

- 15 La dimension des corps, quelle que soit leur forme, est par exemple comprise entre 1 nm et 10  $\mu\text{m}$ , mieux entre 10 nm et 5  $\mu\text{m}$ , mieux encore entre 100 nm et 1  $\mu\text{m}$ , par exemple entre 0,5  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$  ou 1  $\mu\text{m}$  et 150  $\mu\text{m}$ . La dimension est celle donnée par la distribution statistique à la moitié de la population, dite D50.

Lorsque les corps sont des particules n'ayant pas une forme allongée ou ayant une forme  
20 allongée avec un facteur de forme assez faible, la dimension des particules est par exemple inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

Les corps magnétiques sont par exemple des pigments magnétiques, des particules composites magnétiques, des fibres magnétiques, des ferro fluides ou des chaînes  
particules et/ou de fibres magnétiques.

25

#### Pigments magnétiques

Des pigments convenant tout particulièrement sont les nacres comportant de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Des pigments présentant des propriétés magnétiques sont par exemple ceux commercialisés sous les dénominations commerciales COLORONA BLACKSTAR BLUE,  
30 COLORONA BLACKSTAR GREEN, COLORONA BLACKSTAR GOLD, COLORONA BLACKSTAR RED, CLOISONNE NU ANTIQUE SUPER GREEN, MICRONA MATTE BLACK (17437), MICA BLACK (17260), COLORONA PATINA SILVER (17289) et COLORONA PATINA GOLD (117288) de la société MERCK ou bien encore FLAMENCO TWILIGHT RED, FLAMENCO TWILIGHT GREEN, FLAMENCO TWILIGHT GOLD,  
35 FLAMENCO TWILIGHT BLUE, TIMICA NU ANTIQUE SILVER 110 AB, TIMICA NU ANTIQUE GOLD 212 GB, TIMICA NU-ANTIQUÉ COPPER 340 AB, TIMICA NU ANTIQUE BRONZE 240 AB, CLOISONNE NU ANTIQUE GREEN 828 CB, CLOISONNE

5 NU ANTIQUE BLUE 626 CB, GEMTONE MOONSTONE G 004, CLOISONNE NU ANTIQUE RED 424 CB, CHROMA-LITE BLACK (4498), CLOISONNE NU ANTIQUE ROUGE FLAMBE (code 440 XB), CLOISONNE NU ANTIQUE BRONZE (240 XB), CLOISONNE NU ANTIQUE GOLD (222 CB) et CLOISONNE NU ANTIQUE COPPER (340 XB) de la société ENGELHARD.

A titre encore d'exemple de pigment magnétique susceptible d'entrer dans la formulation de la composition, on peut citer les particules d'oxyde de fer noir, par exemple celles commercialisées sous la dénomination SICOVIT noir E172 par la société BASF.

10 Les pigments magnétiques peuvent encore comporter du fer métal, notamment du fer doux passivé, par exemple obtenu à partir de fer carbonyle en mettant en œuvre le procédé décrit dans le brevet US 6 589 331. Ces particules peuvent comporter une couche d'un oxyde en surface.

#### Fibres magnétiques **A garder ? oui**

15 Le terme « fibres » désigne des corps généralement allongés, présentant par exemple un facteur de forme allant de 3,5 à 2 500 ou de 5 à 500, par exemple de 5 à 150. Le facteur de forme est défini par le rapport L/D, où L est la longueur de la fibre et D le diamètre du cercle dans lequel s'inscrit la plus grande section transversale de la fibre.

20 La section transversale des fibres peut s'inscrire par exemple dans un cercle de diamètre allant de 2 nm à 500 µm, par exemple allant de 100 nm à 100 µm, voire de 1 µm à 50 µm. Les fibres peuvent présenter par exemple une longueur allant de 1 µm à 10 mm, par exemple de 0,1 mm à 5 mm, voire de 0,3 mm à 3,5 mm.

Les fibres peuvent présenter une masse allant par exemple de 0,15 à 30 deniers (masse en gramme pour 9 km de fil), par exemple de 0,18 à 18 deniers.

25 La forme en section transversale des fibres peut être quelconque, par exemple circulaire ou polygonale, notamment carrée, hexagonale ou octogonale.

La composition peut comporter des fibres pleines ou creuses, indépendantes ou liées entre elles, par exemple tressées.

30 La composition peut comporter des fibres ayant des extrémités épointées et/ou arrondies, par exemple par polissage.

Les fibres peuvent ne pas voir leur forme sensiblement modifiée lorsqu'elles sont introduites dans la composition, étant par exemple initialement rectilignes et suffisamment rigides pour conserver leur forme. En variante, les fibres peuvent présenter une souplesse leur permettant de se déformer sensiblement au sein de la composition.

35 Les fibres peuvent comporter une teneur non nulle, pouvant aller jusqu'à 100 %, d'un matériau magnétique choisi parmi les matériaux magnétiques doux, les matériaux magnétiques durs, notamment à base de fer, de zinc, de nickel, de cobalt ou de

manganèse et leurs alliages et oxydes, notamment  $Fe_3O_4$ , les terres rares, le sulfate de baryum, les alliages de fer silicium, éventuellement chargés en molybdène,  $Cu_2MnAl$ ,  $MnBi$ , ou un mélange de ceux-ci, cette liste n'étant pas limitative.

