

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 109 313

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 20 03797

51 Int Cl⁸ : A 61 K 8/84 (2019.12), A 61 K 8/34, 8/46, A 61 Q 19/00, 5/00, 1/00

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 15.04.20.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.10.21 Bulletin 21/42.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : L'Oréal SA — FR.

72 Inventeur(s) : PORTAL Julien et CHARRIER Alexandra.

73 Titulaire(s) : L'Oréal SA.

74 Mandataire(s) :

54 PROCÉDE DE TRAITEMENT DE MATIÈRES KÉRATINIQUES METTANT EN ŒUVRE UN POLYMÈRE ACRYLIQUE D'ANHYDRIDE EN DISPERSION HUILEUSE ET D'UN COMPOSÉ HYDROXYLE ET/OU THIOLE.

57 Titre : PROCÉDE DE TRAITEMENT DE MATIÈRES KÉRATINIQUES METTANT EN ŒUVRE UN POLYMÈRE ACRYLIQUE D'ANHYDRIDE EN DISPERSION HUILEUSE ET D'UN COMPOSÉ HYDROXYLE ET/OU THIOLE

La présente invention concerne un procédé de traitement des matières kératiniques, de préférence les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, ou la peau humaine, en particulier des lèvres et de préférence en au moins deux étapes mettant en œuvre dans un premier temps l'application sur lesdites matières d'une dispersion huileuse A) comprenant i) des particules de copolymères d'acrylates d'alkyle et acryliques d'anhydrides, ii) des agents stabilisants, iii) une ou plusieurs huiles hydrocarbonées; puis dans un deuxième temps l'application sur lesdites matières d'une composition (B) comprenant iv) un ou plusieurs composés hydroxylés et/ou thiolés, étant entendu que le procédé de l'invention met en œuvre v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) choisi(s) parmi les a) pigments, b) les actifs de soin des matières kératiniques de préférence la peau et c) les filtres UV ainsi que d) leur mélanges; les ingrédients a) à d) pouvant se trouver dans la composition (A), et/ou dans la composition (B), et/ou dans une autre composition (C).

Le procédé de l'invention permet d'obtenir un traitement desdites matières kératiniques résistantes notamment à la sueur, aux gels douches, à l'eau et aux corps gras, en particulier les huiles alimentaires végétales ou animales, et plus particulièrement végé-

tales telle que l'huile d'olive, de tournesol, de noix, noisette, etc.

Le procédé de traitement des matières kératiniques de la présente demande conviennent également pour le maquillage de la peau ou des lèvres tels que les fonds de teint, et les rouges à lèvres.

.

FR 3 109 313 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCÉDE DE TRAITEMENT DE MATIÈRES KERATINIQUES METTANT EN ŒUVRE UN POLYMERE ACRYLIQUE D'ANHYDRIDE EN DISPERSION HUILEUSE ET D'UN COMPOSE HYDROXYLE ET/OU THIOLE

- [0001] La présente invention concerne un procédé de traitement des matières kératiniques, de préférence les fibres kératiniques notamment humaines telles que les cheveux, ou la peau humaine, en particulier des lèvres, ledit procédé consistant de préférence en au moins deux étapes mettant en œuvre dans un premier temps l'application sur lesdites matières d'une dispersion huileuse (A) comprenant i) des particules de copolymères d'acrylates d'alkyle et d'anhydrides acryliques, ii) des agents stabilisants, iii) une ou plusieurs huiles hydrocarbonées ; puis dans un deuxième temps l'application sur lesdites matières d'une composition (B) comprenant iv) un ou plusieurs composés hydroxylés et/ou thiolés, étant entendu que le procédé de l'invention met en œuvre v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) choisi(s) parmi les a) pigments, b) les actifs de soin des matières kératiniques de préférence la peau ou des cheveux et c) les filtres UV ainsi que d) leur mélanges ; les ingrédients a) à d) pouvant se trouver dans la composition (A), et/ou dans la composition (B), et/ou dans une autre composition (C).
- [0002] Au cours du processus de vieillissement, il apparaît différents signes sur la peau, très caractéristiques de ce vieillissement, se traduisant notamment par une modification de la structure et des fonctions cutanées. Les principaux signes cliniques du vieillissement cutané sont notamment l'apparition de ridules et de rides profondes, en augmentation avec l'âge.
- [0003] Il est connu de traiter ces signes du vieillissement en utilisant des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant des actifs capables de lutter contre le vieillissement, tels que les α -hydroxy-acides, les β -hydroxy-acides et les rétinoïdes. Ces actifs agissent sur les rides en éliminant les cellules mortes de la peau et en accélérant le processus de renouvellement cellulaire. Toutefois, ces actifs présentent l'inconvénient de n'être efficaces pour le traitement des rides qu'après un certain nombre d'applications répétées dans la durée. Or, on cherche de plus en plus à obtenir un effet immédiat conduisant rapidement à un lissage des rides et/ou ridules et à la disparition des marques de fatigue.
- [0004] Il est connu de traiter ces signes du vieillissement en utilisant des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant des actifs capables de lutter contre le vieillissement, tels que les α -hydroxy-acides, les β -hydroxy-acides et les rétinoïdes. Ces actifs agissent sur les rides en éliminant les cellules mortes de la peau et en ac-

célérant le processus de renouvellement cellulaire. Toutefois, ces actifs présentent l'inconvénient de n'être efficaces pour le traitement des rides qu'après un certain nombre d'applications répétées dans la durée. Or, on cherche de plus en plus à obtenir un effet immédiat conduisant rapidement à un lissage des rides et/ou ridules et à la disparition des marques de fatigue.

- [0005] Les produits cosmétiques nécessitent souvent l'emploi de polymère filmogène présentant de bonnes propriétés cosmétiques pour obtenir un dépôt du produit sur les matières kératiniques. En particulier, il est nécessaire que le dépôt filmogène ne transfère pas lors du contact avec les doigts, les vêtements, ainsi qu'une bonne tenue au contact de l'eau, notamment de la pluie ou lors de la douche ou bien encore de la transpiration ainsi que le sébum, les matières grasses des aliments notamment les huiles alimentaires.
- [0006] Après application, le dépôt doit par ailleurs être aussi invisible à l'œil que possible, ne doit pas être inesthétique ou collant, et ne doit pas poudrer.
- [0007] Il est connu d'utiliser des dispersions de particules de polymère de taille nanométrique, dans des milieux organiques tels que des huiles hydrocarbonées. Les polymères sont notamment utilisés comme agent filmogène dans des produits de maquillage tels que des mascaras, des eye-liners, des ombres à paupières ou des rouges à lèvres. Le document EP-A-749747 décrit dans les exemples des dispersions dans des huiles hydrocarbonées (huile de paraffine, isododécane) de polymères acryliques stabilisés avec des copolymères dibloc polystyrène/copoly(éthylène-propylène). Le film obtenu après application de la dispersion sur la peau est peu brillant. Le document FR 1362795 décrit également l'utilisation de dispersion de particules de polymère stabilisés en surface et contenant des huiles hydrocarbonées pour le maquillage des lèvres et cils. Le document WO-A-2010/046229 décrit des dispersions dans l'isododécane de polymères acryliques stabilisés par des polymères stabilisants. Le document FR 1362795 décrit l'utilisation de dispersion de particules de polymère stabilisé en surface contenant des huiles hydrocarbonées pour le maquillage des lèvres et cils. En outre l'effet brillant notamment sur les lèvres n'est pas toujours satisfaisant.
- [0008] Ainsi, le but de la présente invention est de mettre à disposition une méthode de traitement des matières kératiniques en particulier de la peau, de préférence humaine, et plus préférentiellement du visage présentant une bonne tenue vis-à-vis des agressions extérieures, et dans le temps, ledit traitement consistant par exemple en un effet tenseur, de soin, de protection aux Ultra-Violets (UV) et/ou de maquillage comme le maquillage du visage et notamment des lèvres.
- [0009] Dans le domaine capillaire, il existe également le besoin de disposer de matériaux filmogènes qui puissent être déposés à la surface du cheveu sans l'alourdir ni coller entre elles les fibres kératiniques dont l'aspect doit demeurer aussi naturel que

possible. Ainsi, le domaine de la coloration des fibres kératiniques, il est déjà connu de colorer des fibres kératiniques par différentes techniques à partir de colorants directs pour des colorations non permanentes ou de précurseurs de colorants pour des colorations permanentes.

- [0010] La coloration non permanente ou coloration directe consiste à teindre les fibres kératiniques avec des compositions tinctoriales contenant des colorants directs. Ces colorants sont des molécules colorées et colorantes ayant une affinité pour les fibres kératiniques. Ils sont appliqués sur les fibres kératiniques pendant un temps nécessaire à l'obtention de la coloration désirée, puis rincés.
- [0011] Les colorants classiques qui sont utilisés sont en particulier des colorants du type nitré benzénique, anthraquinonique, nitropyridinique, azoïque, xanthénique, acridinique, azinique, triarylméthane ou des colorants naturels.
- [0012] Certains de ces colorants peuvent être utilisés dans des conditions éclaircissantes ce qui permet d'obtenir des colorations visibles sur des cheveux foncés.
- [0013] Il est aussi connu de teindre les fibres kératiniques de façon permanente par la coloration d'oxydation. Cette technique de coloration consiste à appliquer sur les fibres kératiniques une composition contenant des précurseurs de colorant tels que des bases d'oxydation et des coupleurs. Ces précurseurs sous l'action d'un agent oxydant vont former dans le cheveu une ou plusieurs espèces colorées.
- [0014] La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs et les colorations qui en résultent sont en général permanentes, puissantes, et résistantes aux agents extérieurs, notamment à la lumière, aux intempéries, aux lavages, à la transpiration et aux frottements.
- [0015] Pour être visibles sur cheveux foncés, ces deux techniques de coloration nécessitent une décoloration préalable ou simultanée des fibres kératiniques. Cette étape de décoloration mise en œuvre avec un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène ou des persels entraîne une dégradation non négligeable des fibres kératiniques ce qui altère leurs propriétés cosmétiques. Les cheveux ont alors tendance à devenir rêches, plus difficilement démêlables et plus fragiles.
- [0016] Une autre méthode de coloration consiste à utiliser des pigments. En effet, l'utilisation de pigment à la surface des fibres kératiniques permet en général d'obtenir des colorations visibles sur cheveux foncés puisque le pigment en surface masque la couleur naturelle de la fibre. L'utilisation de pigment pour colorer des fibres kératiniques est par exemple décrite dans la demande de brevet FR 2 741 530, qui préconise l'utilisation pour la coloration temporaire des fibres kératiniques d'une composition comprenant au moins une dispersion de particules de polymère filmogène comportant au moins une fonction acide et au moins un pigment dispersé dans la phase

continue de ladite dispersion.

[0017] Les colorations obtenues par ce mode de coloration présentent l'inconvénient de s'éliminer dès le premier shampoing.

[0018] Il est par ailleurs connu de la demande de brevet FR 2 907 678 d'effectuer des gainages colorés des cheveux à partir d'une composition comprenant un copolymère bloc polysiloxane / polyurée et un pigment. Cependant, avec une telle composition, les gainages obtenus ne sont pas toujours très homogènes et l'individualisation des cheveux n'est pas toujours très bonne.

[0019] Il est également connu du brevet EP 1 392 222 d'utiliser une composition cosmétique pour le soin et / ou le traitement des matières kératiniques comprenant un polymère supramoléculaire comportant un squelette polymérique et au moins deux groupements capables de former au moins trois liaisons hydrogène, et du brevet EP 1 435 900 d'utiliser une composition capillaire comprenant un polymère supramoléculaire comportant un squelette polymérique et au moins deux groupements capables de former au moins trois liaisons hydrogène et un agent tensio-actif ou un agent de conditionnement des cheveux.

[0020] Il est également connu d'utiliser dans d'autres domaines cosmétiques des dispersions de particules de polymère de taille nanométrique, dans des milieux organiques tels que des huiles hydrocarbonées. Les polymères sont notamment utilisés comme agent filmogène dans des produits de maquillage tels que des mascaras, des eye-liners, des ombres à paupières ou des rouges à lèvres. Le document EP-A-749747 décrit dans les exemples des dispersions dans des huiles hydrocarbonées (huile de paraffine, isododécane) de polymères acryliques stabilisés avec des copolymères dibloc polystyrène/copoly(éthylène-propylène). Le film obtenu après application de la dispersion sur la peau est peu brillant. Le document FR 1362795 décrit également l'utilisation de dispersion de particules de polymère stabilisés en surface et contenant des huiles hydrocarbonées pour le maquillage des lèvres et cils. Le document WO-A-2010/046229 décrit des dispersions dans l'isododécane de polymères acryliques stabilisés par des polymères stabilisants. Dans les préparé par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible.

[0021] Le document FR 1 362 795 décrit l'utilisation de dispersion de particules de polymère stabilisé en surface contenant des huiles hydrocarbonées pour le maquillage des lèvres et cils.

[0022] Ainsi, le but de la présente invention est également de mettre à disposition une méthode de traitement des fibres kératiniques présentant une bonne tenue aux agressions telles que le brossage, ne dégorgeant pas, résistant à la sueur, à la lumière et aux intempéries, rémanents aux shampoings et aux diverses agressions que peuvent subir les lesdites fibres sans dégradation desdites fibres et tout en conservant des fibres

kératiniques parfaitement individualisées.

- [0023] Les problèmes techniques ont été résolus par le procédé de l'invention qui est un procédé de traitement des matières kératiniques, de préférence α) les fibres kératiniques notamment humaines telles que les cheveux, ou β) la peau humaine en particulier des lèvres, comprenant l'application sur lesdites matières d'une dispersion huileuse (A), de préférence anhydre, comprenant :
- i. une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique :
 - a. de (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle, de préférence le (méth)acrylate de (C₁-C₄)alkyle et
 - b. de composé anhydride à insaturation éthylénique, de préférence d'anhydride maléique; et
 - i. un ou plusieurs agents stabilisants constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi :
 - a. les polymères de monomères (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle ; et
 - b. copolymères de (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle et (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle ; et
 - i. une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) ;
- et 'application sur lesdites matières d'une composition (B) distincte de (A), anhydre ou non, de préférence anhydre, comprenant :
- i. un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) polymérique(s) ou non, de préférence organique(s) et/ou siliconé(s) ;
- étant entendu que :
- le procédé met de l'invention en œuvre v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) choisi(s) parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs et leur mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques de préférence de la peau ou des cheveux et c) les filtres UV ainsi que d) leur mélanges les ingrédients a) à d) pouvant se trouver dans la composition (A), et/ou dans la composition (B), et/ou dans une autre composition (C) ; et

les compositions (A), (B) et (C) peuvent être appliquée ensemble ou séparément.

- [0024] Plus préférentiellement le procédé de l'invention concerne un procédé de traitement des matières kératiniques, de préférence α) les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, ou β) la peau humaine, en particulier des lèvres, comprenant :
1. l'application sur lesdites matières d'une dispersion huileuse (A), de préférence anhydre, comprenant :
 - i. une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s)

éthylénique :

- a. de (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle, de préférence le (méth)acrylate de (C₁-C₄)alkyle et
- b. de composé anhydride à insaturation éthylénique, de préférence d'anhydride maléique; et
 - i. un ou plusieurs agents stabilisants constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi :
 - a. les polymères de monomères (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle ; et
 - b. copolymères de (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle et (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle ; et
 - i. une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) ; suivie de
 - 1. l'application sur lesdites matières d'une composition (B), distincte de (A), anhydre ou non, de préférence anhydre, comprenant :
 - i. un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), de préférence thiolé(s), polymérique(s) ou non, de préférence polymérique(s), de préférence siliconé(s) ;

étant entendu que le procédé de l'invention met en œuvre v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) choisi(s) parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs et leur mélanges , b) les actifs de soin des matières kératiniques notamment de la peau ou des cheveux et c) les filtres UV ainsi que d) leur mélanges, les ingrédients a) à d) pouvant se trouver dans la composition (A), et/ou dans la composition (B), et/ou dans une autre composition (C).

[0025] Ce procédé de traitement des matières kératiniques notamment la peau en au moins deux étapes successives mettant en œuvre lors d'une première étape la dispersion huileuse (A) telle que définie ci-dessus puis lors d'une étape suivante une composition (B) comprenant un ou plusieurs composés aminés tels que définis ci-dessus et éventuellement une composition (C), permet d'obtenir un traitement desdites matières kératiniques résistant notamment à la sueur, aux gels douches, à l'eau et aux corps gras, en particulier les huiles alimentaires végétales ou animales, et plus particulièrement végétales telle que l'huile d'olive, de tournesol, de noix, noisette, etc.

[0026] Le procédé de traitement des matières kératiniques de la présente demande convient également pour le maquillage de la peau dont les lèvres tels que les fonds de teint, et les rouges à lèvres.

[0027] La présente demande de brevet a également pour objet un procédé, notamment cosmétique, de soin ou de maquillage de la peau dont les lèvres, plus particulièrement de la peau du visage, en particulier de la peau ridée, comprenant l'application topique sur la peau dont les lèvres des compositions notamment cosmétiques, (A) et (B) et éventuellement (C), telles que décrites précédemment.

- [0028] L'invention a également pour objet un procédé, notamment cosmétique, de soin de la peau, plus particulièrement de la peau du visage, en particulier de la peau ridée, comprenant l'application topique sur la peau des compositions notamment cosmétiques, (A), et (B) et éventuellement (C), telles que décrites précédemment.
- [0029] Le procédé de la présente demande de brevet est en particulier destiné à lisser la peau humaine du visage et/ou du corps et/ou à diminuer ou effacer les signes du vieillissement cutané, en particulier à réduire ou effacer les rides et/ou les ridules de la peau.
- [0030] L'invention a également pour objet l'utilisation cosmétique en tant qu'agent tenseur de la peau, en particulier d'une peau ridée, des compositions notamment cosmétiques, (A), et (B) et éventuellement (C), telles que décrites précédemment.
- [0031] On entend par « *agent tenseur* » des composés susceptibles d'avoir un effet tenseur apparent, c'est-à-dire de lisser la peau et réduire, voire faire disparaître, de façon très rapide voire immédiate les rides et les ridules.
- [0032] L'effet tenseur peut être caractérisé par un test *in vitro* de rétractation.
- [0033] La présente demande de brevet a également pour objet un procédé, notamment cosmétique, de coloration des matières kératiniques, notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant l'application topique sur les matières kératiniques des compositions notamment cosmétiques, (A) et (B) et éventuellement (C), telles que décrites précédemment étant entendu que ledit procédé de coloration met de en œuvre v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) choisi(s) parmi a) les agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs et leur mélanges, de préférence les pigments,
- [0034] Ce procédé de traitement des fibres kératiniques notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux en au moins deux étapes successives mettant en œuvre lors d'une première étape la dispersion huileuse (A) telle que définie ci-dessus puis lors d'une étape suivante une composition (B) comprenant un ou plusieurs composés hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) tels que définis ci-dessus et éventuellement une composition (C), permet d'obtenir un traitement desdites fibres résistant notamment au(x) shampoing(s) et à l'eau. Lorsque ledit procédé est un procédé de coloration tel que décrit précédemment, c'est-à-dire mettant en œuvre v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) choisi(s) parmi les a) pigments, il apparait que les couleurs obtenues sur fibres après traitement sont intenses, chromatiques, et/ou une bonne montée de couleur. Les couleurs restent en particulier chromatiques même après plusieurs shampoings successifs.
- [0035] Le procédé conforme à la présente invention permet notamment d'obtenir sur les fibres kératiniques des gainages en particulier colorés ayant une coloration visible sur tous types de fibres, notamment sur les cheveux foncés, de façon rémanente aux

shampooings tout en préservant les qualités physiques de la fibre kératinique. Un tel gainage est en particulier résistant aux agressions extérieures que peuvent subir les cheveux telles que le brushing et la transpiration. Il permet en particulier d'obtenir un dépôt lisse et homogène. Par ailleurs, on a constaté de façon surprenante que les fibres kératiniques restaient parfaitement individualisées, pouvaient être coiffés sans problème.

[0036] On entend par fibres kératiniques individualisées des fibres kératiniques notamment des cheveux qui après application de la composition et séchage ne sont pas collés (ou sont tous séparés les uns des autres) entre eux et ne forment donc pas des amas de fibres, le gainage étant formé autour de pratiquement chaque fibre.