5 Lorsque la composition comporte des fibres contenant des particules magnétiques, ces dernières peuvent être présentes par exemple au moins à la surface de la fibre, voire à la surface des fibres uniquement, à l'intérieur de la fibre uniquement ou encore être dispersées au sein de la fibre de manière sensiblement homogène.

Les fibres peuvent comporter par exemple un cœur non magnétique avec une pluralité de particules magnétiques à sa surface.

10 Les fibres peuvent encore comporter une matrice synthétique contenant une pluralité de grains magnétiques dispersés en son sein.

Le cas échéant, une matière synthétique chargée de particules magnétiques peut elle-même être enrobée par une écorce non magnétique. Une telle écorce constitue par exemple une barrière isolant le ou les matériaux magnétiques du milieu ambiant et/ou peut amener de la couleur. Les fibres peuvent comporter un cœur magnétique monolithique et être enrobées par une écorce non magnétique, ou cela peut être l'inverse. La composition peut comporter des fibres réalisées par extrusion ou co-extrusion d'une ou plusieurs matières polymériques, notamment thermoplastiques et/ou élastomères. L'une des matières extrudées peut contenir une charge de particules magnétiques dispersées.

20 La fibre peut comporter une matière synthétique choisie parmi les polyamides, PET, acétates, polyoléfines, notamment PE ou PP, PVC, polyester bloc amide, Rilsan<sup>®</sup> plastifié, élastomères, notamment élastomères de polyester, élastomères de PE, élastomères de silicone, élastomères de nitrile ou un mélange de ces matériaux, cette liste n'étant pas limitative.

25 La composition peut contenir des fibres composites comportant un cœur magnétique enrobé au moins partiellement par au moins un matériau amagnétique, synthétique ou naturel. L'enrobage du cœur magnétique peut se faire par exemple par co-extrusion, autour du cœur, d'une écorce en un matériau non magnétique.

L'enrobage du cœur peut encore s'effectuer autrement, par exemple par polymérisation *in situ*.

30 Le cœur peut être monolithique ou comporter une charge de grains magnétiques dispersés dans une matrice.

La composition peut encore contenir des fibres composites obtenues par enrobage par une matière synthétique, chargée de particules magnétiques, d'un cœur amagnétique, synthétique ou naturel, le cœur étant composé par exemple d'une fibre de bois, de rayonne, de polyamide, d'une matière végétale, de polyoléfine, notamment de polyéthylène, de Nylon<sup>®</sup>, de polyimide-amide, d'aramide, cette liste n'étant pas limitative.

Des particules magnétiques ainsi que des dispositifs d'application sont notamment décrites dans le document WO 06/037900 .

## 5 Charges

La seconde composition selon l'invention peut en outre comprendre au moins une charge, telle que définie ci-dessus.

10 Les compositions de l'invention peuvent comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé en cosmétique tels que les antioxydants, les conservateurs, les fibres, les parfums, les neutralisants, les gélifiants, les épaississants, les vitamines, les agents de coalescence, les plastifiants, et leurs mélanges.

## 15 Fibres

La première et/ou la seconde composition selon l'invention peut comprendre, outre le composé ou le mélange de composés qui confère à ladite composition un caractère filant dmax supérieur ou égal à 5 mm, des fibres dites additionnelles. Ces fibres additionnelles seules ne contribuent pas au caractère filant de la composition.

Les fibres additionnelles 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 les comprenant, en particulier de 0,1 % à 5 % en poids, et plus particulièrement de 0,3 % à 3 % en poids.

25

## Actifs cosmétiques

Comme actifs cosmétiques pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, on peut citer notamment des antioxydants, les conservateurs, les parfums, les neutralisants, émoullients, des hydratants, des vitamines et des filtres en particulier solaires.

30

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses des compositions selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

35

Les première et seconde compositions peuvent se présenter sous forme solide, semi-solide ou liquide.

Les première et seconde compositions peuvent se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E), cire-dans-eau ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, de poudre, de pâte, notamment de pâte souple. Chaque composition est de préférence une composition non rinçée.

10

Les première et seconde compositions selon l'invention peuvent être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique.

15

La première composition peut être appliquée sur les cils à l'aide d'un applicateur de mascara conventionnel, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut être également sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage. De tels peignes sont décrits, par exemple, dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959. Avantagusement, l'applicateur est solidaire d'une tige qui, elle même, est solidaire de l'élément de fermeture. Dans le cadre du procédé selon l'invention, la première composition est notamment appliquée sur les fibres kératiniques à l'aide d'une brosse à mascara.

20

La première composition se présenter en particulier sous d'émulsion cire-dans-eau.

25

Dans le procédé de l'invention, la seconde composition est généralement chauffée à une température supérieure ou égale à 40 °C, notamment supérieure ou égale à 45 °C, en particulier supérieure ou égale à 50 °C.

Evidemment, la température de chauffage dépend en particulier de la température susceptible d'être supportée par le support traité.

Selon un mode de réalisation, la seconde composition est sous forme solide

30

Selon un mode de réalisation, la première composition se présente sous d'émulsion cire-dans-eau la seconde composition est sous forme solide.