[0037] Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :

- un « *radical alkyle* » est un groupe hydrocarboné saturé en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, en particulier en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄ tel que méthyle, éthyle, isopropyle, et t-butyle;
- un « *radical alcoxy* » est un groupe alkyle-oxy avec alkyle tel que défini précédemment de préférence alcoxy en C₁-C₄ tel que méthoxy, éthoxy ;
- l'expression « *éventuellement substitué* » attribué au radical alkyle sous-entend que ledit radical alkyle peut être substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux i) hydroxy, ii) alcoxy en C₁-C₄, iii) acylamino, iv) amino éventuellement substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄, lesdits radicaux alkyles pouvant former avec l'atome d'azote qui les portent un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- lorsque le groupement alcoxy est éventuellement substitué, cela sous-entend que le groupe alkyle est éventuellement substitué tel que défini supra.
- un radical « *cycloalkyle* » est un groupe hydrocarboné cyclique saturé comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 1 ou 2 cycles, notamment 2 cycles et comprenant de 3 à 13 atomes de carbone, de préférence entre 5 et 10 atomes de carbone, tel que cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, norbornyle, ou isobornyle le radical cycloalkyle pouvant être substitué par un ou plusieurs groupes (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, de préférence le radical cycloalkyle est un groupe isobornyle ;
- un radical « *cyclique* » est un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou insaturé, aromatique ou non aromatique, comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 1 cycle, et comprenant de 3 à 10 atomes de carbone tel que cyclohexyle ou phényle;
- un radical « *hétérocyclique* » est un groupe hydrocarboné cyclique, saturé ou

insaturé, aromatique ou non aromatique, comprenant de 1 à 3 cycles, de préférence 1 cycle, et comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, et de 1 à 5 hétéroatomes choisis parmi O, S, et N tel que morpholinyle, pipérazinyle, pipéridinyle, furyle, pyridinyle, indolyle ;

- un radical « *aryle* » est un radical cyclique hydrocarboné, insaturé aromatique, comprenant de 6 à 12 atomes de carbones, mono ou bicyclique, fusionné ou non, de préférence le groupe aryle comprend 1 cycle et à 6 atomes de carbone tel que phényle ;
- un radical « *aryloxy* » est un radical aryle-oxy i.e. aryl-O- avec aryle tel que défini précédemment, de préférence phénoxy;
- un radical « *aryl(C₁-C₄)alcoxy* » est un radical aryl-(C₁-C₄)alkyle-O-, de préférence benzoxy ;
- un « *groupe alkylène* » représente un chaîne divalente en C₁-C₁₈ ; particulièrement en C₁-C₆, plus particulièrement en C₁-C₂ lorsque la chaîne est linéaire ; éventuellement substituée par un ou plusieurs, identiques ou différents, groupements choisis parmi, (C₁-C₂)alcoxy, (di)(C₁-C₂) (alkyl)amino, R^a-Z^a-C(Z^b)-, et R^a-Z^a-S(O)_t- avec Z^a, Z^b, identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe NR^{a'}, R^a, représentant un métal alcalin, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou alors est absent si une autre partie de la molécule cationique et R^{a'} représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle et t vaut 1 ou 2 ; de préférence le groupe « *alkylène* » est un groupe hydrocarboné saturé divalent en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, en particulier en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₄ tel que méthylène, éthylène, ou propylène ;
- une « *chaîne hydrocarbonée divalente en C₁-C₃₀, saturée ou insaturée, éventuellement substituée* », représente une chaîne hydrocarbonée, particulièrement en C₁-C₈, comprenant éventuellement une ou plusieurs doubles liaisons π, conjuguée ou non, particulièrement la chaîne hydrocarbonée est saturée ; ladite chaîne est éventuellement substituée par un ou plusieurs, identiques ou différents, groupements choisis parmi, (C₁-C₂)alcoxy, (di)(C₁-C₂) (alkyl)amino, R^a-Z^a-C(Z^b)-, et R^a-Z^a-S(O)_t- avec Z^a, Z^b, identiques ou différents, représentant un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe NR^{a'}, R^a, représentant un métal alcalin, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou alors est absent si une autre partie de la molécule cationique et R^{a'} représentant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle et t vaut 1 ou 2 ;
- les radicaux « *aryle* » ou « *hétéroaryle* » ou la partie aryle ou hétéroaryle d'un radical peuvent être substitués par au moins un substituant porté par un atome de carbone, choisi parmi :

- un radical alkyle en C₁-C₈, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux choisis parmi les radicaux hydroxy, alcoxy en C₁-C₂, (poly)-hydroxyalkoxy en C₂-C₄, acylamino, amino substitué par deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C₁-C₄, éventuellement porteurs d'au moins un groupement hydroxy ou, les deux radicaux pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, de préférence de 5 ou 6 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement un autre hétéroatome identique ou différent de l'azote ;
- un atome d'halogène;
- un radical alcoxy en C₁-C₂ ;
- un radical hétérocycloalkyle à 5 ou 6 chaînons ;
- un radical acylamino (-NR-COR') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R' est un radical alkyle en C₁-C₂ ; un radical carbamoyle ((R)₂N-CO-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄; un radical alkylsulfonylamino (R'SO₂-NR-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R' représente un radical alkyle en C₁-C₄, un radical phényle ; un radical aminosulfonyle ((R)₂N-SO₂-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄,
- un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
- un groupement cyano ;
- un groupement polyhalogénoalkyle, préférentiellement le trifluorométhyle ;

la partie cyclique ou hétérocyclique d'un radical non aromatique peut être substituée par au moins un substituant choisi parmi les groupements :

- aloxy en C₁-C₄,
- alkyle en C₁-C₄,
- alkylcarbonylamino (RCO-NR'-) dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ et le radical R est un radical alkyle en C₁-C₂;
- alkylcarbonyloxy (RCO-O-) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C₁-C₄, groupement amino éventuellement substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C₁-C₄, lesdits radicaux alkyle pouvant

- former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
- alkoxy-carbonyle (RG-CO-) dans lequel le radical R est un radical alcoxy en C₁-C₄, G est un atome d'oxygène, ou un groupement amino éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₄ lui-même, ledit radical alkyle pouvant former avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle comprenant de 5 à 7 chaînons, saturé ou insaturé éventuellement substitué comprenant éventuellement au moins un autre hétéroatome différent ou non de l'azote ;
 - un radical cyclique, hétérocyclique, ou une partie non aromatique d'un radical aryle ou hétéroaryle, peut également renfermer un ou plusieurs groupements oxo ;
 - une chaîne hydrocarbonée est insaturée lorsqu'elle comporte une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples de préférence une ou plusieurs double liaisons ;
 - un « *radical hétéroaryle* » représente un groupement mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 5 à 22 chaînons, de 1 à 6 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement un radical hétéroaryle est choisis parmi acridinyle, benzimidazolyle, benzobistriazolyle, benzopyrazolyle, benzopyridazinyle, benzoquinolyle, benzothiazolyle, benzotriazolyle, benzoxazolyle, pyridinyle, tetrazolyle, dihydrothiazolyle, imidazopyridinyle, imidazolyle, indolyle, isoquinolyle, naphthoimidazolyle, naphthooxazolyle, naphthopyrazolyle, oxadiazolyle, oxazolyle, oxazolopyridyle, phénazinyle, phénooxazolyle, pyrazinyle, pyrazolyle, pyrilyle, pyrazoyl-triazyle, pyridyle, pyridinoimidazolyle, pyrrolyle, quinolyle, tétrazolyle, thiadiazolyle, thiazolyle, thiazolopyridinyle, thiazoylimidazolyle, thiopyrylyle, triazolyle, xanthyle.

[0038] *La dispersion huileuse (A)*

[0039] Le procédé de l'invention met en œuvre au moins une dispersion huileuse (A) de i) particules d'au moins un polymère stabilisé en surface par ii) au moins un agent stabilisant dans un milieu de préférence anhydre, contenant en outre iii) au moins une huile hydrocarbonée.

[0040] De plus, les dispersions selon l'invention sont constituées de particules, généralement sphériques, d'au moins un polymère stabilisé en surface, dans un milieu de préférence non aqueux.

[0041] *Particules de polymères i)*

[0042] La ou les particules de la dispersion du procédé de l'invention est(sont) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique de a) (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle et de b) de composé anhydride à insaturation éthylénique.

[0043] Par « *copolymère éthylénique* » on entend un polymère issu de la polymérisation de deux monomères : du monomère a) (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle et du monomère b) de composé anhydride à insaturation éthylénique.

[0044] Par « *composé anhydride à insaturation éthylénique* » on entend un composé anhydride d'acide carboxylique comprenant au moins une insaturation éthylénique $-(R_a)C=C(R_b)-$, $-C(R_a)=C(R_b)-R_c$ ou $>C=C(R_a)-R_b$, avec R_a, R_b, et R_c, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, de préférence hydrogène. En particulier le composé anhydride à insaturation éthylénique est un composé cyclique, de préférence ayant 5 ou 6 chaînons, et comprenant une insaturation éthylénique.

[0045] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le polymère constituant les particules i) est un copolymère d'acrylate :

a) de formule H₂C=C(R)-C(O)-O-R' avec R représentant un atome d'hydrogène ou groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, et R' représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire en particulier en (C₁-C₃)alkyle, tel que méthyle ou éthyle, de préférence (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire en particulier en (C₁-C₃)alkyle ; et

b) d'un monomère anhydride à insaturation éthylénique

[0046] Particulièrement le polymère des particules est un polymère de (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire en particulier en (C₁-C₃)alkyle et de monomère anhydride à insaturation éthylénique.

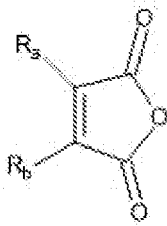
[0047] Les monomères a) sont de préférence choisis parmi le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, le (méth)acrylate de tertio-butyle.

[0048] Avantagement, on utilise un monomère d'acrylate d'alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire en particulier en (C₁-C₃). Préférentiellement a) est choisis parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle.

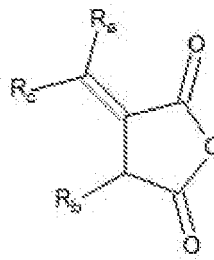
[0049] Le polymère des particules comprend également un monomère anhydride à insaturation éthylénique b).

[0050] Préférentiellement le ou les composés anhydride à insaturation éthylénique b) de l'invention sont choisis parmi les dérivés de l'anhydride maléique (Ia) et l'anhydride itaconique (Ib)

Formules (Ia) et (Ib) dans



(Ia)



(Ib)

lesquelles Ra, Rb et Rc, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C1-C4)alkyle, de préférence Ra, Rb, et Rc représentent un atome d'hydrogène.

- [0051] Plus préférentiellement, le monomère anhydride à insaturation éthylénique de l'invention est de formule (Ia) et encore plus préférentiellement est l'anhydride maléique.
- [0052] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les polymères des particules i) comprennent, ou consistent essentiellement en, de 80 à 99,99 % en poids, de monomère a) et de 0,01 à 20 % en poids de monomère b), par rapport au poids total du polymère.
- [0053] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les copolymères des particules i) de la dispersion (A) comprennent, de 80 à 99,99 % en poids, de l'ingrédient a) et de 0,01 à 20 % en poids de l'ingrédient b), par rapport au poids total du ou des copolymères. La quantité préférée de a) est comprise entre 80 et 99,99 % en poids par rapport au poids total du ou des copolymères), en particulier entre 85 et 98 %, plus préférentiellement entre 87 et 94 % en poids par rapport au poids total du ou des copolymères.
- [0054] Le polymère des particules peut être choisi parmi : les copolymères acrylate de méthyle/anhydride maléique ; les copolymères acrylate d'éthyle/anhydride maléique ; et les copolymères acrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/anhydride maléique.
- [0055] Avantageusement, le polymère des particules est un polymère non réticulé.
- [0056] Le polymère des particules de la dispersion a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre allant de 2 000 à 10 000 000.
- [0057] Le polymère des particules peut être présent dans la dispersion (A) en une teneur allant de 20 à 60 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion (A), en particulier entre 21 % à 58,5 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion (A), de préférence allant de 30 à 50 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion (A), plus préférentiellement allant de 36 % à 42 % en poids par rapport au poids total de la dispersion (A).
- [0058] De préférence la ou les particules sont constituées de copolymère a) et b) qui

constituent le cœur de ladite particule.

- [0059] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les particules i) sont constituées de copolymères a) et b) avec un rapport pondéral a)/b) compris inclusivement entre 5,5 et 20, de préférence entre 6,5 et 16, encore plus préférentiellement entre 6,6 et 15,6.
- [0060] *Le ou les agents stabilisants ii)*
- [0061] La dispersion (A) selon l'invention comprend également un ou plusieurs agents stabilisants ii). De préférence un seul type d'agent stabilisant ii) est utilisé dans l'invention.
- [0062] Le ou les agents stabilisants de l'invention est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi c) les polymères de monomères (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle ; et d) les copolymères de (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle et (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle.
- [0063] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention l'agent stabilisant ii) est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi
- c) les polymères de monomères de formule H₂C=C(R)-C(O)-O-R'' avec R représentant un atome d'hydrogène ou groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, et R'' représentant un groupe (C₅-C₁₀)cycloalkyle tel que norbornyle, ou isobornyle de préférence isobornyle ; et
- d) les copolymères de H₂C=C(R)-C(O)-O-R' et de H₂C=C(R)-C(O)-O-R'' avec R, R' et R'' tels que définis précédemment.
- [0064] Particulièrement l'agent stabilisant ii) est un polymère de (méth)acrylate d'isobornyle choisi parmi l'homopolymère de (méth)acrylate d'isobornyle et les copolymères statistiques de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄ de préférence présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle / (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄ supérieur à 4 ;Avantageusement, ledit rapport pondéral va de 4,5 à 19.
- [0065] Pour ces copolymères statistiques, le rapport pondéral défini permet d'obtenir une dispersion de polymère stable, notamment après un stockage de 7 jours à température ambiante.
- [0066] Avantageusement, l'agent stabilisant est choisi parmi : les homopolymères d'acrylate d'isobornyle, les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle, les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyle, et les copolymères statistiques d'acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acrylate, d'éthyle selon le rapport pondéral décrit précédemment.
- [0067] Avantageusement, l'ensemble ii) agent(s) stabilisant(s) + i) particule(s) de polymère(s) présents dans la dispersion (A) comprend de 10 à 50 % en poids de copolymères d) et de 50 à 90 % en poids de polymères c), par rapport au poids total de

l'ensemble ii) agent stabilisant(s) + i) particule(s) de polymère(s).

- [0068] Préférentiellement, l'ensemble ii) agent(s) stabilisant(s) + ii) particule(s) de polymère(s) présents dans la dispersion comprend de 15 à 30 % en poids de copolymères d) et de 70 à 85 % en poids de polymères c), par rapport au poids total de l'ensemble ii) agent(s) stabilisant(s) + i) particule(s) de polymère(s).
- [0069] *La ou les huiles hydrocarbonées iii)*
- [0070] La dispersion (A) selon l'invention comprend une ou plusieurs huiles hydrocarbonée, identiques ou différentes, de préférence identiques.
- [0071] Par « *huile* » on entend un corps gras liquide à température ambiante à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique.
- [0072] Par « *huile hydrocarbonée* », on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes, ester, éther, acide carboxylique, amide.
- [0073] L'huile hydrocarbonée peut être volatile ou non volatile
- [0074] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la ou les huiles hydrocarbonée sont volatiles ou sont un mélange d'huiles différentes volatiles plus préférentiellement choisies parmi l'isododécane.
- [0075] Selon un autre mode de réalisation particulier la ou les huiles hydrocarbonées sont un mélange d'une huile volatile et d'une huile non volatile.
- [0076] Par « *huile volatile* », on entend une huile (ou milieu non aqueux) susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et à pression atmosphérique. L'huile volatile est une huile cosmétique volatile, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et à pression atmosphérique, en particulier, ayant une pression de vapeur allant de 0,13 Pa à 40 000 Pa (10^{-3} à 300 mm Hg), et de préférence, allant de 1,3 Pa à 13 000 Pa (0,01 à 100 mm Hg), et préférentiellement allant de 1,3 Pa à 1300 Pa (0,01 à 10 mm Hg).
- [0077] Par « *huile non volatile* », on entend une huile ayant une pression de vapeur inférieure à 0,13 Pa.
- [0078] Comme huiles siliconées volatiles, on peut citer les huiles de silicones linéaires ou cycliques volatiles, notamment, celles ayant une viscosité \diamond 8 centistokes (cSt) (8×10^{-6} m²/s), et ayant, notamment, de 2 à 10 atomes de silicium, et en particulier, 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, les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane,

l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane, et leurs mélanges.

[0079] Comme huiles siliconées non volatiles, on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles, linéaires ou cycliques; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy et/ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphényl siloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyl diphényl trisiloxanes, les 2-phényl éthyl triméthyl-siloxysilicates et les huiles silicones pentaphénylées. L'huile hydrocarbonée peut être choisie parmi :

[0080] les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone, et notamment :

- les alcanes ramifiés en C₈-C₁₄ comme les isoalcanes en C₈-C₁₄ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé

2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isodécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls,

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

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

- les huiles hydrocarbonées d'origine végétale telles que les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de C₄ à C₂₄, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment des triglycérides d'acide heptanoïque ou d'acide octanoïque, ou bien encore les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; le beurre de karité ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810[®], 812[®] et 818[®],

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

- les esters de synthèse comme les huiles de formule $R_1C(O)-O-R_2$ dans laquelle R_1 représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et R_2 représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que $R_1 + R_2$ soit ≤ 10 , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, les benzoates d'alcools en C_{12} à C_{15} , le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyl-dodécyle, des heptanoates, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle, le lactate de 2-octyl-dodécyle ; les esters de polyols et les esters du pentaérythritol,

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

[0081] La dispersion (A), peut comprendre une huile siliconée en plus de l'huile hydrocarbonée. Si de l'huile siliconée se trouve dans la dispersion (A), de préférence elle se trouve en quantité qui ne dépasse pas 10% en poids par rapport à poids de la dispersion (A), plus particulièrement dans une quantité inférieure à 5 % et plus préférentiellement 2%. On entend par « *huile siliconée* », une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O. L'huile siliconée peut être volatile ou non volatile.

[0082] Selon un mode de réalisation particulier, la dispersion (A) comprend une huile hydrocarbonée en un teneur allant de 60 à 100 % en poids du poids total des huiles présentes dans la composition et de 0 à 40 % en poids d'huile siliconée. Selon un mode préféré de l'invention, la composition contient comme huile uniquement une huile hydrocarbonée.

[0083] Avantageusement, la ou les huiles hydrocarbonées de l'invention sont apolaires i.e. formée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

[0084] La ou les huiles hydrocarbonées sont de préférence choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone, en particulier volatiles, plus particulièrement les huiles apolaires, décrites précédemment.

[0085] Préférentiellement, la ou les huiles hydrocarbonée de l'invention sont l'isododécane.

[0086] Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention la ou les huiles hydrocarbonées sont un mélange d'huile non volatile et volatile de préférence le mélange comprend l'isododécane comme huile volatile. En particulier dans le mélange l'huile non volatile est une huile silicone phénylée de préférence choisie parmi les huiles

silicones pentaphénylées.