Selon un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention, la seconde composition est solide et est chauffée antérieurement à son application, le moyen de chauffage utilisé pouvant être l'applicateur lui-même. Ainsi, dans le cas d'un mascara, la seconde composition peut être appliquée à l'aide d'un applicateur chauffant tel qu'une  
5 brosse chauffante.

Selon un autre mode de réalisation du procédé selon l'invention, la seconde composition est chauffée lors de son application. Dans un tel cas, le moyen de chauffage utilisé est généralement l'applicateur lui-même. Ainsi, dans le cas d'un mascara, la seconde composition peut être appliquée à l'aide d'une brosse chauffante.

10 Selon un second mode de réalisation, la seconde composition est chauffée postérieurement à son application. Selon une première variante, la seconde composition peut être chauffée à l'aide de moyens non spécifiquement destinés à un chauffage, comme par exemple un corps occasionnellement chaud. Selon une seconde variante de  
15 ce mode de réalisation, la composition peut être chauffée à l'aide d'un moyen spécifiquement dédié au chauffage. Il peut en particulier s'agir d'un moyen propulsant de l'air chaud tel qu'un sèche-cheveux ou un dispositif de chauffage par exemple tel que décrit ci-après.

20 Selon un mode de réalisation, la seconde composition selon l'invention est sous forme de particules, de poudre ou de masse pulvérulente. Cette seconde composition peut être appliquée sur les fibres kératiniques à l'aide d'un dispositif d'application comportant un support chauffant, la composition étant contenue dans un embout applicateur ayant une  
25 forme adaptée à son montage par emmanchement sur le support chauffant ou la composition étant contenue dans un récipient dans lequel le support chauffant peut être immergé pour se charger en composition.

Selon un mode de réalisation, la seconde composition se présentant sous forme de poudre est placée sur la partie chauffante d'un applicateur chauffant, tel qu'une brosse ou un peigne chauffant, jusqu'à ce qu'elle ramollisse, puis elle est appliquée sur les fibres  
30 kératiniques.

La seconde composition selon l'invention peut être conditionnée dans un ensemble de conditionnement et d'application comprenant :

- i) un réservoir comprenant ladite composition,
- 35 ii) un dispositif pour l'application de la composition, et
- iii) des moyens de chauffage .

Selon un mode de réalisation, les moyens de chauffage sont formés par un dispositif distinct du dispositif ou organe d'application, l'ensemble étant configuré sous forme d'un dispositif de conditionnement et d'application comprenant en outre un récipient contenant une seconde composition conforme à l'invention. Un tel dispositif peut être conditionné à l'intérieur d'un conditionnement du type blister pack. Les moyens de chauffage peuvent être du type de ceux décrits dans les brevets US 6 009 884 ou US 5 853 010. D'autres dispositifs configurés sous forme d'une pince chauffante (dans le cas des cils) peuvent également être utilisés. De tels dispositifs sont décrits notamment dans le brevet US 6 220 252.

10

Selon un mode de réalisation le dispositif ou organe d'application comprend des moyens de chauffage de la seconde composition, en particulier les moyens de chauffage associés au dispositif d'application sont agencés de manière à ne pas chauffer de manière sensible au moins une partie de la tige.

15

Le kit 1 décrit à la figure 1 comprend un ensemble de conditionnement et d'application 100 du mascara et un dispositif de chauffage 50, séparé de l'ensemble de conditionnement et d'application.

Les deux dispositifs 100 et 50 peuvent être vendus ensemble dans un même conditionnement, de type blister pack. L'unité 100 contenant le produit peut être vendue séparément.

L'ensemble de conditionnement et d'application 100 comprend un récipient 2, comprenant la seconde composition selon l'invention, surmonté d'un col fileté 3 dont un bord libre délimite une ouverture 4. Dans l'ouverture 4, est monté un organe d'essorage 5.

L'ensemble 100 comprend également un dispositif d'application 10 comprenant un bouchon 11 solidaire d'une tige 13 dont une extrémité comporte un applicateur 12, configuré généralement sous forme d'un arrangement de fibres maintenues entre les deux branches d'un fil de fer torsadé. Une surface intérieure du bouchon 11 est fileté de manière à coopérer avec le filetage du col 3. Ainsi, lorsque l'applicateur 12 et la tige 13 sont disposés à l'intérieur du récipient 2, le filetage du bouchon 11 vient en engagement avec le filetage du col 3 de manière à ce que le bouchon obture de manière étanche l'ouverture 4 du récipient. De tels ensembles de conditionnement et d'application sont bien connus.

Le dispositif de chauffage 50 est conforme à ce qui est décrit dans le brevet US 6 009 884. Il comprend principalement une partie de préhension 51 et un capuchon 52. Une batterie est disposée à l'intérieur de la partie de préhension 51, et est connectée à un fil chauffant 53 configuré sous forme d'un enroulement hélicoïdal disposé sur une tige 54.

Un « switch » 55 permet de mettre en tension, respectivement d'éteindre le dispositif. Une LED 56, lorsqu'elle change de couleur, indique que le dispositif est à la température requise, et qu'il est donc prêt à être utilisé.

5 L'alimentation de la partie chauffante via la batterie est en 12 V. La puissance dissipée est d'environ 1 Watt. Le fil chauffant 53 peut être réalisé en un alliage nickel/chrome.

Dans le mode de réalisation de la figure 2, l'applicateur 12 est constitué d'un cylindre métallique dont au moins une partie de sa périphérie, est striée perpendiculairement à son axe longitudinal. Le cylindre strié est fixé, notamment par collage, au bout de la tige  
10 13. De manière diamétralement opposée relativement à la partie striée, est disposée une résistance chauffante 53, s'étendant sur sensiblement toute la longueur de l'applicateur 12. La résistance chauffante 53 peut être disposée dans une rainure ménagée longitudinalement dans la surface du cylindre.

Ainsi, la résistance chauffante 53 chauffe la seconde composition présente sur le cylindre  
15 strié, la zone striée de ce dernier servant à l'application proprement dit du produit sur les cils, ainsi qu'à leur séparation.

Selon un mode de réalisation, la seconde composition est appliqué à froid de manière classique sur les cils au moyen d'une brosse 12 puis chauffé après application :  
20 l'utilisatrice met en engagement la partie chauffante 53 du dispositif 50 avec les cils de manière à porter le dépôt de produit à la température de filant de la seconde composition puis étiré au moyen du dispositif chauffant formé sur les cils de manière à créer des fils dans le prolongement des cils.

En refroidissant, les fils sont figés dans le prolongement des cils permettant l'obtention  
25 d'un effet allongeant.

Selon un autre mode de réalisation, le mascara est sous forme solide et est utilisé avec un dispositif de chauffage 50 seul. Il est mis en contact avec la partie chauffante 53 du dispositif 50 puis chauffé de manière à porter le dépôt de produit à la température de filant  
30 de la seconde composition. Puis l'utilisatrice met en engagement la partie chauffante 53 du dispositif avec les cils puis étire au moyen du dispositif le dépôt formé sur les cils de manière à créer des fils dans le prolongement des cils

Les exemples figurant ci-après sont présentés à titre illustratif et non limitatif de  
35 l'invention. Sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique.

**Exemples 1 : Kit de Mascara**

On a préparé des mascaras ayant la composition suivante:

5

**Premières compositions**

	<b>1A</b>	<b>1B</b>	<b>1C</b>	<b>1D</b>
Huile de jojoba isomérisée trans de Pf 45 °C (Iso-Jojoba-50® de Desert Whale)	4,04	4,04	4,04	4,04
Cire de paraffine (Cerafine 56/58 de Baerlocher)	12,77	12,77	-	12,77
Cire de carnauba	3,19	3,19	3,19	15,96
Poudre de Tétrafluoroéthylène (Pf > 600°C) (Microslip 519 L® de MICRO POWDERS)	-	-	12,77	-
Néopentanoate d'octyle-2 dodécyle	-	5	-	-
Oxyde de fer noir	7,14	7,14	7,14	7,14
Gomme arabique	3,39	3,39	3,39	3,39
Hydroxyéthylcellulose	0,89	0,89	0,89	0,89
Potassium cetyl phosphate (Amphisol K de Givaudan)	2,53	2,53	2,53	2,53
Alcool stéarylique oxyéthyléné (20 moles d'OE) (BRIJ 78 d'UNIQEMA)	5,16	5,16	5,16	5,16
Alcool stéarylique oxyéthyléné (2 moles d'OE) (BRIJ 72 d'UNIQEMA)	2,44	2,44	2,44	2,44
Alcool cétylique	2,32	2,32	2,32	2,32
Simethicone	0,13	0,13	0,13	0,13
Ethanol	3	3	3	3
Conservateurs	qs	qs	qs	qs
Eau	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100

**Seconde composition**Phase A

- Mélange de cire de paraffine (30-50%) et de copolymère éthylène/acétate de vinyle  
 5 comprenant 28% d'acétate de vinyle (50 à 65%) 95%

Phase B

- Oxyde de fer noir 5%

Mode opératoire :

- 10 Cette composition est préparée dans un mélangeur extrudeur bi vis (type PRISM de THERMO ELECTRON CORPORATION, Angleterre) comprenant 6 fourreaux indépendants permettant chacun d'introduire une nouvelle phase et de fixer la température. Ils sont numérotés de 1 à 6 depuis l'entrée vers la sortie du produit. Le débit  
 15 est de 2kg/h (1000RPM).

Les ingrédients des phases A et B sont introduits respectivement dans les premier et second fourreaux, dans lesquels ils sont chauffés à 100°C puis les 2 phases sont malaxées à chaud.

- 20 La composition est ensuite refroidie dans un bac à glaçon pour obtenir de petits blocs de formule solide, qui sont ensuite soumis à un cryobroyage sur broyeur Quadro à -200C sur tamis 0.5 mm. On obtient une composition sous forme de masse pulvérulente.

- 25 Chacune des compositions 1A à 1 D est appliquée sur une éprouvette de cils (numérotées A, B, C et D) à l'aide d'une brosse à mascara conventionnelle.

On place ensuite la seconde composition sous forme de poudre sur la partie chauffante d'un applicateur chauffant (de type brosse chauffante), la composition se ramollit puis on applique la seconde composition sur l'extrémité des cils revêtus de la première composition de chaque éprouvette, en étirant le dépôt à l'aide de l'applicateur.