- [0087] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les compositions mises en œuvre dans le procédé (B), et (C) comprennent également au moins une huile telle que définie précédemment, notamment une huile hydrocarbonée.
- [0088] Les particules de polymère de la dispersion ont de préférence une taille moyenne en nombre en allant de 5 et 500 nm, notamment allant de 10 à 400 nm, et mieux allant de 20 à 300 nm..
- [0089] Méthode de préparation de la dispersion (A)
- [0090] Sans que ce soit limitatif, d'une manière générale, la dispersion selon l'invention peut être préparée de la manière suivante :
- [0091] La polymérisation est effectuée en « *dispersion* », c'est-à-dire par précipitation du polymère en cours de formation, avec protection des particules formées avec un ou plusieurs agents stabilisants, de préférence un agent stabilisant.
- Dans une première étape, on prépare le polymère stabilisant (ou agent stabilisant ii)) en mélangeant le ou les monomères constituant le polymère stabilisant c) ou d), avec vi) un amorceur radicalaire, dans un solvant appelé solvant de synthèse, et en polymérisant ces monomères ;
 - Dans une deuxième étape, on ajoute au polymère stabilisant formé à l'étape précédente, les monomères constituant le polymère des particules i) et on effectue la polymérisation de ces monomères ajoutés en présence de l'amorceur radicalaire.
- [0092] Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée iii) non volatile, on peut effectuer la polymérisation dans un solvant organique apolaire (solvant de synthèse) puis ajouter l'huile hydrocarbonée non volatile (qui doit être miscible avec ledit solvant de synthèse) et distiller sélectivement le solvant de synthèse.
- [0093] Le ou les agent(s) cosmétique(s) de préférence pigment(s) est(sont) ajouté(s) lors de la première étape. Selon une autre variante le(s) agent(s) cosmétique(s) de préférence pigment(s) est(sont) ajouté(s) lors de la deuxième étape ou après la deuxième étape.
- [0094] On choisit donc un solvant de synthèse tel que les monomères du polymère stabilisant, et l'amorceur radicalaire, y sont solubles, et les particules de polymère obtenu y sont insolubles afin qu'elles y précipitent lors de leur formation.
- [0095] En particulier, on choisit le solvant de synthèse qui est organique apolaire de préférence choisi parmi les alcanes tels que l'heptane ou le cyclohexane.
- [0096] Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée iii) volatile, on peut directement effectuer la polymérisation dans ladite huile qui joue donc également le rôle de solvant de synthèse. Les monomères doivent également y être solubles, ainsi que l'amorceur radicalaire, et le polymère des particules obtenu doit y être insoluble.
- [0097] Le ou les agent(s) cosmétique(s) v) de préférence pigment(s) peu(ven)t ajouté(s) lors de la première étape. Selon une autre variante le(s) colorant(s) et/ou pigment(s)

est(sont) ajouté(s) lors de la deuxième étape ou après la deuxième étape.

- [0098] On choisit donc un solvant de synthèse tel que les monomères du polymère stabilisant, et l'amorceur radicalaire, y sont solubles, et les particules de polymère obtenu y sont insolubles afin qu'elles y précipitent lors de leur formation.
- [0099] En particulier, on choisit le solvant de synthèse qui est organique apolaire de préférence choisi parmi les alcanes tels que l'heptane ou le cyclohexane.
- [0100] Lorsque le milieu non aqueux est une huile hydrocarbonée iii) volatile, on peut directement effectuer la polymérisation dans ladite huile qui joue donc également le rôle de solvant de synthèse. Les monomères doivent également y être solubles, ainsi que l'amorceur radicalaire, et le polymère des particules obtenu doit y être insoluble.
- [0101] Les monomères sont de préférence présents dans le solvant de synthèse, avant polymérisation, à raison de 5 % à 45 % en poids. La totalité des monomères peut être présente dans le solvant avant le début de la réaction, ou une partie des monomères peut être ajoutée au fur et à mesure de l'évolution de la réaction de polymérisation.
- [0102] La polymérisation est préférentiellement effectuée en présence vi) d'un ou plusieurs amorceurs radicalaires notamment de type :
 - peroxyde en particulier choisi parmi le tert-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate : Trigonox 21S ; 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexane : Trigonox 141 ; tertbutyl peroxyvalate : Trigonox 25C75 de chez AkzoNobel ; ou
 - azoïque en particulier choisi parmi AIBN : azobisisobutyronitrile ; V50 : 2,2'-azo-bis(2-amidinopropane) dihydrochlorure.
- [0103] La polymérisation est de préférence effectuée à une température allant de 70 à 110 °C et à pression atmosphérique.
- [0104] Les particules de polymère i) sont stabilisées en surface, lorsqu'elles se forment lors de la polymérisation, grâce à l'agent stabilisant ii).
- [0105] La stabilisation peut être effectuée par tout moyen connu, et en particulier par ajout direct de l'agent stabilisant ii), lors de la polymérisation.
- [0106] L'agent stabilisant ii) est de préférence également présent dans le mélange avant polymérisation des monomères du polymère des particules i). Toutefois, il est également possible de l'ajouter en continu, notamment lorsque l'on ajoute également en continu les monomères du polymère des particules i).
- [0107] On peut utiliser de 10 à 30% en poids du ou des agents stabilisants par rapport au poids total de monomères mis en œuvre (agents stabilisants ii) + particules de polymères i)), et de préférence de 15 à 25% en poids.
- [0108] La dispersion de particules de polymère (A) comprend avantageusement de 30 à 65 % en poids de matières sèches, par rapport au poids total de ladite dispersion, et de préférence de 40 à 60 % en poids par rapport au poids total de ladite dispersion.
- [0109] La composition selon l'invention comprend de préférence une teneur en polymères

de particule i) + polymères dispersant ii) allant de 1 à 50 % en poids, par rapport au poids total composition (A), et de préférence allant de 2 à 30 % en poids.

[0110] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la dispersion (A) selon l'invention est une composition anhydre.

[0111] Par dispersion ou composition « *anhydre* » on entend une dispersion ou composition contenant moins de 2 % en poids d'eau, voire moins de 0,5 % d'eau, et notamment exempte d'eau. Le cas échéant, d'aussi faibles quantités d'eau peuvent notamment être amenées par des ingrédients de la composition qui peuvent en contenir des quantités résiduelles.

[0112] Selon un autre mode de réalisation de la présente demande de brevet, la dispersion (A) se trouve en émulsion inverse i.e. de type eau dans huile (E/H) ou « water in oil (W/O) ». Dans ce cas la composition comprend un ou plusieurs tensioactifs, de préférence non ionique. Les émulsions inverses de (A) sont de préférences choisies dans le maquillage et notamment dans les mascaras.

[0113] *La composition (B)*

[0114] La composition B du procédé de l'invention comprend un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), organique(s) ou inorganique(s), polymérique(s) ou non, de préférence organique(s) ou siliconé(s) :

[0115] *Le ou les composés hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) iv) :*

[0116] Le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) de l'invention peu(ven)t être organique(s) ou inorganique(s), de préférence organique(s).

[0117] Selon une variante avantageuse le un ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) est(sont) siliconé(s), c'est-à-dire qu'ils comportent un ou plusieurs groupe hydroxy, ou un ou plusieurs groupes thiols ou un ou plusieurs groupes hydroxy et un ou plusieurs groupes thiols, ils comportent en outre au moins une chaîne siloxane.

[0118] Par « *composé(s) hydroxylé(s)* » on entend un ou plusieurs composés comprenant un ou plusieurs groupes hydroxy -OH, de préférence plusieurs groupes hydroxy.

[0119] Par « *composé(s) thiolé(s)* » on entend un ou plusieurs composés comprenant un ou plusieurs groupes thiol ou mercapto -SH, de préférence plusieurs groupes thiol.

[0120] Par « *composé(s) hydroxylé(s) et thiolé(s)* » on entend un ou plusieurs composés comprenant un ou plusieurs groupes thiol et un ou plusieurs groupes hydroxy.

[0121] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) sont inorganiques. On peut citer par exemple les silicones polythiols et les silices polythiols.

[0122] *Le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) non polymérique(s)*

[0123] Selon un mode de réalisation de l'invention, le ou les composé hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), est(sont) organique(s), non polymérique(s) de formule (II), ainsi que leurs solvates tels que les hydrates :

(HO)_pL(SH)_q (II)

Formule (II) dans laquelle :

- p et q, identiques ou différents, représentent un nombre entier étant entendu que la somme p+q est supérieure ou égal à 2, de préférence la somme p+q est comprise inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5 ;
- L désigne un groupe multivalent (au moins divalent), en particulier comprenant entre 1 et 500 atomes de carbone et/ou de silicium, plus particulièrement entre 2 et 40 atomes de carbone et/ou de silicium, encore plus particulièrement entre 3 et 30 atomes de carbone et/ou de silicium, de préférence entre 6 et 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé ;

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

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

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

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

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

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

[0124] Par composé(s) « *non polymérique(s)* », on entend un ou plusieurs composé(s) qui n'est ou ne sont pas directement obtenu(s) par une réaction de polymérisation de monomères.

[0125] Selon un mode de réalisation de l'invention, le ou les composé hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), est(sont) hydroxylé(s), non polymérique(s) i.e. de formule (II) dans lequel q vaut 0, et p est un entier supérieur ou égal à 2, de préférence p est un entier compris inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.

[0126] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) est(sont) choisi(s) parmi les composés polyhydroxylés. Notamment, le ou les composés polyhydroxylés comprennent particulièrement de 2 à 20 atomes de carbone, notamment le ou les composé(s) polyhydroxylé(s) est(sont) non polymérique(s).

[0127] Les composés polyhydroxylés et/ou thiolés de l'invention, liposolubles ou non, de

préférence liposolubles.

- [0128] Par composé « *liposoluble* », on entend un composé soluble ou miscible à au moins 1 % en poids dans l'isododécane à 25 °C.
- [0129] Le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) mis en œuvre dans le procédé selon l'invention est (sont) notamment choisi(s) parmi les composés hydroxyalcoxysiloxanes ou thioalcoxysiloxanes, étant entendu que ces composés peuvent comprendre en outre un ou plusieurs groupes amine primaire ou secondaire.
- [0130] Le composé polyhydroxylé mis en œuvre dans le procédé de l'invention est un composé organique comprenant au moins 2 fonctions hydroxy. Ce composé peut comprendre d'autres fonctions chimiques non réactives telles que les fonctions esters, amides, cétone, uréthanes. Il est possible d'utiliser un mélange de composés polyhydroxylés distincts.
- [0131] Selon une autre variante, le composé polyhydroxylé mis en œuvre dans le procédé de l'invention est un composé inorganique comprenant au moins 2 fonctions hydroxy. Ce composé peut comprendre d'autres fonctions chimiques non réactives telles que les fonctions esters, amides, cétone, uréthanes. Il est possible d'utiliser un mélange de composés polyhydroxylés distincts tel qu'un mélange de composé(s) polyhydroxylé(s) organique(s) et inorganique(s).
- [0132] Selon un autre mode de réalisation particulier le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), sont choisis parmi les composés polyhydroxylés, polythiolés, et polyhydroxylés et polythiolés polymériques.
- [0133] Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé polyhydroxylé est un composé
organique non polymérique de formule (IIa) :
L(OH)_p (IIa)
Formule (IIa) dans laquelle :
- p désigne un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5 ;
 - L est tel que défini précédemment, de préférence L désigne un radical multivalent (au moins divalent) comprenant entre 8 et 30 atomes de carbone et/ou de silicium, de préférence entre 10 et 20 atomes de carbone et/ou de silicium, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé, L pouvant en outre être interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et/ou comprendre une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions amino, éther, thioéther, ester, thioester, cétone, thiocétone, amide et thioamide.
- [0134] Le composé polyol est de préférence un composé diol.
- [0135] De préférence L désigne un radical multivalent en C₈-C₁₈, notamment linéaire.
- [0136] Préférentiellement, le polyol liposoluble est un diol en C₈-C₁₈, notamment linéaire.

Avantageusement, la chaîne en C₈-C₁₈ est une chaîne hydrocarbonée i.e. formée de carbone et d'hydrogène.

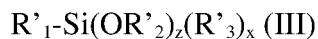
- [0137] En particulier, le polyol liposoluble est un diol linéaire en C₈-C₁₆, notamment en C₁₀-C₁₄.
- [0138] Comme polyol de formule (IIa), on peut citer le 1,8-octanediol, le 1,10-décaneediol, le 1,12-dodécaneediol, le 1,14-tétradécaneediol, le 1,16-hexadécaneediol, le 1,18-octadécaneediol.
- [0139] De préférence, on utilise le 1,10-décaneediol, le 1,12-dodécaneediol, le 1,14-tétradécaneediol. Préférentiellement, on utilise le 1,12-dodécaneediol.
- [0140] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le ou les composés hydroxylés et/ou thiolés sont choisis parmi les composés polythiolés également appelés « *polymercapto* ».
- [0141] Les composés polythiolés de l'invention peuvent être hydrosolubles ou liposolubles, de préférence liposolubles.
- [0142] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) est(sont) choisi(s) parmi les composés polythiolés. Notamment, le ou les composés polythiolés comprennent particulièrement de 2 à 20 atomes de carbones.
- [0143] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les composé hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), est(sont) thiolé(s), non polymérique(s) i.e. de formule (II) dans lequel p vaut 0, et q est un entier supérieure ou égal à 2, de préférence p est un entier compris inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.
- [0144] En particulier le ou les composés polythiolés sont des composés organiques non polymériques de formule (IIb) :
- L(SH)_q (IIb)
- Formule (IIb) dans laquelle L est tel que défini pour (IIa) et q représente un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.
- [0145] Le ou les composés polythiolés sont de préférence des composés dithiols.
- [0146] De préférence L désigne un radical multivalent en C₈-C₁₈, notamment linéaire. Préférentiellement, le polythiol liposoluble est un dithiol en C₈-C₁₈, notamment linéaire. Avantageusement, la chaîne en C₈-C₁₈ est une chaîne hydrocarbonée i.e. formée de carbone et d'hydrogène. En particulier, le polythiol liposoluble est un diol linéaire en C₈-C₁₆, notamment en C₁₀-C₁₄.
- [0147] Comme polyol de formule (IIb), on peut citer le 1,8-octanedithiol, le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le 1,14-tétradécanedithiol, le 1,16-hexadécanedithiol, le 1,18-octadécanedithiol.
- [0148] De préférence, on utilise le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le

1,14-tétradécanedithiol. Préférentiellement, on utilise le 1,12-dodécanedithiol.

[0149] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le ou les composé hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), est(sont) hydroxylé(s) et thiolé(s), non polymérique(s) i.e. de formule (II) dans lequel q et p sont des entiers supérieurs ou égaux à 1, de préférence la somme $p + q$ est un entier compris inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5, de préférence $q > p$.

[0150] Selon encore un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) est(sont) choisi(s) parmi les composés (poly)hydroxylés et (poly)thiolés. Notamment, le ou les composés (poly)hydroxylés et (poly)thiolés comprennent particulièrement de 2 à 20 atomes de carbones, notamment le ou les composé(s) (poly)hydroxylé(s) et (poly)thiolé(s) est(sont) non polymérique(s).

[0151] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le ou les composé(s) le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) est(sont) choisi(s) parmi les alcoxy-siloxanes hydroxylés et/ou thiolés, tels que ceux de formule (III) :



Formule (III) dans laquelle :

- R'_1 est une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_{12} , linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique, substituée par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements :
 - hydroxy ou thiol, de préférence thiol,
 - aryle, aryloxy, arylthio, arylamino, le groupe aryle étant substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, thiol, hydroxy(C_1-C_6)alkyle ou thiol(C_1-C_6)alkyle, de préférence thiol(C_1-C_6)alkyle, et

R'_1 est éventuellement interrompu dans sa chaîne hydrocarbonée par un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, S, N, un groupe carbonyle (CO), ou leur association telles que ester $-C(O)-O-$, ou amide $-C(O)-N(H)-$, R'_1 étant lié à l'atome de silicium directement via un atome de carbone,

- R'_2 et R'_3 identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que méthyle,
- z désigne un nombre entier allant de 1 à 3,
- et x désigne un nombre entier allant de 0 à 2, avec $z+x=3$.

[0152] De préférence, R'_2 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0153] De préférence, R'_2 représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0154] De préférence, R'_2 représente le groupe éthyle.

[0155] De préférence, R'_3 représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de

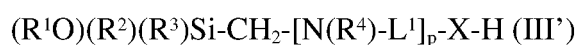
carbone.

- [0156] De préférence, R'₃ représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.
- [0157] De préférence, R'₃ représente le groupe méthyle ou éthyle.
- [0158] De préférence R'₁ est une chaîne acyclique.
- [0159] De préférence R'₁ est une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₆, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, substituée par un ou plusieurs groupes hydroxy ou thiol, de préférence thiol.
- [0160] Préférentiellement, R'₁ est une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₆, linéaire saturée substituée par un groupe hydroxy ou thiol, de préférence thiol.
- [0161] Plus préférentiellement, R'₁ est une chaîne hydrocarbonée en C₂-C₄, linéaire saturée substituée par un groupe hydroxy ou thiol, de préférence thiol.
- [0162] De préférence, R'₁ est une chaîne hydrocarbonée en C₁-C₆, linéaire saturée substituée par un groupe hydroxy ou thiol, de préférence thiol, R'₂ représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,

[0163] R'₃ représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0164] De préférence z est égal à 3.

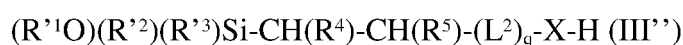
[0165] Selon une mode encore plus particulier de l'invention les composés les alcoxy-siloxanes (III) sont choisis parmi ceux de formule suivante (III') :



Formule (III') dans laquelle

- p vaut 0 ou 1 ;
- X représente un atome d'oxygène ou de soufre, de préférence soufre ;
- R¹ représente un radical (C₁-C₆)alkyle ;
- R² et R³, identiques ou différents, de préférence identiques, sont choisis parmi :
 - un groupe (C₁-C₆)alcoxy, en particulier en C₁-C₄ ;
 - un groupe (C₁-C₆)alkyle ;
- R⁴ représente un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle;
- L¹ représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié divalent, saturé, en C₁-C₂₀.

[0166] Selon une mode encore plus particulier de l'invention les composés les alcoxy-siloxanes (III) sont choisis parmi ceux de formule suivante (III'') :



Formule (III'') dans laquelle :

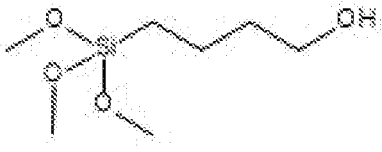
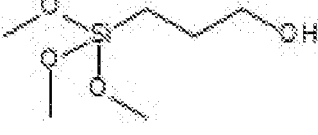

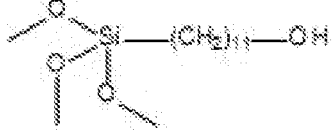
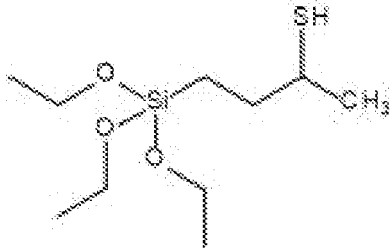
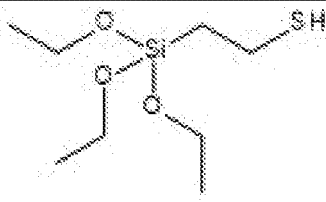


- q vaut 0 ou 1 ;
- X représente un atome d'oxygène ou de soufre, de préférence soufre ;

- R^1 désigne un radical (C₁-C₆)alkyle ;
- R^2 et R^3 , identiques ou différents, de préférence identiques, sont choisis parmi :
 - un groupe (C₁-C₆)alcoxy, en particulier en C₁-C₄ ;
 - un radical (C₁-C₆)alkyle ;
- R^5 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un groupe amino, thiol ou hydroxy ;
- R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ en particulier méthyle ;
- L^2 représente un groupe divalent hydrocarboné, linéaire ou ramifié saturé en C₁-C₂₀, éventuellement interrompu par un hétéroatome tel que -NH-, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, thiol ou amino .