- 30 On applique également cette seconde composition sur l'extrémité des cils d'une éprouvette de cils « nus » non revêtus avec la première composition (nommée éprouvette E).

- 35 La seconde composition présente un caractère filant à chaud à environ 70°C avec des fils de 35 mm en moyenne. Les fils obtenus sont fins, rigides et noirs. Ils sont suffisamment rigides pour ne pas plier sous leur propre poids, restant verticaux.

On évalue ensuite la facilité de démaquillage des éprouvettes selon le protocole suivant : chaque éprouvette est pincée dans un coton imprégné de lotion démaquillante EFFACIL de Lancôme, pendant dix secondes puis l'on a tiré le coton pour la démaquiller.

On obtient les résultats suivants :

<b>Eprouvette</b>	<b>A</b> (1 <sup>ère</sup> composition 1A + 2 <sup>ème</sup> composition)	<b>B</b> (1 <sup>ère</sup> composition 1B + 2 <sup>ème</sup> composition)	<b>C</b> (1 <sup>ère</sup> composition 1C + 2 <sup>ème</sup> composition)	<b>D</b> (1 <sup>ère</sup> composition 1D + 2 <sup>ème</sup> composition)	<b>E</b> (2 <sup>ème</sup> composition seule)
<b>Facilité de démaquillage</b>	<b>Moyen</b>	<b>Facile</b>	<b>Facile</b>	<b>Facile</b>	<b>Difficile</b>

- 5 L'application sur les cils d'une première composition de « base coat », telle que décrite plus haut, avant la seconde composition permet de faciliter le démaquillage du film de mascara.

A titre de seconde composition, on peut utiliser les compositions de mascara des  
10 exemples 2, 3, 4, 5, 6 7 et 8 suivantes :

### Exemple 2

On a préparé un mascara ayant la composition suivante:

15	Coolbind 34-1300 de National Starch	20%
	Octyldodecanol	8.67%
	Potassium cetyl phosphate à 79,5% en mélange avec acide phosphorique, alcool cétylique et eau (Arlatone MAP 160K de Givaudan)	3.57%
20	Peg-30 glyceryl stearate	8.67%
	Copolymère Acrylamide/AMPS Na dans isohexadécane avec polysorbate 80 ( Simulgel 600 <sup>®</sup> de SEPPIC)	0,96% MA
	Conservateurs	qs
	Oxyde de fer noir	2.4%
25	Eau	qsp 100%

### Mode opératoire :

30 On mélange à chaud (environ 95°C) l'éthylène vinyl acétate, l'octyldodecanol, le PEG-30 glyceryl stearate, le potassium cetyl phosphate et les pigments sous forte agitation.

On réalise ensuite l'émulsion en ajoutant une partie de la phase aqueuse (eau et acrylamide/sodium acryloyldiméthyltaurate copolymère et conservateurs) chauffée à 85°C

puis après 10 minutes sous forte agitation à 80°C, on ajoute le reliquat de phase aqueuse, restée à température ambiante.

Le mascara obtenu est noir, brillant et lisse. Il présente un caractère filant à chaud avec des fils de 20 mm en moyenne. Les fils obtenus sont fins, souples et noirs.

### **Exemple 3 : Mascara**

1/ Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle)

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox<sup>®</sup> 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 75°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de – 20°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 144 200 g/Mol et une masse moyenne en nombre de 49 300, soit un indice de polydispersité I de 2.93.

2/ On prépare le mascara suivant :

Polymère poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle)	58,54%
Pigments (oxyde de fer)	2,44

Isododécane	Qsp100
-------------	--------

On mesure le dmax de la composition selon le protocole indiqué plus haut : ce mascara présente un dmax d'environ 12 mm.

#### 5 **Exemple 4 : mascara**

Copolymère styrène/butadiène (PLIOLITE S5E de Eliokem)	90%
Isododécane	10%

Ce mascara présente un caractère filant dmax, mesuré selon le protocole indiqué plus haut, d'environ 24 mm.

10

#### **Exemple 5 : mascara**

On prépare un mascara solide comprenant 100% d'homopolymère polyacétate de vinyle (RAVIFLEX BL1S de Vinavil)

15

Ce mascara présente un caractère filant dmax, mesuré selon le protocole indiqué plus haut, d'environ 29 mm.

On place la composition sur la partie chauffante d'un applicateur chauffant, la composition se ramollit puis on applique le mascara sur les cils en étirant le dépôt à l'aide de l'applicateur.

20

#### **Exemple 6 : Mascara**

On a préparé un mascara ayant la composition suivante:

25

Copolymère éthylène/vinyl acétate (ELVAX 205W de Dupont)	41,47%
Copolymère styrène/méthyl styrène/indène/styrène hydrogéné (REGALITE R1100 de Eastmann)	48,53%
Cire de paraffine	10%

30

On mélange les ingrédients à 140°C puis on laisse refroidir à température ambiante.

On obtient un mascara solide de couleur blanche.

On mesure le  $d_{max}$  de la composition selon le protocole indiqué plus haut : ce mascara présente un  $d_{max}$  d'environ 30 mm. Après chauffage, ce mascara forme des fils fins, souples et transparents.