[0167] De préférence, l'alcoxysilane de formule (III) est choisi parmi :



[0168]

[Tableaux1]

| | | |
|---------------------------------------|---------------|---|
| 4-(triméthoxysilyl)-1-butanol | (177072-52-5) |  |
| 3-(triméthoxysilyl)-1-propanol | (53784-54-8) |  |
| 3-(triéthoxysilyl)-1-propanol | |  |
| 11-(triméthoxysilyl)-1-undécane-thiol | (877583-17-4) |  |
| 4-(triéthoxysilyl)-2-butanethiol | (57840-10-5) |  |
| 2-(triéthoxysilyl)-éthanethiol | (18238-15-2) |  |
| 3-(triéthoxysilyl)-1-propanethiol | (14814-09-8) |  |
| 2-(triméthoxysilyl)-éthanethiol | (7538-45-8) |  |

[0169]

[Tableaux2]

| | | |
|---|--------------|---|
| 3-(triméthoxysilyl)-1-propanethiol | (4420-74-0) |  |
| 3-(diméthoxyméthylsilyl)-1-propanethiol | (31001-77-1) |  |

- [0170] Plus préférentiellement le ou les alcoxysilanes de formule (III) sont choisis parmi 2-(triéthoxysilyl)-éthanethiol (18236-15-2) ; et 3-(triéthoxysilyl)-1-propanethiol (14814-09-6).
- [0171] Selon un autre mode de réalisation, le composé thiolé est une particule portant deux ou plus de deux groupements thiol (silice fonctionnalisée par des radicaux, par exemple de type alkyles, substitués par des fonctions thiols).
- [0172] Selon ce mode de réalisation, le composé thiolé peut désigner les particules commercialisées sous la dénomination SiliaMetS® Thiol par la société Silicycle ou sous la dénomination SP - THIO – SILICA par la société Suprasciences.
- [0173] Le composé thiolé peut désigner les silices polythiols préparées selon le mode opératoire décrit dans. J. Mater. Chem., 2007, 17, 3726-3732; J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 (23), pp 8492–8498; 10.1109/ICBBE.2010.5517542; Chemical Engineering Journal, 2011, 171 (3), 1004-1011; Minerals Engineering, 2012, 35, 20-26; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 380, (1–3), 229-233), Advanced Science, Engineering and Medicine, Volume 5, Number 9, September 2013 , pp. 984-987(4)
- [0174] La particule portant deux ou plus de deux groupements thiol peut aussi être obtenue par réaction d'une particule de silice telle que les particules Sunsphere® commercialisées par Asahi Glass avec des mercapto alkylalcoxysilanes tel que le 3-mercaptopropyltriéthoxysilane.
- [0175] De préférence, le composé thiolé est une particule portant deux ou plus de deux groupements thiol obtenue par réaction d'une particule de silice Sunsphere® commercialisées par Asahi Glass, de préférence une particule Sunsphere de 5µm avec le 3-mercaptopropyltriéthoxysilane selon la publication Journal of Chromatography A, Volume 1217, Issue 47, 19 November 2010, Pages 7448–7454.
- [0176] Selon un second mode de réalisation, les particules polythiolées peuvent être présents sous forme de latex (portant des groupements thiols (Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 153_1999. 421-427)
- [0177] Selon un autre mode de réalisation, le composé thiolé est une particule enrobée de

composé(s) portant deux ou plus de deux fonctions thiols.

[0178] Le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) polymérique(s) :

[0179] Le ou les polymères de l'invention peuvent être des homopolymères, copolymères, étoile, combe, brosse et dendritiques à motifs hydroxy et/ou thiols. Les polymères peuvent être d'origine naturelle tels que les polysaccharides, les polypeptides, ou synthétique tels que les acryliques, les polyesters, les polyglycols. Les motifs hydroxy et thiols peuvent être présents en tant que groupements terminaux ou pendants.

[0180] On peut citer comme exemple les polymères décrits dans les articles scientifiques suivants: *Polymers containing groups of biological activity*, CG Overberger et al, *Polytechnic Institute of Brooklyn*, <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1962/pdf/0402x0521.pdf> ; EP 1 247 515 A2 ; U.S. 3,676,440 ; et EP 1 572 778.

[0181] Le ou les polymère(s) thiolé(s) et/ou hydroxylé(s) de l'invention est(sont) de préférence organique(s) ou siliconé(s), plus préférentiellement de formule (V) :

(HO)_pPOLY(SH)_q (V)

Formule (V) dans laquelle :

- p et q, identiques ou différents, représentent un nombre entier étant entendu que la somme p+q est supérieure ou égal à 3 ;
- POLY désigne un radical polymérique de préférence carboné ou siliconé ;
POLY étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que -O-, -O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R_c)(R_d)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle ; et/ou
POLY étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi R_a(R_b)N-, -(X')_a-C(X)-(X'')_b-R_a,
- X, X' et X'', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R_b) ;
- a, et b valant 0 ou 1, de préférence la somme de a + b vaut 1 ;
- R_a et R_b, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₁₀)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence R_a et R_b représentent un atome d'hydrogène ; et
- R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₁₀)alkyle, aryl(C₁-C₄)alkyle ou (C₁-C₁₀)alkoxy.

[0182] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les composés hydroxylés et/ou thiolés sont choisis parmi les polymères (poly)hydroxylés également appelé « *polyol* ».

[0183] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le ou les polymères (poly)hydroxylés sont choisis parmi ceux de formule (V') :

POLY(OH)_p (V')

Formule (V') dans laquelle :

- p désigne un entier supérieur ou égal à 2, et
- POLY désigne un radical polymérique carboné ou siliconé, POLY pouvant en outre renfermer un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S, et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions amino, (thio)esters, (thio)cétones, (thio)amides, (thio)urées, (thio)carbammates, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements (C₁-C₁₀)alkyle, linéaires ou ramifiés, (C₁-C₁₀)alcoxy, linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque POLY est substitué, les fonctions hydroxy peuvent être portées par le/les substituant(s).

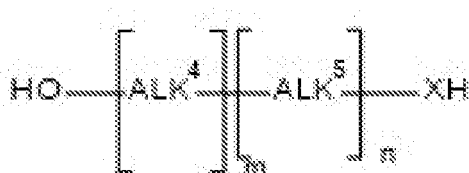
[0184] Le poids moléculaire moyen en poids molaire des composés polymère polyol, tels que ceux de formule (V), est généralement comprise entre 500 et 400000, de préférence entre 500 et 150000.

[0185] De préférence, les polymères (poly)hydroxylés (V') peuvent être des polymères (di)ols, notamment des polyoléfines (poly)ols, des polydi(C₁-C₆)alkylsiloxane (poly)ols, des polyesters (poly)ols, plus préférentiellement les (poly)ols sont diols

[0186] Les polyoléfine (poly)ols peuvent être des polydiènes à extrémités hydroxy, comme par exemples ceux décrits dans FR-A-2782723. Ils peuvent être choisis parmi les (poly)ols issus des homopolymères et des copolymères de polybutadiène, de polyisoprène et de poly(1,3-pentadiène). De préférence, ils ont une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) inférieure à 7000, de préférence comprise entre 1000 à 5000. On citera en particulier les polybutadiènes hydroxylés commercialisés par la société CRAY VALLEY sous les marques POLY BD R45HTLO, POLY BD R45V, et POLY BD R-20 LM, qui seront utilisés de préférence hydrogénés; ainsi que les (1,2-polybutadiènes) hydrogénés (poly)hydroxylés, tels que le GI3000 de Mn=3100, le GI2000 (Mn=2100) et le GI1000 (Mn=1500) commercialisés par la société Nisso. plus préférentiellement les (poly)ols sont diols.

[0187] Plus particulièrement les composés de formule (V') sont des polyoléfines (poly)ols de formule (VI) :

[0188] [Chem.9]



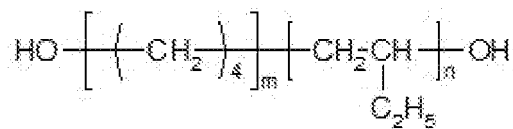
(VI)

Formule (VI) dans laquelle :

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

[0189] Parmi les polyoléfines à extrémités hydroxy de formule (VI'), on peut citer préférentiellement les polyoléfines, homopolymères ou copolymères, à extrémités α,ω hydroxy tels que les polyisobutylènes à extrémités α,ω hydroxy et les copolymères de formule (VI'):

[0190] [Chem.10]

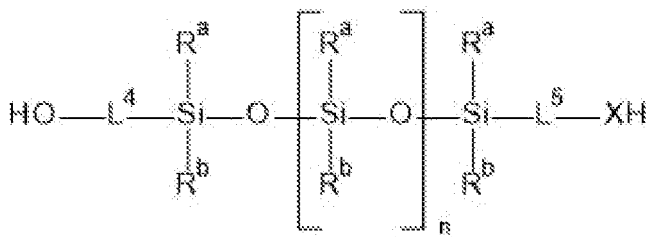


(VI')

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

[0191] Les polydialkylsiloxane (di)ols sont particulièrement choisis parmi ceux de formule (VII) :

[0192] [Chem.11]



(VII)

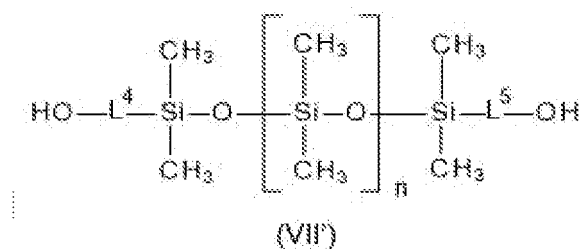
Formule (VII) dans laquelle :

- R^a, et R^b, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, amino ou thiol, (C₁-C₆)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C₁-C₄)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle,

- n représente un entier supérieur ou égal à 1 et plus particulièrement la valeur de n est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 500 et 55 000 ; particulièrement n est un entier compris inclusivement entre 1 et 100, de préférence compris entre 5 et 50, et préférentiellement compris entre 10 et 30, et
- L⁴ et L⁵, identiques ou différents, représentent une liaison covalente, ou une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote en particulier oxygène, plus préférentiellement un groupe (C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy, oxy-(C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylénoxy ou oxy(C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylène ;
- X représente un atome d'oxygène, ou de soufre, de préférence oxygène.

Préférentiellement les polydiméthylsiloxane sont des polydiols sont choisis parmi ceux de formule (VII') :

[0193] [Chem.12]



Formule (VII') dans laquelle :

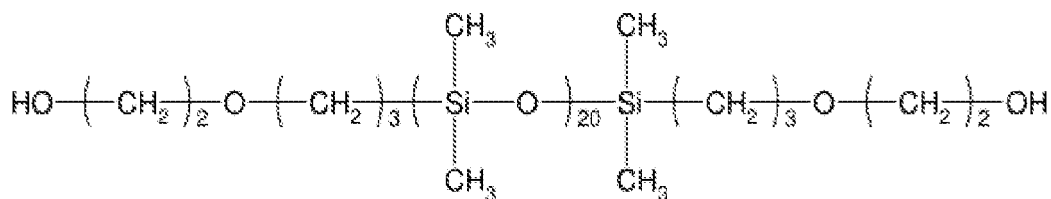
- L⁴ et L⁵ sont tels que définis précédemment, de préférence représentent un groupe divalent choisi parmi -R₂-, -O-R₂-, -R₂-O-, -R₂-O-R'₂-, de préférence -R₂-O-R'₂-, avec R₂ et R'₂, identiques ou différents, représentant un groupe (C₂-C₆)alkylène, linéaire ou ramifié, tel que éthylène ou propylène, et
- n représente un entier compris inclusivement entre 1 et 100, de préférence entre 5 et 50, et préférentiellement entre 10 et 30.

[0194] On peut utiliser comme polydiméthylsiloxane diols ceux vendus sous les dénominations KF-6000, KF-6001, KF-6002, KF-6003 par la société Shin-Etsu Chemicals.

On utilise de préférence le polydiméthylsiloxane diol de formule (VII'') :

[0195]

[Chem.13]

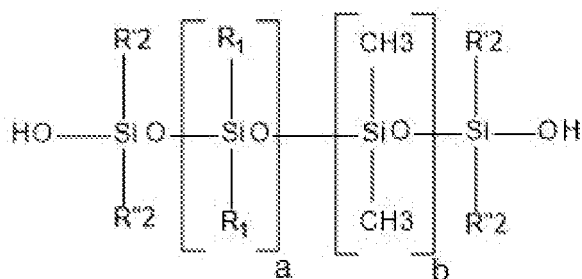


(VII'')

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

[0196] Selon une forme particulière de l'invention, le ou les composés polyhydroxylés désignent les composés de formule (IIIa) suivante :

[0197] [Chem.14]



(IIIa)

Formule (IIIa) dans laquelle :

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

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

- **a** désigne un nombre entier allant de 0 à 10, **b** désigne un nombre entier allant de 0 à 500, avec $a+b \geq 4$

[0198] Parmi les silicones de formule (IIIa), on peut citer les polydiméthylsiloxanes (PDMS) à fonctions terminales hydroxy telles que les composés vendus par la société Shin Etsu sous la dénomination KF-9701 ou X-21-5841, ou ceux vendus par la société Sigma Aldrich sous la référence 481939 (Mn ~550, ~25 cSt), 481955 (~65 cSt), ou 481963 (~750 cSt). On peut également citer les composés vendus par la société Gelest sous la

dénomination DMS-S12 (16~32 cSt), DMS-S15 (45-85 cst), DMS-S21 (90-120 cst), DMS-S27 (700-800 cst) ou DMS-S31 (~1000 cSt).

[0199] Selon un mode de réalisation préféré, la ou les silicones de formule (IIIa) employées dans le cadre de l'invention sont choisies parmi les composés de formule (IIIa) dans laquelle :

- R_1 représente indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement de 1 à 2 atomes de carbone tel qu'un méthyl ;

- R'_2 et R''_2 représentent indépendamment un groupe alkyl ayant de 1 à 10 atomes de carbone, de préférence un groupe alkyl ayant de 1 à 4 atomes de carbone et plus particulièrement de 1 à 2 atomes de carbone tel que méthyl ;

- **b** désigne un nombre entier allant de 0 à 10, **a** désigne un nombre entier allant de 0 à 5, avec $a+b \geq 4$. Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le composé polythiol est un composé polymérique thiolé.

[0200] Les modes de préparation des polymères thiolés suivants l'invention sont connus de l'homme de l'art, plusieurs modes sont rapportés ci-après de façon non limitative.

[0201] Les polymères thiolés suivants l'invention peuvent être obtenus par polymérisation, polycondensation de motifs monomères à fonctions thiols ou thiols protégés, éventuellement en co-polymérisation ou co-polycondensation de motifs monomères dépourvus de fonctions thiols ou thiols protégés.

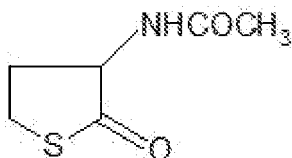
[0202] Alternativement, les polymères thiolés suivant l'invention peuvent être obtenus par additions de sulfure d'hydrogène, de ses sels tels que l'hydrogénosulfure de sodium ou le sulfure de potassium ou encore un groupement apte à former une liaison carbone-soufre tel que les dérivés de thiourées, le thiosulfate, sur un polymère comportant au moins une double liaison.

[0203] Les polymères thiolés suivant l'invention peuvent aussi être obtenus par substitution nucléophile d'un groupement partant présent sur une chaîne de polymère (par exemple halogène tel que le chlore, le brome, un ester sulfonique tel que mésylate ou tosylate) par un composé comportant au moins un atome de soufre tel que ceux précités

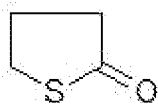
[0204] Les polymères thiolés suivant l'invention peuvent aussi être obtenus par réaction de polymères comportant des groupements nucléophiles tels que des amines sur des composés électrophiles comportant un atome de soufre tels que l'acide 2-oxo-4-thiazolidine carboxylique également connu sous le nom de procystéine :

- la N-acétyl homocystéine-thiolactone :

[Chem.15]

- la γ -thiobutyrolactone :

[Chem.15]



- l'imino thiolane :

[Chem.16]



[0205] Selon un mode réalisation de l'invention, les polymères thiolés suivant l'invention sont des polymères solubles dans les milieux cosmétiques, particulièrement dans les milieux aqueux ou hydroalcoolique. Ils sont plus préférentiellement choisis parmi les polymères aminés et leurs sels d'ammonium ou les polymères polyhydroxylés.

[0206] Selon un autre mode réalisation de l'invention, les polymères thiolés suivant l'invention sont des polymères solubles dans des milieux lipophiles.

[0207] Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé polythiol est un composé polymérique de formule (VIII) :

POLY(SH)_q (VIII)

Formule (VIII) dans laquelle :

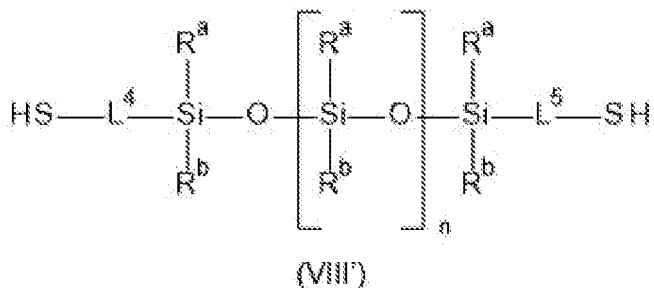
- q désigne un entier supérieur ou égal à 2, et
- POLY désigne un radical polymérique carboné et/ou siliconé, de préférence siliconé, POLY pouvant en outre renfermer un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S, et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions, (thio)esters, (thio)cétones,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

[0208] Le poids moléculaire moyen en poids molaire des composés polymère polythiols, tels que ceux de formule (VIII), est généralement compris entre 500 et 400000, de préférence entre 500 et 150000.

[0209] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les composés polythiolés sont

choisis parmi les polyorganosiloxanes de formule (VIII') :

[0210] [Chem.17]

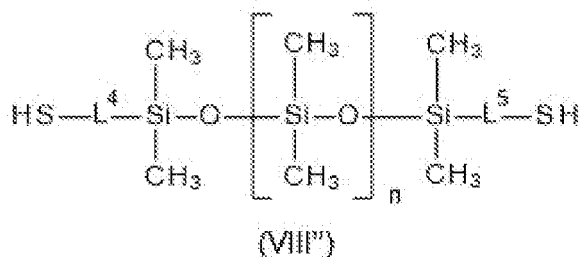


Formule (VIII') dans laquelle :

- R^a , et R^b , identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyle tel que méthyle, $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyle tel que benzyle, ou aryl $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkoxy tel que benzoxy, de préférence $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyle tel que méthyle,
- n représente un entier supérieur ou égal à 1 et plus particulièrement la valeur de n est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 500 et 55 000 ; particulièrement n est un entier compris inclusivement entre 1 et 100, de préférence compris entre 5 et 50, et préférentiellement compris entre 10 et 30, et
- L^4 et L^5 , sont tels que définis précédemment, en particulier représentent une liaison covalente, un groupe $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène, $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène-oxy, oxy- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène, $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène-oxy $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène, $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène-oxy $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylénoxy ou oxy $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène-oxy $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène, de préférence un groupe $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène, $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène-oxy, oxy- $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène, ou $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène-oxy $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène.

[0211] Préférentiellement les polydiméthylsiloxane thiols sont choisis parmi ceux de formule (VIII'') :

[0212] [Chem.18]



Formule (VIII'') dans laquelle :

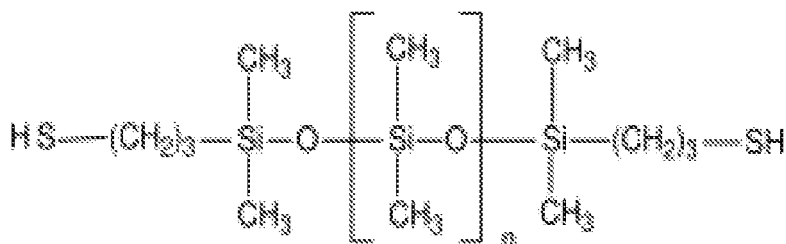
- L^4 et L^5 représentent une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement

cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote en particulier oxygène, de préférence L⁴ et L⁵ représentent un groupe (C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy, oxy-(C₁-C₆)alkylène, ou (C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylène, plus préférentiellement un groupe divalent choisi parmi -R₂-, -O-R₂-, -R₂-O-, -R₂-O-R₂-, de préférence -R₂-O-R₂-, avec R₂ représentant un groupe (C₂-C₆)alkylène linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, tel que éthylène ou n-propylène ;

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

[0213] A titre de poly(C1-C4)alkylsiloxanes thiolés, on peut citer les mercaptosiloxane ou siloxanes thiolés, dans lequel les fonctions thiols se situent en bouts de chaîne, commercialisé par la société SHIN-ETSU sous la référence X-22-167B et le mercaptosiloxane, dans lequel les fonctions mercapto sont pendantes, commercialisé par la société SHIN-ETSU sous la référence KF-2001, ou par polydimethylsiloxane dans lequel les fonctions thiols se situent en bouts de chaîne par des groupe thio-n-propyl, 80-120 commercialisé par Gelest sous le nom DMS – SM 21, de formule (VIII''') :

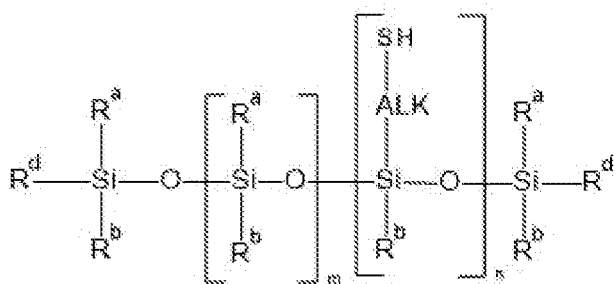
[0214] [Chem.19]



(VIII''')

[0215] Préférentiellement les composés polythiolés sont choisis parmi ceux de formule (IX) :

[0216] [Chem.20]



(IX)

Formule (IX) dans laquelle :

- R^a, R^b, et R^d, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C₁-C₆)alkyle éventuellement substitué par un groupe hydroxy, ou amino, de préférence (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, (C₁-C₄)alkoxy tel que

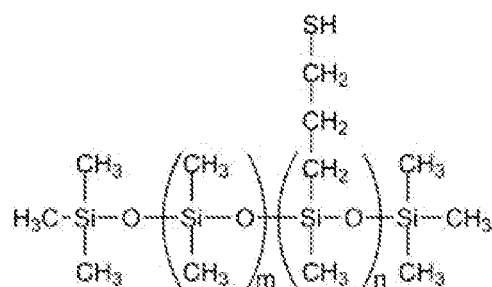
méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C₁-C₄)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle,

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

- ALK représente une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote (en particulier O), un groupe (thio)carbonyle C(X) avec X représentant O, ou S, ou leurs associations telles que -O-, -O-C(O)- ou -C(O)-O-, de préférence ALK représente un groupe (C₁-C₆)alkylène, plus préférentiellement (C₁-C₄)alkylène tel que propylène ; n et m, identiques ou différents, représentant un entier supérieur à 2 et plus particulièrement les valeurs de m et n sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 1000 et 55 000 ;

Préférentiellement les polydi(C₁-C₄)alkylsiloxanes de formule (IX) sont de formule (IX') suivante :

[0217] [Chem.21]



(IX')

formule (IX'), dans laquelle les valeurs de n et m sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 1000 et 55 000. Comme exemples de silicone (IX') on peut citer celles vendues chez Genesee GP-367 et autres Polymères. Les silicones polythiols sont notamment des polydiméthylsiloxane comportant deux ou plus de deux groupements thiols tels que par exemple les produits SMS-022, SMS 042 et SMS 992 vendus par la société Gelest In

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

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

et 1053_Reactive Silicones_Silanes/Silicones - Gelest

[0218] Selon une autre variante, le composé thiolé est une particule portant deux ou plus de deux groupements thiol (silice fonctionnalisée par des radicaux, par exemple de type alkyles, substitués par des fonctions thiols) ou une particule recouverte de composé(s)

portant deux ou plus de deux fonctions thiols (enrobage) ladite particule pouvant être une sphère, une fibre, un bâtonnet (rod), une structure amorphe.

- [0219] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les composés hydroxylés et/ou thiolés sont choisis parmi les composés polymère de type polymères hyperbranchés et dendrimères.
- [0220] Les « *polymères hyperbranchés* » sont des constructions moléculaires ayant une structure ramifiée, en général autour d'un cœur. Leur structure est en règle générale exempte de symétrie. En effet, les unités de base ou monomères ayant servi à la construction du polymère hyperbranché peuvent être de natures différentes et leur répartition est irrégulière. Les branches du polymère peuvent être de natures et de longueurs différentes. Le nombre d'unités de base, ou monomères, peut être différent suivant les différentes ramifications. Tout en étant asymétriques, les polymères hyperbranchés peuvent posséder une structure extrêmement ramifiée, autour d'un cœur ; des couches ou générations successives de ramifications ; une couche de chaînes terminales.
- [0221] Les polymères hyperbranchés sont généralement issus de la polycondensation d'un ou plusieurs monomères AB_x, A et B étant des groupements réactifs susceptibles de réagir ensemble, x étant un entier supérieur ou égal à 2, mais d'autres procédés de préparation peuvent être envisagés.
- [0222] Les polymères hyperbranchés se caractérisent par leur degré de polymérisation $DP = 1-b$, b étant le pourcentage de fonctions, non terminales, de B qui n'ont pas réagi avec un groupement A.
- [0223] La condensation étant non systématique, au contraire de la synthèse de dendrimères (voir infra), le degré de polymérisation est inférieur à 100%. On peut faire réagir un groupement terminal T sur le polymère hyperbranché pour obtenir une fonction particulière en extrémité de chaînes.
- [0224] Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux. De tels polymères, dits pontés, entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.
- [0225] De nombreux polymères hyperbranchés et dendrimères ont déjà été décrits. On peut se reporter par exemple à : D. A. Tomalia et al, *Angew. Chem. Int. Engl.* 29 138-175 (1990) ; N. Ardoin et D. Astruc, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 132, 875-909 (1995); B. I. Voit, *Acta Polymer*, 46, 87-99 (1995).
- [0226] De tels polymères sont décrits en particulier dans B.I. Voit, *Acta Polymer*, 46, 87-99 (1995) ; EP-682059 ; WO-9614346 ; WO-9614345 ; WO-9612754. Plusieurs polymères hyperbranchés peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux.

- [0227] De tels polymères dits pontés ou « bridged » entrent dans la définition des polymères hyperbranchés selon la présente invention.
- [0228] Les « *dendrimères* » sont des macromolécules constituées de monomères qui s'associent suivant un processus arborescent autour d'un cœur central plurifonctionnel.
- [0229] Les dendrimères présentent donc une structure fractale (ou molécule fractale), constituée d'un cœur, un nombre déterminé de génération de branches (ou fuseaux), de cavités internes provenant desdites ramifications de la molécule, et de fonctions terminales.
- [0230] Les dendrimères sont structurellement des polymères et oligomères hautement ramifiés ayant une structure chimique bien définie.
- [0231] Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.
- [0232] Les générations de branches sont constituées d'unités structurelles, qui sont identiques pour une même génération de branches et qui peuvent être identiques ou différentes pour des générations de branches différentes. L'ensemble des points de jonction des branches de mêmes génération sont situés à une égale distance du coeur correspond à une génération.
- [0233] Les générations de branches s'étendent radialement en une progression géométrique à partir du cœur. Les groupes terminaux d'un dendrimère de la N^{ième} génération sont les groupes fonctionnels terminaux des branches de la N^{ième} génération ou appelé génération terminale.
- [0234] La définition des dendrimères donnée supra inclut des molécules à ramifications symétriques ; elle inclut également des molécules à ramification non symétrique, comme par exemple les dendrimères dont les branches sont des groupements lysine, dans lesquels le branchement d'une génération de fuseaux sur la précédente se fait sur les amines α et ϵ de la lysine, ce qui conduit à une différence dans la longueur des fuseaux des différentes ramifications.
- [0235] Les dendrimères sont également appelés polymères denses en étoiles, ou « *dense star polymer* », les polymères éclatés en étoile, ou « *starburst polymer* », les dendrimères en baguette, ou « *rod-shaped dendrimer* », sont inclus dans la présente définition des dendrimères. Les molécules dénommées arborols et molécules en cascade entrent également dans la définition des dendrimères selon la présente invention.
- [0236] Par ailleurs, plusieurs dendrimères peuvent être associés entre eux, par une liaison covalente ou un autre type de liaison, par l'intermédiaire de leurs groupes terminaux pour donner des entités connues sous le nom de « *dendrimères pontés* », « *agrégats de*

dendrimères » ou « *bridged dendrimer* ». De telles entités sont incluses dans la définition des dendrimères selon la présente invention.

[0237] Des dendrimères peuvent se présenter sous la forme d'un ensemble de molécules de même génération, ensembles dits monodisperses ; ils peuvent également se présenter sous la forme d'ensembles de générations différentes, dits polydisperses. La définition des dendrimères selon la présente invention inclut des ensembles monodisperses aussi bien que polydisperses de dendrimères.

[0238] Selon une autre variante de l'invention, le ou les composés thiolés selon l'invention désignent un composé organique non polymérique et peut être représenté par la formule (I) :



Formule (I) dans laquelle n désigne un entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5. et W désigne un radical multivalent (au moins divalent) C₂-C₈₀ linéaire ou ramifié ou (hétéro)cyclique, saturé, un radical aromatique, un radical cyclique hétéroaromatique, W pouvant en outre contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S, et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions esters, cétones, amides, urées, de préférence esters, cétones) et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements alkyles C₁-C₁₀ linéaires ou ramifiés, alcoxy C₁-C₁₀ linéaires ou ramifié, étant entendu que lorsque le radical W est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).

[0239] Par radical cyclique on entend un radical monocyclique saturé, hydrocarboné ou hétérocyclique, un radical polycyclique saturé ou aromatique par exemple biphenyl ou des cycles condensés comme par exemple le radical naphthyl .

[0240] La masse molaire des composés de formule (I) est généralement comprise entre 90 et 1500.

[0241] Selon un premier mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (I) est tel que n=2 et W désigne un radical divalent saturé hydrocarboné C₂-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence C₂-C₁₂.

[0242] Selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol de l'invention désigne par exemple le 1,2-ethanedithiol, le 1,2-propanedithiol, le 1,3-propanedithiol, le 1,4-butanedithiol, le 1,6-hexanedithiol, le 1,7-heptanedithiol, le 1,8-octanedithiol, le 1,9-nonanedithiol, le 1,10-decanedithiol, le 1,12-dodecanedithiol, le 2,2-dimethyl-1,3-propanedithiol, le 3-methyl-1,5-pentanedithiol, le 2-methyl-1,8-octanedithiol,

[0243] Selon un autre mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (I) est tel que n = 3 et W désigne un radical trivalent hydrocarboné saturé C₃-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence C₂-C₁₂ linéaire ou ramifié.

[0244] Selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple

parmi le 1,1,1-tris(mercaptopométhyl)éthane, le
2-éthyl-2-mercaptopométhyl-1,3-propanedithiol, le 1,2,3-propanetrithiol.

[0245] Selon un troisième mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (I) est tel que $n = 2$ ou 3 et W désigne un radical divalent ou trivalent saturé hydrocarboné C₃-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence C₂-C₁₂ linéaire ou ramifié, ledit radical renfermant un ou plusieurs hétéroatome(s) non adjacents choisis parmi O, S.

[0246] Selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple parmi :

les éthers et sulfures de bis mercaptoalkyle en C₂-C₁₂ tels que le bis(2-mercaptopométhyl)éther, le bis(2-mercaptopométhyl)sulfure, bis-(2-mercaptopométhylthio-3-mercaptopropane)sulfide

les alcanes (C₁-C₅) bis (2-mercaptopométhyl (C₁-C₃)thio) ou mercaptoalcanes (C₁-C₅) bis (2-mercaptopométhyl (C₁-C₃)thio) comme par exemple le bis(2-mercaptopométhylthio)méthane, le 1,2-bis(2-mercaptopométhylthio)éthane, le 1,3-bis(2-mercaptopométhylthio)propane, le 1,2-bis(2-mercaptopométhylthio)propanethiol, le 1,2-bis(2-mercaptopométhyl)thio-3-mercaptopropane, le 1,2,3-tris(2-mercaptopométhylthio)propane

[0247] De préférence, selon ce mode de réalisation, le composé (I) est choisi parmi le 1,2-bis(2-mercaptopométhylthio)propanethiol, le 1,2,3-tris(2-mercaptopométhylthio)propane, le tétrakis(2-mercaptopométhylthiométhyl) méthane.

[0248] Selon un autre mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (I) est tel que n désigne un entier supérieur ou égal à 2 et W désigne un radical multivalent (au moins divalent) hydrocarboné saturé C₃-C₂₀ linéaire ou ramifié, de préférence C₂-C₁₂ linéaire ou ramifié, ledit radical renfermant au moins une fonction ester.

[0249] Selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple parmi :

les esters de polyols (glycols, triols, tétraols, pentaols, hexaols) et d'acide mercapto-carboxylique en C₁-C₆ tels que l'éthylène glycol bis(2-mercaptopométhyl) , l'éthylène glycol bis(3-mercaptopométhyl), l'éthylène glycol bis(thioglycolate), le triméthylolpropane tris (thioglycolate), le triméthylolpropane tris (beta-mercaptopométhyl), le pentaérythritol tétrakis (thioglycolate), le pentaérythritol tétrakis (beta-mercaptopométhyl), le dipentaérythritol hexakis (beta-mercaptopométhyl), le triméthylolpropane tris(2-mercaptopométhyl), le triméthylolpropane tris(3-mercaptopométhyl), le pentaérythritol tétrakis(2-mercaptopométhyl), le pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopométhyl), le pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopométhyl), le pentaérythritol hex-3-mercaptopométhyl,

[0250] De préférence, selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol est choisi parmi le triméthylolpropane tris(2-mercaptopométhyl), le triméthylolpropane

tris(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(2-mercптоacetate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropanate), le dipentaerythritol hex-3-mercaptopropionate.

- [0251] De façon particulièrement préférée, le composé à motif thiol est le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate).
- [0252] Selon un autre mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (I) est tel que $n = 4$ et W désigne un radical tétravalent hydrocarboné saturé C_4-C_{20} , de préférence $C_8 - C_{14}$, ramifié interrompu par un ou plusieurs atomes de soufre non adjacents,
- [0253] Selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple parmi le tétrakis(2-mercптоethylthiomethyl) méthane, le bis-(2-mercптоethylthio-3-mercaptopropane)sulfure.
- [0254] Selon un sixième mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (I) est tel que $n = 2$ et W désigne un radical divalent cyclique hydrocarboné renfermant éventuellement un ou plusieurs atomes de soufre non adjacents, éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyles C_1-C_{10} linéaires ou ramifiés.
- [0255] Selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple parmi le 1,4-cyclohexane dithiol, le 1,4-bis(mercptomethyl) cyclohexane, le 1,1-cyclohexane dithiol, le 1,2-cyclohexane dithiol, le 1,1-bis(mercptomethyl)cyclohexane, le 2,5-dimercpto-1,4-dithiane.
- [0256] Selon un septième mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (I) est tel que $n = 3$ et W désigne un radical cyclique de type isocyanurate substitué.
- [0257] Selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple parmi les polythiols de la classe isocyanurates décrits dans les brevets US 3,676,440 et US20110230585 tel que tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.
- [0258] Selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol désigne le tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.
- [0259] Selon un huitième mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (I) est tel que $n = 2$ ou 3 ou 4 et W désigne un radical aromatique éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux identiques ou différents de type alkyle C_1-C_{10} , alcoxy C_1-C_{10} , étant entendu que lorsque le radical W est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituants(s).
- [0260] Selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple parmi
- le 1,2-dimercptobenzene, le 1,3-dimercptobenzene,
 - le 1,4-dimercptobenzene, le 1,2-bis(mercptomethyl)benzene,
 - le 1,3-bis(mercptomethyl)benzene,
 - le 1,4-bis(mercptomethyl)benzene,
 - le 1,2-bis(2-mercптоethyl)benzene,

le 1,3-bis(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,4-bis(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,2-bis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,3-bis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,4-bis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,2,3-trimercaptobenzene,
le 1,2,4-trimercaptobenzene,
le 1,3,5-trimercaptobenzene,
le 1,2,3-tris(mercaptomethyl)benzene,
le 1,2,4-tris(mercaptomethyl)benzene,
le 1,3,5-tris(mercaptomethyl)benzene,
le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,2,3,4-tetramercaptobenzene,
le 1,2,3,5-tetramercaptobenzene,
le 1,2,4,5-tetramercaptobenzene,
le 1,2,3,4-tetrakis(mercaptomethyl)benzene,
le 1,2,3,5-tetrakis(mercaptomethyl)benzene,
le 1,2,4,5-tetrakis(mercaptomethyl)benzene,
le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyl)benzene,
le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy)benzene,
le 2,2'-dimercaptobiphenyl,
le 4,4'-dimercaptobiphenyl,
le 4,4'-dimercaptobibenzyl,
le 2,5-toluenedithiol,
le 3,4-toluenedithiol,
le 1,4-naphthalenedithiol,
le 1,5-naphthalenedithiol,
le 2,6-naphthalenedithiol,
le 2,7-naphthalenedithiol,

le 2,4-dimethylbenzene-1,3-dithiol,
 le 4,5-dimethylbenzene-1,3-dithiol,
 le 9,10-anthracenedimethanethiol,
 le 1,3-bis(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,4-bis(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,2-bis(2-mercaptoethylthiomethyl)benzene,
 le 1,3-bis(2-mercaptoethylthiomethyl)benzene,
 le 1,4-bis(2-mercaptoethylthiomethyl)benzene,
 le 1,2,3-tris(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,2,4-tris(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,3,5-tris(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio)benzene,
 le 3,4-thiophenedithiol,.

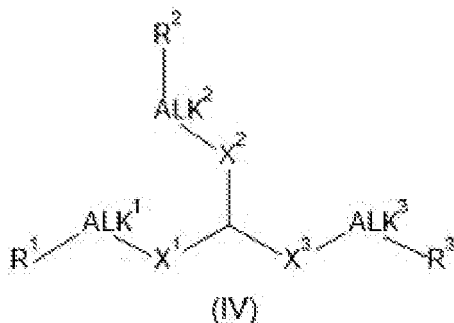
[0261] Selon ce mode de réalisation, le composé (I) est choisi parmi le 1,2,3-trimercaptobenzene, le 1,2,4-trimercaptobenzene, le 1,3,5-trimercaptobenzene, le 1,2,3-tris(mercaptomethyl)benzene, le 1,2,4-tris(mercaptomethyl)benzene, le 1,3,5-tris(mercaptomethyl)benzene, le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyl)benzene, le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyl)benzene, le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyl)benzene, le 1,2,3-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene, le 1,2,4-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene, le 1,3,5-tris(2-mercaptoethyleneoxy)benzene, le 1,2,3,4-tetramercaptobenzene, le 1,2,3,5-tetramercaptobenzene, le 1,2,4,5-tetramercaptobenzene, le 1,2,3,4-tetrakis(mercaptomethyl) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(mercaptomethyl) benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(mercaptomethyl) benzene, le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyl) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyl) benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyl) benzene, le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy) benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethyleneoxy) benzene, le 1,2,3-tris(2-mercaptoethylthio)benzene, le 1,2,4-tris(2-mercaptoethylthio) benzene, le 1,3,5-tris(2-mercaptoethylthio) benzene, le 1,2,3,4-tetrakis(2-mercaptoethylthio) benzene, le 1,2,3,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio) benzene, le 1,2,4,5-tetrakis(2-mercaptoethylthio) benzene, le 3,4-thiophenedithiol.

[0262] Selon un neuvième mode de réalisation, le composé à motif thiol de formule (I) est tel que $n = 2$ ou 3 ou 4 et W désigne un triglycéride d'acide gras ou une huile végétale, éventuellement substitués, étant entendu que lorsque le radical W est substitué, les

fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituants(s).