#### 5 **Exemple 7**

On a préparé un mascara ayant la composition suivante:

	Coolbind 34-1300 de National Starch	96%
10	Oxyde de fer noir	4%

On mélange les ingrédients à 100°C puis on laisse refroidir à température ambiante.  
On obtient un mascara solide de couleur noire.

15 On mesure le  $d_{max}$  de la composition selon le protocole indiqué plus haut : ce mascara présente un  $d_{max}$  d'environ 35 mm.

#### **Exemple 8**

20 On peut préparer un mascara ayant la composition suivante:

	Résine T polyphenylsiloxane (Dow Corning (R) Z-6018 intermediate)	98%
	Pigments	2%

25 On mélange les ingrédients à 100°C puis on laisse refroidir à température ambiante.  
On obtient un mascara solide coloré.

On mesure le  $d_{max}$  de la composition selon le protocole indiqué plus haut : ce mascara présente un  $d_{max}$  d'environ 25 mm.

30 Après chauffage, ce mascara forme des fils colorés rigides et épais.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des fibres  
kératiniques comprenant l'application sur les fibres kératiniques  
5       - d'une première composition comprenant un milieu cosmétiquement acceptable  
      et  
      - d'une seconde composition comprenant au moins un composé ou un mélange  
de composés qui, lorsque la composition est portée à une température  
supérieure ou égale à 40°C, confère à ladite composition un caractère filant  
10       dmax supérieur ou égal à 5 mm, ladite seconde composition étant,  
antérieurement, simultanément, ou postérieurement à son application, portée à  
une température supérieure ou égale à 40°C.
  
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la première composition  
15       comprend un premier composé choisi parmi a) les huiles, b) les composés présentant  
une température de fusion ou une température de transition vitreuse supérieure à  
40°C, de préférence supérieure ou égale à 45°C, mieux supérieure ou égale à 50°C,  
et encore mieux, supérieure ou égale à 60 °C, et leurs mélanges.
  
- 20   3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier  
composé est présent en une teneur allant de 0,1 à 70% en poids par rapport au poids  
total de la première composition, de préférence de 0,5 à 60% en poids et mieux de 1 à  
50% en poids.
  
- 25   4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier  
composé présentant de transition de premier ordre supérieure à 40°C se présente  
sous forme de particules solides à 25°C.
  
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le  
30       composé présentant une température de transition de premier ordre supérieure à  
40°C est choisi parmi les cires, les charges, les oxyde métalliques, les particules  
métalliques et leurs mélanges.
  
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier  
35       composé comprend au moins une cire choisie parmi les cires présentant un point de  
fusion supérieur ou égal à 60°C, de préférence supérieur ou égal à 70°C.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier composé comprend au moins une charge choisie parmi les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène.
- 5 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier composé est choisi parmi les huiles non volatiles.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier composé est choisi parmi les huiles ester.
- 10
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la seconde composition présente un  $d_{max}$  supérieur ou égal à 7mm, mieux supérieur ou égal à 10mm et mieux supérieur ou égal à 15mm.
- 15 11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la seconde composition est portée à la température à laquelle elle présente le caractère filant  $d_{max}$ .
- 20 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la seconde composition est portée à une température supérieure ou égale à 45°C, mieux supérieure ou égale à 50°C et encore mieux, supérieure ou égale à 60 °C.
- 25 13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la seconde composition est portée à une température allant jusqu'à 150°C, de préférence jusqu'à 120°C, mieux jusqu'à 100°C, encore mieux jusqu'à 95°C.
- 30 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé ou le mélange de composés conférant à ladite seconde composition un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm présente un comportement thermoplastique.
15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé ou le mélange de composés conférant à ladite seconde composition un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm est choisi parmi :
- 35 a) les polymères et copolymères comprenant au moins un monomère alcène, en particulier les copolymères à base d'éthylène,  
b) les homopolymères polyacétates de vinyle,

- c) les résines siliconées,
- d) les polymères éthyléniques séquencés filmogènes, qui comprennent de préférence au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence,
- e) les copolymères de diènes et de styrène,
- f) les sulfopolyesters,
- g) les cires,
- h) les fibres,
- et leurs mélanges.
16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé ou le mélange de composés conférant à ladite seconde composition un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm est choisi parmi :
- les copolymères d'alcène et d'acétate de vinyle, en particulier les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle ;
  - les copolymères d'éthylène et d'octène,
  - les homopolymères polyacétates de vinyle,
  - les résines de silicone T, telles que les polyphenylsiloxanes,
  - les copolymères éthyléniques séquencés filmogènes est issu essentiellement de monomères choisis parmi les méthacrylates d'alkyle, les acrylates d'alkyle, et leurs mélanges,
  - les copolymères de butadiène et de styrène,
  - les copolymères obtenus par condensation de di-éthylèneglycol, cyclohexane diméthanol, acide isophtalique, acide sulfoisophtalique, et leurs mélanges.
17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé ou le mélange de composés conférant à ladite seconde composition un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm est choisi parmi les copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.
18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé ou le mélange de composés conférant à ladite seconde composition un

caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm est choisi parmi les mélanges de cire et de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.

- 5 19. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la cire est une cire de paraffine.
- 10 20. Procédé selon la revendication 18 ou 19, caractérisé en ce que le mélange de cire et de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comprend de 50 à 65% en poids de copolymère éthylène/acétate de vinyle par rapport au poids total du mélange
- 15 21. Procédé selon la revendication 18 à 20, caractérisé en ce que le mélange de cire et de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comprend de 35 to 50% en poids de cire de paraffine par rapport au poids total du mélange.
- 20 22. Procédé selon l'une des revendications 17 à 21, caractérisé en ce que le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comprend plus de 25% en poids d'acétate de vinyle par rapport au poids total du polymère.
- 20 23. Procédé selon l'une des revendications 17 à 22, caractérisé en ce que le copolymère éthylène/acétate de vinyle présente une masse moléculaire moyenne en poids ( $M_w$ ) allant de 50000 à 80000, mieux de 60 000 à 70 000, et encore mieux de 63000 à 73000.
- 25 24. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé ou le mélange de composés conférant à ladite seconde composition un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm est présent en une teneur en matières sèches supérieure ou égale à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 30 25. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé ou le mélange de composés conférant à ladite seconde composition un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm est présent en une teneur en matières sèches allant de 5 à 100% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 10 à 90% en poids et mieux de 12 à 100% en poids.

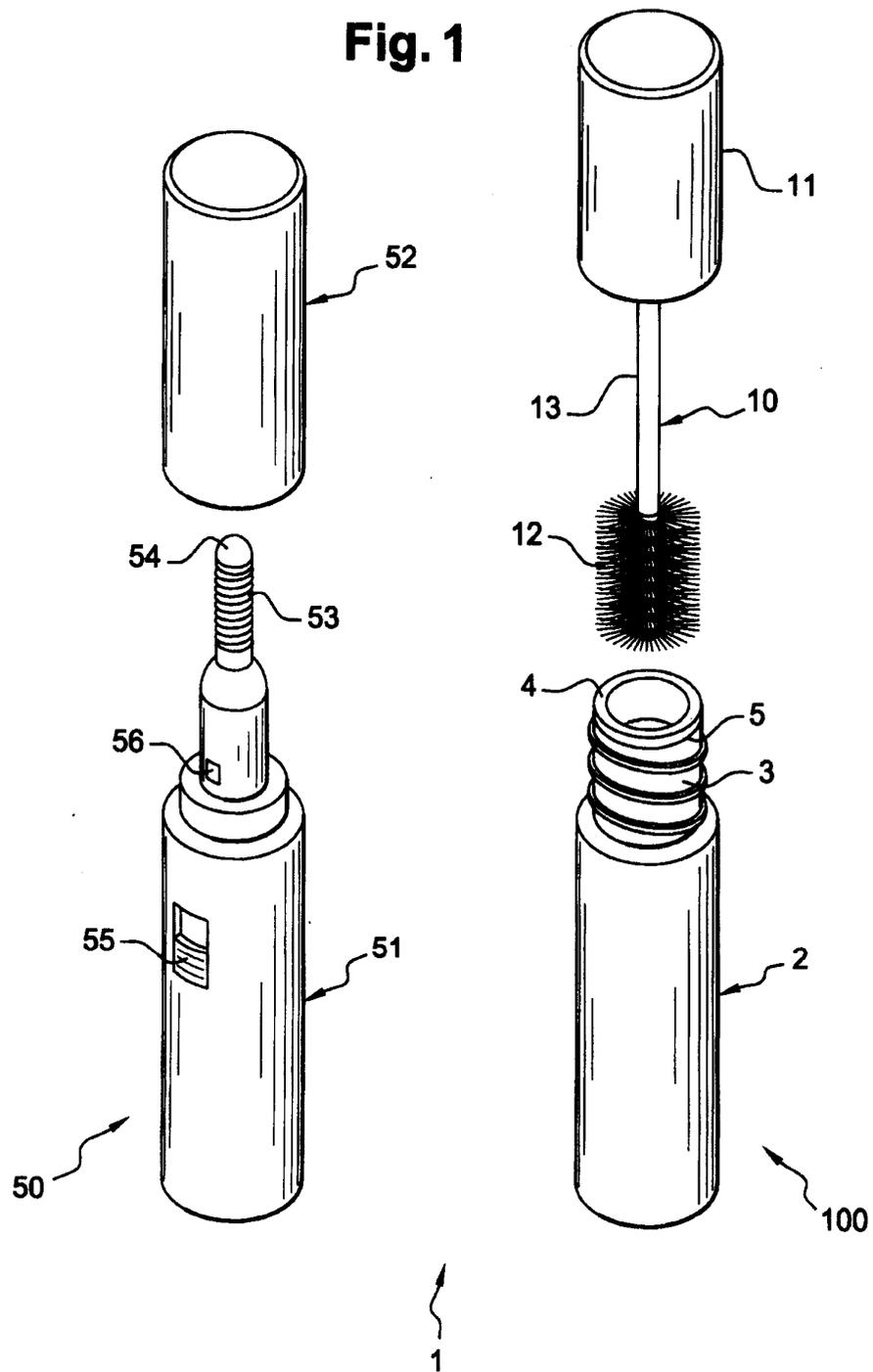
26. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la première composition comprend une phase aqueuse.
27. Procédé selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la phase aqueuse représente de 5 % à 95 % en poids, par rapport au poids total de la composition la comprenant.
28. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la première composition et la seconde composition sont des mascaras.
29. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la seconde composition est sous forme solide.
30. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la seconde composition comprend moins de 20% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition, de préférence moins de 10% en poids, et mieux moins de 5% en poids.
31. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la seconde composition est sous forme de particules, de poudre ou de masse pulvérulente.
32. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la seconde composition est portée à une température supérieure ou égale à 40°C antérieurement, simultanément ou postérieurement à son application sur les fibres kératiniques à l'aide d'un dispositif d'application comprenant des moyens de chauffage.
33. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la seconde composition est appliquée sur l'extrémité supérieure des fibres kératiniques, en particulier des cils.
34. Kit de maquillage et/ou de soin des fibres kératiniques, notamment des cils ou des sourcils, comprenant :
- une première composition comprenant un milieu cosmétiquement acceptable,
  - une seconde composition de maquillage et/ou de soin des fibres kératiniques, ladite composition comprenant au moins un composé ou un mélange de