[0263] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le ou les composé(s) le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) iv) est(sont) choisi(s) parmi les dérivés de triglycérides d'acides gras thiolés hydroxylés et/ou thiolés, tels que ceux de formule (IV) :

[0264] [Chem.22]



Formule (IV) dans laquelle :

- R¹, R² et R³, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, ou thiol, de préférence thiol ;
- ALK¹, ALK², et ALK³, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₃₀)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou thiol, de préférence thiol,
- X¹, X² et X³, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe -C(Y)-Y'- ou -Y'-C(Y)- avec Y et Y', identiques ou différents, de préférence identiques, représente un hétéroatome tel que O, S, et N de préférence O ;

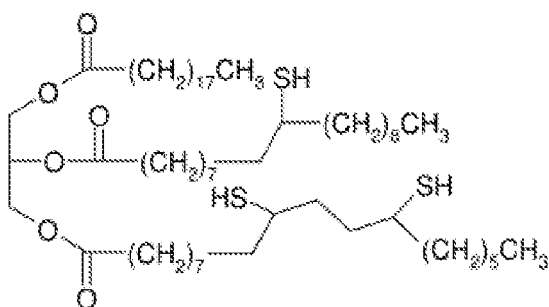
[0265] De préférence les composés de formule (IV'a) sont tels que :

- R¹, R² et R³, représentent un atome d'hydrogène,
- ALK¹ représente un groupe (C₁₀-C₂₄)alkylène, particulièrement (C₁₄-C₂₀)alkylène, de préférence linéaire ;
- ALK² représente un représente un groupe (C₁₀-C₂₄)alkylène, particulièrement (C₁₄-C₂₀)alkylène, de préférence linéaire, substitué par un ou plusieurs groupes thiols,
- ALK³ représente un représente un groupe (C₁₀-C₂₄)alkylène, particulièrement (C₁₄-C₂₀)alkylène, de préférence linéaire, substitué par un ou plusieurs groupes thiols, de préférence deux groupes thiols, et/ou
- X¹, X² et X³ identiques, représentent un groupe -C(O)-O- ou -O-C(O)- ;

[0266] Plus préférentiellement les dérivés de triglycérides d'acides gras thiolés hydroxylés et/ou thiolés, tels que ceux de formule suivante :

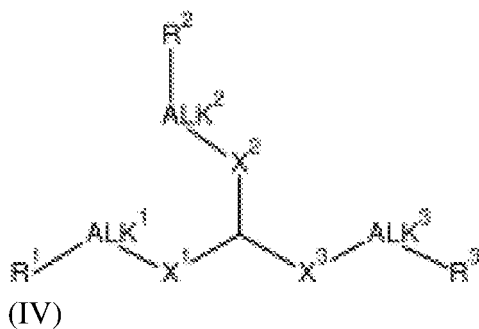
[0267]

[Chem.23]



[0268] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le ou les composé(s) le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) iv) est(sont) choisi(s) parmi les dérivés de triglycérides d'acides gras thiolés hydroxylés et/ou thiolés, tels que ceux de formule (IV) :

[0269] [Chem.24]



[0270] Formule (IV) dans laquelle :

- R¹, R² et R³, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy, ou thiol, de préférence thiol ;
- ALK¹, ALK², et ALK³, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₃₀)alkylène éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy ou thiol, de préférence thiol,
- X¹, X² et X³, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe -C(Y)-Y'- ou -Y'-C(Y)- avec Y et Y', identiques ou différents, de préférence identiques, représente un hétéroatome tel que O, S, et N de préférence O ;

[0271] De préférence les composés de formule (IV'a) sont tels que :

- R¹, R² et R³, représentent un atome d'hydrogène,
- ALK¹ représente un groupe (C₁₀-C₂₄)alkylène, particulièrement (C₁₄-C₂₀)alkylène, de préférence linéaire ;
- ALK² représente un représente un groupe (C₁₀-C₂₄)alkylène, particulièrement (C₁₄-C₂₀)alkylène, de préférence linéaire, substitué par un ou plusieurs groupes thiols,
- ALK³ représente un représente un groupe (C₁₀-C₂₄)alkylène, particulièrement

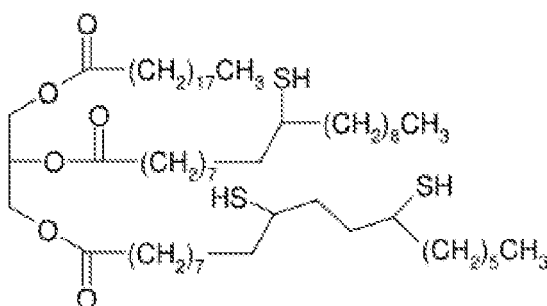
(C₁₄-C₂₀)alkylène, de préférence linéaire, substitué par un ou plusieurs groupes thiols, de préférence deux groupes thiols, et/ou

- X¹, X² et X³ identiques, représentent un groupe -C(O)-O- ou -O-C(O)- ;

[0272] Plus préférentiellement les dérivés de triglycérides d'acides gras thiolés hydroxylés et/ou thiolés, tels que ceux de formule suivante :

[0273] Selon ce mode de réalisation, le composé à motif thiol peut être choisi par exemple parmi : les triglycérides d'acides gras ou les huiles végétales modifiées par des groupes thiols par réaction chimique comme par exemple les huiles de soja thiolées et les huiles de sojahydroxylées et thiolées notamment les produits polymercaptan® de la société Chevron Phillips tel que le polymercaptan 358 (mercaptanised soybean oil) et le polymercaptan 407 (mercapto hydroxy soybean oil)

[0274] [Chem.25]



[0275] Polymercaptan 358

[0276] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), sont choisis parmi les composés polyhydroxylés, polythiolés, ou (poly)hydroxylés et (poly)thiolés ayant plusieurs groupes hydroxy et/ou thiol, et ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de 500 à 1 000 000, de préférence allant de 500 à 500 000, et préférentiellement allant de 500 à 100 000.

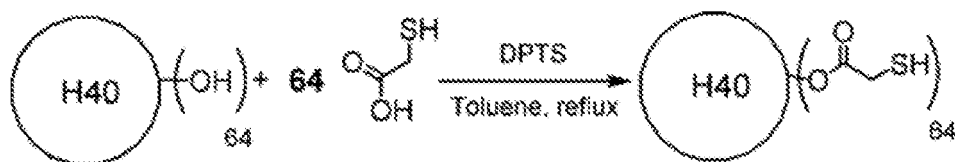
[0277] Selon cette variante, on préférera les composés de formule (I) pour lesquels n désigne un entier supérieur ou égal à 3, de préférence compris entre 3 et 10 et plus préférentiellement compris entre 3 et 5.

[0278] De préférence, selon cette variante, les composés de formule (I) sont choisis parmi les composés du second mode de réalisation ; ou parmi les composés du troisième mode de réalisation ; ou parmi les composés du quatrième mode de réalisation comme en particulier le triméthylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutanate), le dipentaerythritol hex-3-mercaptopropionate ; ou parmi les composés du cinquième mode de réalisation ; ou parmi les composés du septième mode de réalisation comme en particulier le tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.

- [0279] De façon particulièrement préférée, selon cette variante, les composés de formule (I) désignent le triméthylolpropane tris(2-mercaptoacetate), le triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(2-mercaptoacetate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate), le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptobutanate), le dipentaerythritol hex-3-mercaptopropionate, le le tris((mercaptopropionyloxy)-ethyl)isocyanurate.
- [0280] Selon une autre variante, le composé à motif thiol selon l'invention désigne un composé polymérique et peut être représenté par la formule (II') :
- POL(SH)_n (II')
- Formule (II) dans laquelle n désigne un entier supérieur ou égal à 5, de préférence compris entre 5 et 5000, de préférence entre 5 et 1000.
- et POL désigne un radical polymérique multivalent (au moins pentavalent) carboné ou silicone, POL pouvant en outre renfermer un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, N, S, et/ou une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions esters, cétones, amides, urées, carbamates, et/ou être substitué par un ou plusieurs groupements alkyles C₁-C₁₀ linéaires ou ramifiés, alcoxy C₁-C₁₀ linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque POL est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).
- [0281] La masse molaire des composés de formule (II') est généralement comprise entre 500 et 400000, de préférence entre 500 et 150000.
- [0282] POL peut désigner un radical multivalent de type homopolymère ou copolymère ; POL peut désigner un radical polymérique de type étoile, peigne, brosse ou dendritique . Le radical POL peut être d'origine naturelle (tel que les polysaccharides, peptides) ou synthétique (tel que les polymères acryliques, polyesters, polyglycols).
- Les fonctions thiols (-SH) peuvent être des groupements terminaux et/ou pendants.
- [0283] Selon un premier mode de réalisation, le composé thiolé de formule (II') est tel que POL désigne un radical polymérique hydrocarboné.
- [0284] On peut citer comme exemple les polymères décrits dans les articles suivants: Polymers containing groups of biological activity, CG Overberger et al, Polytechnic Institute of Brooklyn, <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1962/pdf/0402x0521.pdf> et Mercaptan-containing polymers, Advances in Polymer Science Volume 15, 1974, pp 61-90.
- [0285] En particulier on peut citer les composés à motif thiol de formule (II') tels que poly(vinylmercaptan), poly(4-mercaptostyrene), poly(vinylbenzylmercaptan), poly(4-mercaptostyrene)-co-poly(méthylméthacrylate), ainsi que les polymères contenant les fonctions amides dans le polymère tels que le poly(hexaméthylène adipamide thiolé) .
- [0286] Les composés de formule (II) désignent également les protéines et peptides avec des

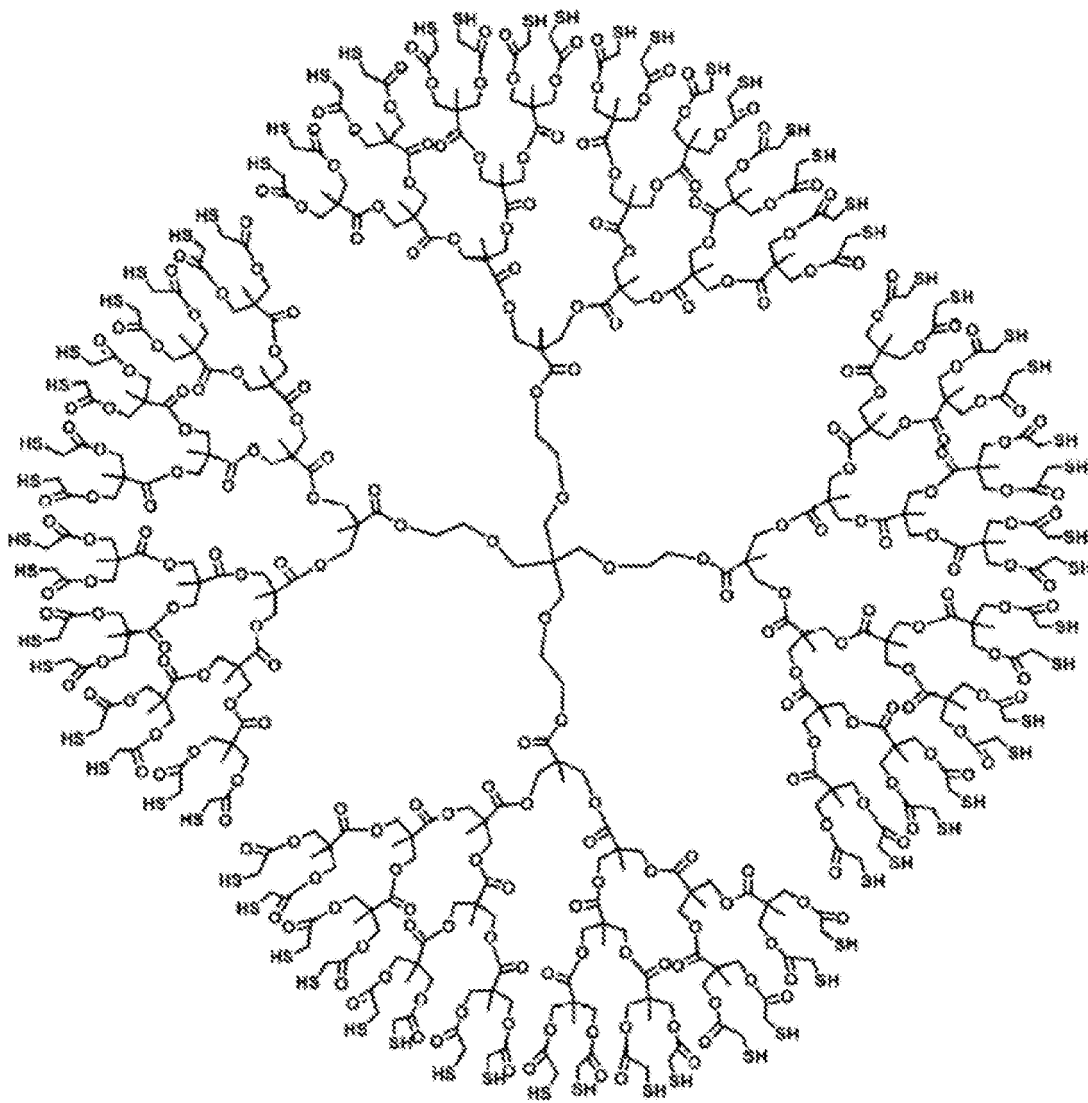
tels que POL désigne un radical dit dendrimère, polymère ramifié ou hyper ramifiés et les groupements thiols sont terminaux. On peut citer comme exemples les polymères décrits dans l'article Progress in Organic Coatings, Volume 63, Issue 1, July 2008, Pages 100–109.

[0289] Comme exemple de synthèse de tels polymères on peut citer la synthèse décrite dans cet article où le polymère Boltorn H40 est transformé en polymère thiolé de formule (II) selon le schéma ci-dessous :



[0290] La structure du polymère thiolé (II) obtenu est donnée ci-dessous :

[Chem.28]



[0291] Le composé à motif thiol de formule (II') peut également désigner un polymère hy-

perbranché ou dendritique modifié par des fonctions thiols tels que décrit dans la demande FR 2761691.

[0292] A titre d'exemple de polymères hyperbranchés et dendrimères comportant des groupements fonctionnels thiols de formule (X) suivante :

HS-A-C(Y)-X-

Formule (X) dans laquelle :

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

[0293] De préférence, les polymères thiolés selon l'invention sont choisis parmi les polymères hyperbranchés, et notamment la polyéthylèneimine, comportant au moins un groupe choisi parmi les groupes de formule (X) tels que définis précédemment.

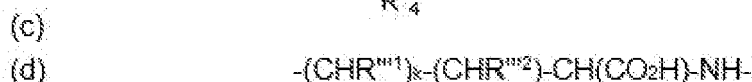
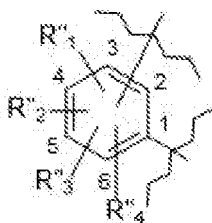
[0294] De préférence, Y représente l'atome d'oxygène. De préférence, les hétéroatomes sont choisis parmi l'oxygène ou l'azote (O et N).

[0295] De préférence, A est un groupement méthylène, éthylène, propylène, méthylpropylène, éthylpropylène, tétraméthylène, pentaméthylène, hexaméthylène, et phénylène.


[0296] Avantageusement, A représente un radical répondant à l'une des formules (a) à (d) suivantes :

[0297]

[Chem.30]



Formules (a), (b), (c), et (d) dans lesquelles

- $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^{\prime 1}, \text{R}^{\prime 2}, \text{R}^{\prime 3}$ et $\text{R}^{\prime 4}, \text{R}^{\text{m}1}, \text{R}^{\text{m}2}$, identiques ou différents représentent : l'atome d'hydrogène; un radical alkyle en C_1-C_6 , linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé; un radical amino ($-\text{NH}_2$); un radical acide carboxylique ($-\text{COOH}$); un radical alkylamino en C_1-C_{10} ; un radical acylamino en C_1-C_{10} ;
- $\text{R}^{\prime \prime 1}, \text{R}^{\prime \prime 2}, \text{R}^{\prime \prime 3}$ et $\text{R}^{\prime \prime 4}$, identiques ou différents, représentent l'atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé; les flèches indiquant les positions des substitutions; et
- k est un entier, préférentiellement 0 ou 1 ;
-  représente le point d'attache avec le reste de la molécule sur le groupe phénylène en position 1-2, ou 1-3, ou 1-4; étant entendu que les radicaux $\text{R}^{\prime \prime 1}, \text{R}^{\prime \prime 2}, \text{R}^{\prime \prime 3}$ et $\text{R}^{\prime \prime 4}$ se trouvent alors positionnés sur les atomes de carbone 3, 4, 5, 6, ou 2, 4, 5 ou 6 ou 2, 3, 5, 6 respectivement.

[0298] Suivant un mode préféré de l'invention, les polymères thiolés sont tels des polymères hyperbranchés et les dendrimères comportant des groupements fonctionnels de formule (X) tels que A est choisi parmi :

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

[0299] De façon particulière, A est le groupe propylène $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, et Y représente un atome d'oxygène, le composé selon l'invention répondant alors à la formule (XI) suivante :



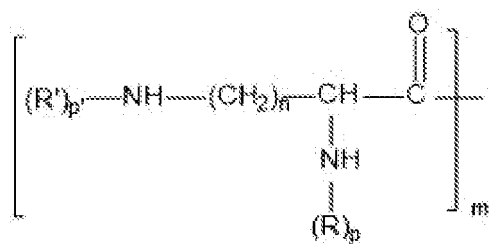
[0300] Formule (XI) dans laquelle X est tel que défini précédemment de préférence X représente $-\text{N}(\text{R}')-$ avec R' représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_4) alkyle tel que méthyle.

[0301] Préférentiellement, selon l'invention, X de la formule (X) et (XI) est choisi parmi l'atome d'oxygène et un groupement NH.

[0302] Suivant l'un des modes préférés de l'invention, les polymères thiolés sont tels que décrits dans le document FR 2 853 533, il s'agit de poly N- α - et N- ϵ - lysine et ornithine de formule I, à fonction thiol, qui peuvent être obtenues à partir de poly N- α - et N- ϵ - lysine et ornithine par réaction avec une thiolactone telle que, par exemple la thiobutyrolactone (dihydrothiophèn-2(3H)-one).