composés qui, lorsque la composition est portée à une température supérieure ou égale à 40°C, confère à ladite composition un caractère filant dmax supérieur ou égal à 5 mm, et

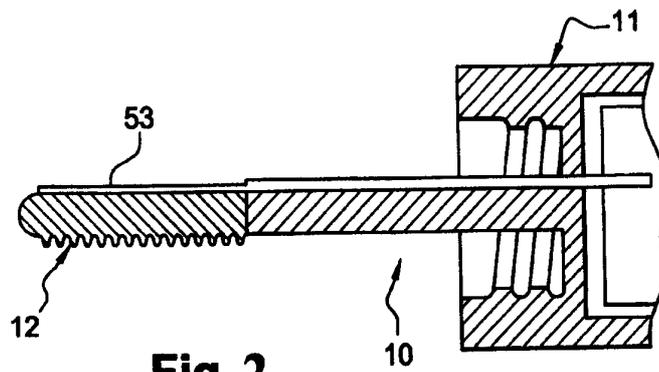
- 5 - un dispositif pour l'application desdites compositions de maquillage et/ou de soin ; et/ou des moyens de chauffage pour porter, antérieurement simultanément ou postérieurement à son application, ladite seconde composition à une température supérieure ou égale à 40°C.

1/2

Fig. 1



2/2

**Fig. 2**



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

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

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement  
national

FA 701323  
FR 0759013

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	FR 2 864 894 A (OREAL [FR]) 15 juillet 2005 (2005-07-15) * le document en entier * -----	1-34	A61K8/02 A45D40/26 A61Q1/10
A	US 3 384 547 A (PALMERIO MARIA A ET AL) 21 mai 1968 (1968-05-21) * le document en entier * -----	1-34	
X	EP 1 430 868 A (OREAL [FR]) 23 juin 2004 (2004-06-23) * alinéas [0003] - [0007], [0013]; revendications 1,2,30 * -----	1-34	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		30 juillet 2008	Yon, Jean-Michel
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0759013 FA 701323**

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 30-07-2008

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2864894      A	15-07-2005	EP      1734916 A1	27-12-2006
		WO      2005067869 A1	28-07-2005
		JP      2007517856 T	05-07-2007
		US      2008050329 A1	28-02-2008
-----			
US 3384547      A	21-05-1968	AUCUN	
-----			
EP 1430868      A	23-06-2004	AT      319417 T	15-03-2006
		CN      1522683 A	25-08-2004
		DE      60303915 T2	09-11-2006
		ES      2262960 T3	01-12-2006
		FR      2848824 A1	25-06-2004
		JP      2004203881 A	22-07-2004
		KR      20040055698 A	26-06-2004
-----			

**RECHERCHE INCOMPLÈTE  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE C**

Numéro de la demande

FA 701323  
FR 0759013

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Revendications ayant fait l'objet de recherches complètes:  
17-23

Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:  
1-16,24-34

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches:  
-

Raison pour la limitation de la recherche:

Certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche parce qu'elles se rapportent à des parties de la demande qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:

Les revendications 1 et 34 présentes ont trait à un procédé/kit de maquillage défini en faisant référence à une caractéristique ou propriété souhaitable, à savoir " conférant un caractère filant  $d_{max}$  supérieur ou égal à 5 mm".

Les revendications couvrent tous les composés présentant cette caractéristique ou propriété, alors que la demande ne fournit un fondement au sens de l'Article L.612-6 CPI et/ou un exposé au sens de l'Article L.612-5 CPI que pour un nombre très limité de tels composés. Dans le cas présent, les revendications manquent de fondement et la demande manque d'exposé à un point tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible.

Indépendamment des raisons évoquées ci-dessus, les revendications manquent aussi de clarté. En effet, on a cherché à définir le procédé/kit de maquillage au moyen du résultat à atteindre. Ce manque de clarté est, dans le cas présent, de nouveau tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible. En conséquence, la recherche n'a été effectuée que pour les parties des revendications dont l'objet apparaît être clair, fondé et suffisamment exposé, à savoir les revendications dépendantes 17 à 23 pour lesquelles une recherche s'avérait possible, tout comme sur la base des exemples 1 à 8.