[0303] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention les polymères hyperbranchés et les dendrimères utiles à l'invention comportent des groupements fonctionnels répondant à la formule (XII) :

[0304] [Chem.31]



(XII)

Formule (XII) dans laquelle:

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

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

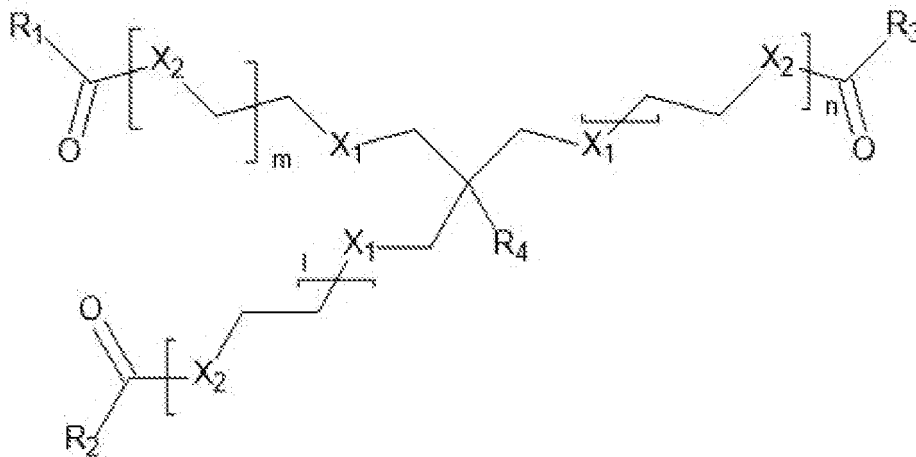
et/ou -C(NH)- et ses sels

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

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle, (C₁-C₈)acyle, (C₁-C₈)alkyloxycarbonyle, (C₁-C₈)alkyl amino-carbonyle, halogéno.
- B peut également représenter un groupement aryle, hétéroaryle, cycloalkyle,

- ou hétérocycloalkyle à 5, 6 ou 7 chaînons, éventuellement substitués ;
- m représente un entier compris inclusivement de 3 à 10000.
- [0305] De préférence, le taux de greffage de fonction thiol sera supérieur ou égal à 1%.
Avantageusement, les poly N- α - et N- ϵ - lysine et ornithine répondant à la formule (XII) présentent: $5 < m < 1000$.
- [0306] Le « *taux théorique de greffage de fonction thiol* » représente le pourcentage théorique en unité lysine ou ornithine porteuse de la fonction thiol dans le composé de formule (XII).
- [0307] A titre d'exemple de polymères hyperbranchés on peut citer tout particulièrement les polyéthylèneimines thiolés hyperbranchés, tels que ceux décrits dans la demande EP103759, de masse molaire moléculaire comprise entre $30 \cdot 10^4$ et $50 \cdot 10^4$.
- [0308] La concentration en polymères thiolés est comprise entre 0,001 % et 40 % de la composition, de préférence comprise entre 0,1 % et 15 %, de préférence entre 0,4 et 10 %, ce pourcentage s'exprimant en poids pour poids.
- [0309] Ces polymères sont préparés selon les méthodes classiques de l'homme du métier telles que celles décrites dans la demande de brevet français FR 2 761 691 et EP 1 037 938.
- [0310] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les dendrimères et polymères ramifiés ou hyper ramifiés portent des groupements terminaux thiols tels que les « dendritic polythiols de type Boltorn™ » de la société BASF estérifié avec les composés tel que l'acide thioglycolique et décrit dans la littérature.
- [0311] Des polymères de type polypropylène ether glycol bis(.beta.-mercaptopropionate) sont également utilisables dans l'invention. Ils sont préparés par les méthodes connues de l'homme du métier. On peut citer par exemple la méthode de préparation par réaction d'estérification de polypropylène éther glycol (e.g., Pluracol P201, Wyandotte Chemical Corp.) et d'acide de beta.-mercaptopropionique.
- [0312] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les polymères hydroxylés et/ou thiolés sont polyéthoxylés de formule (XIII) ainsi que leur isomères optiques, et leur sels d'acides ou de bases, ainsi que leurs solvates tels que les hydrates :
- [0313]

[Chem.32]

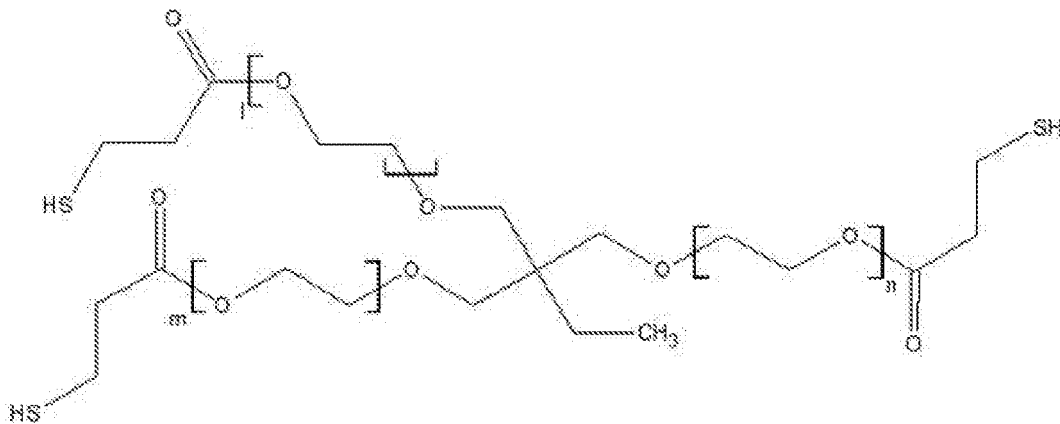


(XIII)

Formule (XIII) dans laquelle :

- R_1 , R_2 et R_3 , identiques ou différents, de préférence identiques représentent un groupe hydroxy(C_1 - C_6)alkyle ou thio(C_1 - C_6)alkyle, de préférence thio(C_1 - C_6)alkyle ;
- R_4 représente un atome d'hydrogène, ou un groupe hydroxy, thiol, amino, ou un groupe (C_1 - C_6)alkyle, de préférence (C_1 - C_4)alkyle tel que éthyle ;
- X_1 et X_2 , identiques ou différents, de préférence identiques, représente un atome d'oxygène, de soufre, ou amino, de préférence oxygène ;
- m , n et l , identiques ou différents, représentent un nombre entier supérieur ou égal à 1.

[0314] Les composés polymère thiolés de formule (XIII) sont disponibles dans le commerce. On peut citer par exemple les produits THIOCURE® de la société Bruno Brock , THIOCURE® ETTMP 1300 (Ethoxylated-Trimethylolpropan Tri-3-Mercaptopropionate (CAS# 345352-19-4) et THIOCURE® ETTMP 700 (Ethoxylated-Trimethylolpropan Tri-3-Mercaptopropionate (CAS# 345352-19-4) ;



[0315] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les polymères inor-

ganiques polythiols sont inorganiques. On peut citer les silicones polythiols et les silices polythiols..

- [0316] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition (B) comprend également une ou plusieurs huiles hydrocarbonées iii) telles que définies précédemment. Avantageusement les huiles hydrocarbonées contenue dans la dispersion (A) et la composition (B) sont identiques.
- [0317] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la ou les huiles hydrocarbonées de la composition (B) sont choisies parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone, en particulier les huiles apolaire, décrites précédemment. Encore plus préférentiellement, la ou les huiles hydrocarbonée(s) de la composition (B) sont l'isododécane.
- [0318] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition (B) est aqueuse ou hydroalcoolique. Par hydroalcoolique on entend un mélange d'eau et d'alcanol en C₂-C₄, linéaire ou ramifié, de préférence éthanol.
- [0319] Selon un mode avantageux de l'invention la composition (B) est aqueuse ou hydroalcoolique et de préférence comprend en outre un ou plusieurs chitosanes et/ou un ou plusieurs poly acide aminés de préférence polylysines.
- [0320] Selon un autre mode avantageux de l'invention la composition (B) est aqueuse et comprend un ou plusieurs alkoxysilane f) tels que définis précédemment en émulsion dans l'eau en particulier de type huile dans eau (E/H) ou « water in oil (W/O) ».
- [0321] Selon encore un autre mode avantageux de l'invention la composition (B) est aqueuse et comprend iv) un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s), polymérique(s) ou non, de préférence organique(s) ou siliconé(s) ;
- [0322] tels que définis précédemment en émulsion de type huile dans eau (H/E) ou « oil in water (O/W) ».
- [0323] Avantageusement, le ou les composés hydroxylés et/ou thiolés utilisés dans le procédé selon l'invention sont mis en œuvre selon un ratio molaire groupe hydroxylés et/ou thiolés du composé hydroxylés et/ou thiolés iv) / de composé anhydride à insaturation éthylénique anhydride b) tel que défini précédemment allant de 0,01 à 10, de préférence allant de 0,1 à 5, préférentiellement allant de 0,1 à 2, et plus préférentiellement allant de 0,1 à 1.
- [0324] Le procédé en au moins deux étape de l'invention permet d'obtenir des dépôts de d'agents cosmétiques et en particulier de pigments présentant une bonne résistance vis-à-vis des agressions extérieures que peuvent subir les matières kératiniques notamment une bonne résistance à l'eau et/ou au savon, gel douche, et aux huiles alimentaires.
- [0325] En outre, le procédé de l'invention permet d'emprisonner des composés non volatiles notamment des huiles pour par exemple améliorer la cosméticité, ou apporter de la

brillance aux matières kératiniques, de préférence la peau, notamment la peau du visage telle que les lèvres et ce de manière rémanente vis-à-vis des agressions extérieures.

[0326] Comme huiles non volatiles, on peut citer : les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, 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 ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol ; et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphénylméthyl diméthyl-trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.

[0327] Ces huiles peuvent être présentes en une teneur allant de 0,01 à 60 %, et mieux de 0,1 à 50 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion (A).

[0328] La dispersion (A) et les compositions (B) et (C) selon l'invention peuvent en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants liposolubles, et les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0% à 30 % en poids, par rapport au poids de la dispersion ou composition qui les comprennent, de préférence de 0% à 10 % en poids.

[0329] La dispersion (A) et les compositions (B) et (C) selon l'invention peuvent en outre

- comprendre une ou plusieurs charges, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids de la dispersion ou composition qui les comprennent.
- [0330] *le ou les actifs cosmétiques iv)*
- [0331] Le ou les actif(s) cosmétique(s) de l'invention est(sont) choisi(s) parmi les a) agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques de préférence de la peau et c) les filtres UV ainsi que d) leur mélanges.
- [0332] Selon un mode de réalisation préféré de la présente demande de brevet le ou les actif(s) cosmétique(s) de l'invention est(sont) choisi(s) parmi les agents colorants et de préférence les a) pigments.
- [0333] Selon un mode de réalisation particulier de la présente demande de brevet le ou les actif(s) cosmétique(s) de l'invention est(sont) choisi(s) parmi b) les actifs de soin des matières kératiniques de préférence des actifs soin de la peau ou des cheveux.
- [0334] Selon encore un mode de réalisation particulier de la présente demande de brevet le ou les actif(s) cosmétique(s) de l'invention est(sont) choisi(s) parmi c) les filtres UV.
- [0335] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la dispersion (A) et/ou la composition (B) et/ou la composition (C) de l'invention comprennent v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) .
- [0336] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la dispersion (A) comprend v) un ou plusieurs actifs cosmétiques de préférence un ou plusieurs pigment(s).
- [0337] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention la composition (B) comprend v) un ou plusieurs actifs cosmétiques de préférence un ou plusieurs pigment(s).
- [0338] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la composition (C) comprends v) un ou plusieurs actifs cosmétiques de préférence un ou plusieurs pigment(s).
- [0339] Le ou les colorants capillaires représentent plus particulièrement de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition qui les comprend, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids.
- [0340] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la dispersion (A) comprend v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) en particulier un ou plusieurs pigment(s).
- [0341] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention la composition (B) comprend v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) en particulier un ou plusieurs pigment(s).
- [0342] Selon encore un autre mode de réalisation préféré de l'invention la composition (C) comprends v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) en particulier un ou plusieurs pigment(s).
- [0343] Par « *pigment* », on entend tous les pigments apportant de la couleur aux matières kératiniques, d'origine synthétique ou naturelle. La solubilité des pigments dans l'eau à

25 °C et à pression atmosphérique (760 mmHg) est inférieure à 0,05 % en poids, et de préférence inférieure à 0,01 %.

- [0344] Il s'agit de particules solides, blanches ou colorées, naturellement insolubles dans les phases hydrophiles et lipophiles liquides usuellement employées en cosmétique ou rendue insoluble par formulation sous forme de laque, le cas échéant. Plus particulièrement les pigments sont peu ou pas solubles dans les milieux hydro alcooliques.
- [0345] Les pigments qui peuvent être utilisés sont notamment choisis parmi les pigments organiques et / ou minéraux connus de la technique, notamment ceux qui sont décrits dans l'encyclopédie de technologie chimique de Kirk-Othmer et dans l'encyclopédie de chimie industrielle de Ullmann. On peut notamment citer comme pigments, les pigments organiques et inorganiques tels que ceux définis et décrits dans Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry « Pigment organics », 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a20_371 et ibid, "Pigments, Inorganic, 1. General" 2009 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a20_243.pub3
- [0346] Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0347] Les pigments peuvent par exemple être choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, les laques, les pigments à effets spéciaux tels que les nacres ou les paillettes, et leurs mélanges.
- [0348] Le pigment peut être un pigment minéral. Par pigment minéral, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome, le bleu ferrique et l'oxyde de titane.
- [0349] Le pigment peut-être un pigment organique. Par pigment organique, on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique. Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.
- [0350] En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le

Color Index sous les références CI 11725, 15510, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

[0351] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention on utilise comme pigment(s) des pâtes pigmentaires de pigments organiques telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

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

[0352] Les pigments conformes à l'invention peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant :

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

[0353] Par « *laque* », on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation. Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium. Parmi les colorants organiques, on peut citer le carmin de cochenille.

[0354] A titre d'exemples de laques, on peut citer les produits connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 7 (CI 15 850:1), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090).

[0355] Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.

- [0356] Parmi les colorants, on peut citer le carmin de cochenille. On peut également citer les colorants connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1 O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090).
- [0357] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850:1).
- [0358] Le ou les pigments peuvent aussi être des pigments à effets spéciaux.
- [0359] Par « *pigments à effets spéciaux* », on entend les pigments qui créent d'une manière générale une apparence colorée (caractérisée par une certaine nuance, une certaine vivacité et une certaine clarté) non uniforme et changeante en fonction des conditions d'observation (lumière, température, angles d'observation...). Ils s'opposent par-là même aux pigments colorés qui procurent une teinte uniforme opaque, semi-transparente ou transparente classique.
- [0360] Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents, photochromes ou thermochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres ou les paillettes.
- [0361] A titre d'exemples de pigments à effets spéciaux, on peut citer les pigments nacrés tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert avec un oxyde de fer, le mica recouvert d'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique notamment du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.
- [0362] Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.
- [0363] A titre illustratif des nacres pouvant être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut notamment citer les nacres de couleur or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous le nom Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne) ; les nacres bronzes notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona), par la société Eckart sous la dénomination Prestige Bronze et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze (Cloisonne) ; les nacres oranges notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion

orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna) ; les nacres de teinte brune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite) ; les nacres à reflet cuivre notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Copper 340A (Timica) et par la société Eckart sous la dénomination Prestige Copper ; les nacres à reflet rouge notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona) ; les nacres à reflet jaune notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or notamment commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), Dark Blue (117324) (Colorona), les nacres blanches à reflet argenté notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré notamment commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

- [0364] En plus des nacres sur un support mica, on peut envisager les pigments multicouches basés sur des substrats synthétiques comme l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.
- [0365] On peut également citer les pigments à effet interférentiel non fixés sur un substrat comme les cristaux liquides (Helicones HC de Wacker), les paillettes holographiques interférentielles (Geometric Pigments ou Spectra f/x de Spectratek). Les pigments à effets spéciaux comprennent aussi les pigments fluorescents, que ce soit les substances fluorescentes à la lumière du jour ou qui produisent une fluorescence ultraviolette, les pigments phosphorescents, les pigments photochromiques, les pigments thermo-chromiques et les quantum dots, commercialisés par exemple par la société Quantum Dots Corporation.
- [0366] La variété des pigments qui peuvent être utilisés dans la présente invention permet d'obtenir une riche palette de couleurs, ainsi que des effets optiques particuliers tels que des effets métalliques, interférentiels.
- [0367] La taille du pigment utilisé dans la composition cosmétique selon la présente invention est généralement comprise entre 10 nm et 200 μm , de préférence entre 20 nm et 80 μm , et plus préférentiellement entre 30 nm et 50 μm .
- [0368] Les pigments peuvent être dispersés dans le produit grâce à un agent dispersant.
- [0369] Par « *agent dispersant* » on entend un composé qui permet de protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. Cet agent dispersant peut être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant

une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces agents dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. Ledit agent peut être chargé, il peut être anionique, cationique, zwitterionique ou neutre.

- [0370] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les agent dispersants utilisés sont choisis parmi les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique plus particulièrement et d'acide gras en C₈ à C₂₀ et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750 g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polyglycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlancel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.
- [0371] Comme autre dispersant utilisable dans les compositions de l'invention, on peut citer les dérivés ammonium quaternaire d'acides gras polycondensés comme le Solsperse 17 000 vendu par la société Avecia, les mélanges de poly diméthylsiloxane/oxypropylène tels que ceux vendus par la société Dow Corning sous les références DC2-5185, DC2-5225 C.
- [0372] Les pigments utilisés dans la composition cosmétique selon l'invention peuvent être traités en surface par un agent organique.
- [0373] Ainsi les pigments préalablement traités en surface utiles dans le cadre de l'invention sont des pigments qui ont subi totalement ou partiellement un traitement de surface de nature chimique, électronique, électro-chimique, mécano-chimique ou mécanique, avec un agent organique tel que ceux qui sont décrits notamment dans *Cosmetics and Toiletries*, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64 avant d'être dispersés dans la composition conforme à l'invention. Ces agents organiques peuvent être par exemple choisis parmi les acides aminés ; les cires, par exemple la cire de carnauba et la cire d'abeille ; les acides gras, les alcools gras et leurs dérivés, tels que l'acide stéarique, l'acide hydroxystéarique, l'alcool stéarylique, l'alcool hydroxystéarylique, l'acide laurique et leurs dérivés ; les tensio-actifs anioniques ; les lécithines ; les sels de sodium, potassium, magnésium, fer, titane, zinc ou aluminium d'acides gras, par exemple le stéarate ou laurate d'aluminium ; les alcoxydes métalliques ; les polysaccharides, par exemple le chitosane, la cellulose et ses dérivés ; le polyéthylène ; les polymères (méth)acryliques, par exemple les polyméthylmethacrylates ; les polymères et copolymères contenant des motifs acrylates ; les protéines ; les alcanamines ; les composés siliconés, par exemple les silicones, les polydiméthylsiloxanes, les alcoxysilanes, les alkylsilanes, les siloxy-silicates ; les composés organiques fluorés, par exemple les perfluoroalkyle éthers ; les composés fluoro-siliconés.

- [0374] Les pigments traités en surface utiles dans la composition cosmétique selon l'invention peuvent aussi avoir été traités par un mélange de ces composés et / ou avoir subi plusieurs traitements de surface.
- [0375] Les pigments traités en surface utiles dans le cadre de la présente invention peuvent être préparés selon des techniques de traitement de surface bien connues de l'homme de l'art ou trouvés tels quels dans le commerce.
- [0376] De préférence, les pigments traités en surface sont recouverts par une couche organique.
- [0377] L'agent organique avec lequel sont traités les pigments peut être déposé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique entre les molécules de l'agent de surface ou création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments.
- [0378] Le traitement en surface peut ainsi être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des pigments et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les pigments ou les charges. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4 578 266.
- [0379] De préférence, on utilisera un agent organique lié aux pigments de manière covalente.
- [0380] L'agent pour le traitement de surface peut représenter de 0,1 à 50 % en poids du poids total des pigments traités en surface, de préférence de 0,5 à 30 % en poids, et encore plus préférentiellement de 1 à 10 % en poids.
- [0381] De préférence, les traitements en surface des pigments sont choisis parmi les traitements suivants :
- un traitement PEG-Silicone comme le traitement de surface AQ commercialisé par LCW ;
 - un traitement Chitosane comme le traitement de surface CTS commercialisé par LCW ;
 - un traitement Triéthoxycaprylsilane comme le traitement de surface AS commercialisé par LCW ;
 - un traitement Méthicone comme le traitement de surface SI commercialisé par LCW ;
 - un traitement Diméthicone comme le traitement de surface Covasil 3.05 commercialisé par LCW ;
 - un traitement Diméthicone / Triméthylsiloxysilicate comme le traitement de surface Covasil 4.05 commercialisé par LCW ;
 - un traitement Lauroyl Lysine comme le traitement de surface LL commercialisé par LCW ;
 - un traitement Lauroyl Lysine Diméthicone comme le traitement de surface LL / SI commercialisé par LCW ;

- un traitement Myristate de Magnésium comme le traitement de surface MM commercialisé par LCW ;
- un traitement Dimyristate d'Aluminium comme le traitement de surface MI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Perfluoropolyméthylisopropyl éther comme le traitement de surface FHC commercialisé par LCW ;
- un traitement Isostéaryl Sébacate comme le traitement de surface HS commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Disodium Stéaroyl Glutamate comme le traitement de surface NAI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Diméthicone / Disodium Stéaroyl Glutamate comme le traitement de surface SA / NAI commercialisé par Miyoshi ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface PF commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère acrylate / Diméthicone et Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FSA commercialisé par Daito ;
- un traitement Polyméthylhydrogène siloxane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FS01 commercialisé par Daito ;
- un traitement Lauryl Lysine / Aluminium Tristéarate comme le traitement de surface LL-StAI commercialisé par Daito ;
- un traitement Octyltriéthylsilane comme le traitement de surface OTS commercialisé par Daito ;
- un traitement Octyltriéthylsilane / Phosphate de Perfluoroalkyle comme le traitement de surface FOTS commercialisé par Daito ;
- un traitement Copolymère Acrylate / Diméthicone comme le traitement de surface ASC commercialisé par Daito ;
- un traitement Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface ITT commercialisé par Daito ;
- un traitement Cellulose Microcristalline et Carboxyméthyl Cellulose comme le traitement de surface AC commercialisé par Daito ;
- un traitement Cellulose comme le traitement de surface C2 commercialisé par Daito ;
- un traitement copolymère Acrylate comme le traitement de surface APD commercialisé par Daito ;
- un traitement Phosphate de Perfluoroalkyle / Isopropyl Titanium Triisostéarate comme le traitement de surface PF + ITT commercialisé par Daito
- La composition conforme à la présente invention peut de plus comprendre un ou plusieurs pigments non traités en surface.

- Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les pigments sont des pigments minéraux.
 - Selon un autre mode particulier de l'invention, le ou les pigments sont choisis parmi les nacres.
- [0382] Selon un mode de mode de réalisation particulier de l'invention, l'agent de dispersion est présent avec des pigments organiques dans la dispersion (A), et/ou la composition (B), et/ou (C) ou inorganiques sous forme particulière de taille sous-micronique.
- [0383] Par « *sous-micronique* » ou en anglais « *sub-micronic* » on entend des pigments dont la taille particulière a été micronisée par méthode de micronisation et dont la taille moyenne de particule est inférieure au micronmètre (μm), en particulier entre 0,1 et 0,9 μm , et de préférence entre 0,2 et 0,6 μm
- [0384] Selon un mode de réalisation, l'agent dispersant et le ou les pigments sont présents en quantité (dispersant : pigment) comprise entre 0,5 : 1 et 2 : 1, particulièrement entre 0,75 : 1 et 1,5 : 1 ou mieux entre 0,8 : 1 et 1,2 : 1.
- [0385] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent dispersant est adapté pour disperser les pigments et est compatible avec une formulation durcissable par condensation.
- [0386] Par « *compatible* », on entend, par exemple, que ledit agent dispersant est miscible dans la phase huileuse de la composition ou de la dispersion contenant le ou les pigments, il ne retarde pas, ou ne diminue pas le durcissement. L'agent de dispersion est de préférence cationique.
- [0387] Le ou les agents dispersants peuvent donc avoir un squelette de silicone, tel que le polyéther de silicone et des dispersants de type amino- silicone. Parmi les agents dispersants appropriés on peut citer :
- les amino-silicones i.e. silicones comprenant un ou plusieurs groupes amino telles que celles commercialisées sous les noms et références :BYK LPX 21879, par BYK, GP-4, GP-6, GP-344, GP-851, GP-965, GP-967 et GP-988-1, commercialisée par Genesee les polymères,
 - les acrylates de silicone telles que Tego[®] RC 902, Tego[®] RC 922, Tego[®] RC 1041, et Tego[®] RC 1043, par commercialisée Evonik,
 - les silicones polydiméthylsiloxanes (PDMS) à groupes carboxyliques tel que X- 22162 et X-22370 par Shin-Etsu, époxy de silicone tel que le GP-29, GP-32, GP-502, GP-504, GP-514, GP-607, GP-682, et GP-695, par Genesee Polymers, ou Tego[®] RC 1401, Tego[®] RC 1403, Tego[®] RC 1412, par Evonik.
- [0388] Selon un mode de réalisation particulier le ou les agent dispersants sont de type amino-silicone et sont chargées positivement.
- [0389] On peut également citer des agents dispersants ayant des groupes chimiques capables de réagir avec les réactifs de la phase huileuse et ainsi sont susceptibles d'améliorer le

réseau 3D formée à partir des amino-silicone . Par exemple, des agents dispersants de pigments époxy de silicone peuvent réagir chimiquement avec le ou les groupes amino pré-polymère amino-silicone pour augmenter la cohésion du film amino-silicone comprenant le ou les pigments.

- [0390] De préférence le ou les pigments v) de l'invention sont choisis parmi le noir de carbone, les oxydes de fer notamment noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7 sel de métal alcalin de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B.
- [0391] Les agents colorants peuvent être choisis parmi les colorants directs.
- [0392] Par « *colorant direct* », on entend des colorants naturels et/ou de synthèse, différents des colorants d'oxydation. Il s'agit de colorants qui vont diffuser superficiellement sur la fibre.
- [0393] Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques, soit en tant que seuls colorants.
- [0394] Ces colorants directs sont par exemple choisis parmi les colorants directs nitrés benzéniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs azoïques neutres, acides ou cationiques, les colorants tétraazapentaméthaniques, les colorants quinoniques et en particulier anthraquinoniques neutres, acides ou cationiques, les colorants directs aziniques, les colorants directs triarylméthaniques, les colorants directs azométhaniques et les colorants directs naturels.
- [0395] A titre d'exemples de colorants directs convenables, on peut citer les colorants directs azoïques ; les colorants (poly)méthaniques tels que les cyanines, les hémicyanines, et les colorants styryles ; carbonyles ; aziniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri(hétéro)aryle méthanes ; les porphyrines ; les phtalocyanines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.
- [0396] Préférentiellement, le ou les colorants directs contiennent au moins un chromophore cationique quaternisé ou au moins un chromophore porteur d'un groupe cationique quaternisé ou quaternisable.
- [0397] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les colorants directs comprennent au moins un chromophore cationique quaternisé.
- [0398] A titre de colorant direct selon l'invention on peut citer les colorants acridines ; acridones ; anthranthrones ; anthrapyrimidines ; anthraquinones ; azines ; (poly)azoïques, hydrazono ou hydrazones, en particulier arylhydrazones ; azométhines ; benzanthrones ; benzimidazoles ; benzimidazolones ; benzindoles ; benzoxazoles ; benzopyranes ; benzothiazoles ; benzoquinones ; bisazines ; bis isoindolines ; carboxanilides ; coumarines ; cyanines telles que les azacarbocyanines, diazacarbocyanines, diazahémicyanines, hémicyanines, ou tétraazacarbocyanines ;

diazines ; dicétopyrrolopyrroles ; dioxazines ; diphénylamines ; diphénylméthanes ; di-thiazines ; flavonoïdes tels que flavanthrones et flavones ; fluorindines ; formazans ; indamines ; indanthrones ; indigoides et pseudo-indigoïdes ; indophénols ; indoanilines ; isoindolines ; isoindolinones ; isoviolanthrones ; lactones ; (poly)méthines tels que les diméthines de types stilbènes ou styryles ; naphthalimides ; naphthanilides ; naphtholactames ; naphthoquinones ; nitro, notamment les nitro(hétéro)aromatiques ; oxadiazoles ; oxazines ; périlones ; périnones ; pérylènes ; phénazines ; phénoxazine ; phénothiazines ; phthalocyanine ; polyènes/caroténoïdes ; porphyrines ; pyranthrones ; pyrazolanthrones ; pyrazolones ; pyrimidinoanthrones ; pyronines ; quinacridones ; quinolines ; quinophthalones ; squaranes ; tétrazoliums ; thiazines, thioindigo ; thiopyronines ; triarylméthanes, ou xanthènes.

[0399] Pour les colorants azoïques cationiques, on peut citer particulièrement ceux issus des colorants cationiques décrits dans l'encyclopédie Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, "Dyes, Azo", J. Wiley & sons, actualisé au 19/04/2010.

[0400] Parmi les colorants azoïques utilisables selon l'invention, on peut citer les colorants azoïques cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954.

[0401] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le ou les colorants directs sont choisis parmi les colorants cationiques appelés « basic dyes ».

[0402] On peut citer parmi les colorants azoïques décrits dans le Colour Index International 3e édition, et notamment les composés suivants :

- Basic Red 22
- Basic Red 76
- Basic Yellow 57
- Basic Brown 16
- Basic Brown 17.

Parmi les colorants quinoniques cationiques ceux mentionnés dans le Colour Index International précité conviennent, et parmi ceux-ci, on peut citer entre autres, les colorants suivants :

- Basic Blue 22
- Basic Blue 99.

Parmi les colorants aziniques qui conviennent on peut citer ceux listés dans le Colour Index International et par exemple les colorants suivants :

- Basic Blue 17
- Basic Red 2.

Parmi les colorants triarylméthaniques cationiques utilisables selon l'invention, on peut citer, outre ceux listés dans le Colour Index, les colorants suivants :

- Basic Green 1

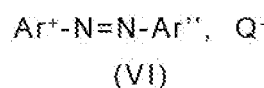
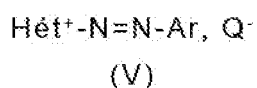
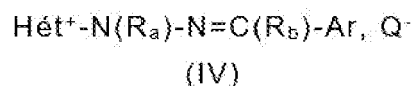
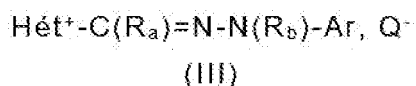
- Basic Violet 3
- Basic Violet 14
- Basic Blue 7
- Basic Blue 26.

- [0403] On peut aussi citer les colorants cationiques dans les documents US 5888252, EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714954. On peut aussi citer ceux listés dans l'encyclopédie "The chemistry of synthetic dye" de K. VENKATARAMAN, 1952, Academic press vol 1 à 7, dans l'encyclopédie "Kirk Othmer" "Chemical technology", chapitre "dyes and Dye intermediate", 1993, Wiley and sons, et dans divers chapitre de l'encyclopédie "ULLMANN's ENCYCLOPEDIA of Industrial chemistry" 7th édition, Wiley and sons.
- [0404] De préférence, les colorants directs cationiques sont choisis parmi ceux issus de colorants de type azoïque, et hydrazono.
- [0405] Selon un mode de réalisation particulier, les colorants directs sont azoïques cationiques, décrit dans EP 850636, FR 2788433, EP 920856, WO 9948465, FR 2757385, EP 850637, EP 918053, WO 9744004, FR 2570946, FR 2285851, DE 2538363, FR 2189006, FR 1560664, FR 1540423, FR 1567219, FR 1516943, FR 1221122, DE 4220388, DE 4137005, WO 0166646, US 5708151, WO 9501772, WO 515144, GB 1195386, US 3524842, US 5879413, EP 1062940, EP 1133976, GB 738585, DE 2527638, FR 2275462, GB 1974-27645, Acta Histochem. (1978), 61(1), 48-52 ; Tsitologiya (1968), 10(3), 403-5 ; Zh. Obshch. Khim. (1970), 40(1), 195-202 ; Ann. Chim. (Rome) (1975), 65(5-6), 305-14 ; Journal of the Chinese Chemical Society (Taipei) (1998), 45(1), 209-211 ; Rev. Roum. Chim. (1988), 33(4), 377-83 ; Text. Res. J. (1984), 54(2), 105-7 ; Chim. Ind. (Milan) (1974), 56(9), 600-3 ; Khim. Tekhnol. (1979), 22(5), 548-53 ; Ger. Monatsh. Chem. (1975), 106(3), 643-8 ; MRL Bull. Res. Dev. (1992), 6(2), 21-7 ; Lihua Jianyan, Huaxue Fence (1993), 29(4), 233-4 ; Dyes Pigm. (1992), 19(1), 69-79 ; Dyes Pigm. (1989), 11(3), 163-72.
- [0406] De préférence, le ou les colorants directs cationiques coomprennent un groupe ammonium quaternaire, plus préférentiellement la charge cationique est endocyclique.
- [0407] Ces radicaux cationiques sont par exemple un radical cationique :
- à charge exocyclique (di/tri)(C1-C8)alkylammonium, ou
 - à charge endocyclique tels que comprenant un groupe hétéroaryle cationique choisi parmi : acridinium, benzimidazolium, benzobistriazolium, benzopyrazolium, benzopyridazinium, benzoquinolium, benzothiazolium, benzotriazolium, benzoxazolium, bipyridinium, bis-tétrazolium, dihydrothiazolium, imidazopyridinium, imidazolium, indolium, isoquinolium, naphthoimidazolium, naphthooxazolium, naphthopyrazolium, oxadiazolium, oxazolium, oxazolopyridinium, oxonium, phénazinium, phénooxazolium, pyrazinium, pyrazolium, pyrazoyltriazolium, pyridinium, pyridinoimi-

dazolium, pyrrolium, pyrylium, quinolium, tétrazolium, thiadiazolium, thiazolium, thiazolopyridinium, thiazoylimidazolium, thiopyrylium, triazolium ou xanthylium.

[0408] On peut citer les colorants cationiques hydrazono de formule (III) et (IV), les azoïques de formules (V), et (VI) suivantes :

[0409] [Chem 34]



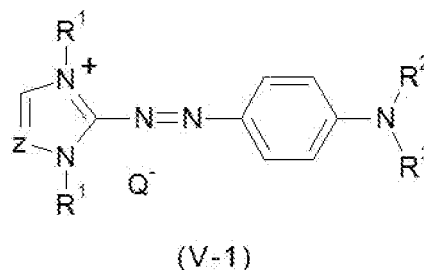
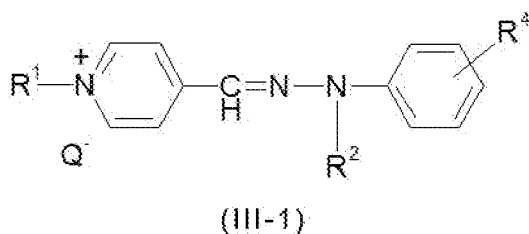
formules (III) à (VI) dans lesquelles :

- Hét⁺ représente un radical hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par au moins un groupe (C₁-C₈)alkyle tel que méthyle ;
- Ar⁺ représente un radical aryle, tel que phényle ou naphtyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C₁-C₈)alkyl-ammonium tel que triméthylammonium ;
- Ar représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que i) (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, ii) (C₁-C₈)alcoxy éventuellement substitué, iii) (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, iv) aryl(C₁-C₈)alkylamino, v) N-(C₁-C₈)alkyl-N-aryl(C₁-C₈)alkylamino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;
- Ar'' représente un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, hydroxyle, (di)(C₁-C₈)(alkyl)amino, (C₁-C₈)alcoxy ou phényle ;
- R_a et R_b, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement par un groupement hydroxyle ;
- ou alors le substituant R_a avec un substituant de Het⁺ et/ou R_b avec un substituant de Ar forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ; particulièrement R_a et R_b, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;
- Q⁻ représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.

[0410] Particulièrement, on peut citer les colorants directs à charge cationiques endo-

cycliques azoïques et hydrazono de formule (III) à (VI) tels que définis précédemment. Plus particulièrement les colorants direct cationiques de formule (III) à (VI) à charge cationiques endocycliques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954. Préférentiellement, les colorants directs suivants :

[0411] [Chem 35]

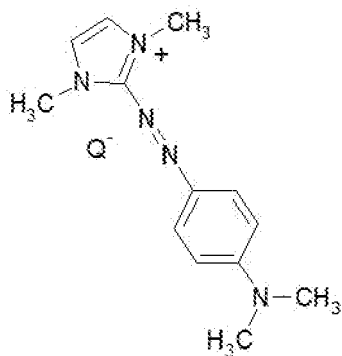


formules (III-1) et (V-1) dans lesquelles :

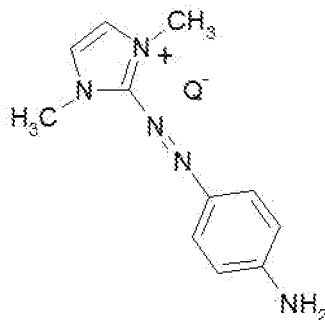
- R¹ représente un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ;
- R² et R³, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle ; et
- R⁴ représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué,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

[0412] Particulièrement, les colorants de formule (III-1) et (V-1) sont choisis parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés :

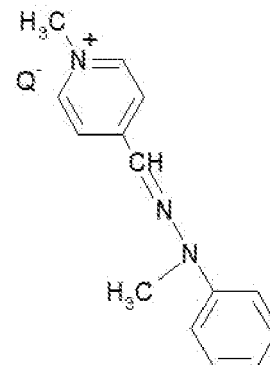
[0413] [Chem 36]



Basic Red 51



Basic Orange 31

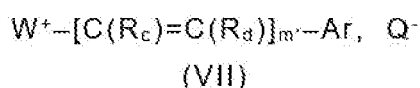


Basic Yellow
87

avec Q un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou métytyle.

- [0414] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les colorants directs sont fluorescents, c'est-à-dire qu'ils contiennent au moins un chromophore fluorescent tel que défini précédemment.
- [0415] A titre de colorants fluorescents, on peut citer les radicaux issus des colorants acridines, acridones, benzantrones, benzimidazoles, benzimidazolones, benzindoles, benzoxazoles, benzopyranes, benzothiazoles, coumarines, difluoro{2-[(2H-pyrrol-2-ylidène-kN)méthyl]-1H-pyrrolato-kN}bores (BODIPY®), dicétopyrrolo-pyrroles, fluorindines, (poly)méthines (notamment cyanines et styryles/hémicyanines), naphthalimides, naphthanilides, naphthylamine (comme les dansyles), oxadiazoles, oxazines, périlones, périnones, pérylènes, polyènes/caroténoïdes, squaranes, stilbènes, xanthènes.
- [0416] On peut également citer les colorants fluorescents décrits dans les documents EP 1133975, WO 03/029359, EP 860636, WO 95/01772, WO 95/15144, EP 714954 et ceux listés dans l'encyclopédie "The chemistry of synthetic dye" de K. VEN-KATARAMAN, 1952, Academic press vol 1 à 7, dans l'encyclopédie "Kirk Othmer" "Chemical technology", chapitre "dyes and Dye intermediate", 1993, Wiley and sons, et dans divers chapitres de l'encyclopédie "ULLMANN's ENCYCLOPEDIA of Industrial chemistry" 7th édition, Wiley and sons, dans The Handbook — A Guide to Fluorescent Probes and Labeling Technologies, 10th Ed Molecular Probes/Invitrogen – Oregon 2005 diffusé par Internet ou dans les éditions précédentes imprimées.
- [0417] Selon une variante préférée de l'invention, le ou les colorants fluorescents sont cationiques et comprennent au moins un radical ammonium quaternaire tels que ceux de formule (VII) suivante :

[0418] [Chem.37]



formule (VII) dans laquelle :

- W⁺ représente un groupement hétérocyclique ou hétéroaryle cationique, particulièrement comprenant un ammonium quaternaire éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué notamment par un ou plusieurs groupement hydroxyles ;
- Ar représentant un groupement aryle tel que phényle ou naphthyle, éventuellement substitués préférentiellement par i) un ou plusieurs atomes d'halogène, tel que le chlore, fluor ; ii) un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alkyle, de préférence en C₁-C₄ tel que méthyle; iii) un ou plusieurs groupements hydroxyle ; iv) un ou plusieurs groupements (C₁-C₈)alcoxy tel que méthoxy ; v) un ou plusieurs groupements hydroxy(C₁-C₈)alkyle tel que hydroxyéthyle, vi) un ou plusieurs groupements amino

ou (di)(C₁-C₈)alkylamino, de préférence avec la partie alkyle en C₁-C₄ éventuellement substitué par un ou plusieurs hydroxyle tels que (di)hydroxyéthylamino, vii) par un ou plusieurs groupements acylamino ; viii) un ou plusieurs groupements hétérocycloalkyle tels que pypérazinyle, pypéridinyle ou hétéroaryle à 5 ou 6 chaînons tels que pyrrolidinyle, pyridinyle et imidazolinyne ;

▪ m' représente un entier allant de 1 à 4, particulièrement m vaut 1 ou 2 ; plus préférentiellement 1 ;

▪ R_c, R_d, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C₁-C₈)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement en C₁-C₄, ou alors R_c contigu à W⁺ et/ou R_d contigu à Ar forment avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle, particulièrement R_c est contigu à W⁺ et forment un (hétéro)cycloalkyle tel que cyclohexyle ;

▪ Q est un contre-ion anionique organique ou minéral tel que défini précédemment.

[0419] Parmi les colorants directs naturels utilisables selon l'invention, on peut citer la lawsone, la juglone, l'alizarine, la purpurine, l'acide carminique, l'acide kermésique, la purpurogalline, le protocatéchaldéhyde, l'indigo, l'isatine, la curcumine, la spinulosine, l'apigénidine, les orcéines. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

[0420] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la quantité d'agents colorants, notamment de pigments varie de 0,5 % jusqu'à 40 %, et de préférence de 1 à 20 % par rapport au poids de la composition et dispersion les comprenant.

[0421] le ou les plastifiants vi)

[0422] Selon un mode de réalisation particulier le procédé met en œuvre un ou plusieurs plastifiants. Le ou lesdits plastifiants pouvant se trouver dans la composition (A), et/ou (B) et/ou (C).

[0423] Par « *plastifiant* » ou « *plasticizing agent* » on entend un composé chimique organique, qui se trouve à l'état solide ou à l'état liquide, à température ambiante et à pression atmosphérique, et qui est ajouté à une composition comprenant différents types d'ingrédients polymérisables (monomères), pour rendre le polymères plus souple, plus flexible, et/ou améliorer sa résistance mécanique. Les plastifiants sont connus de l'homme du métier, on peut citer par exemple « *Plasticizers* », *Encyclopedia of polymer Science and Technology*, Helmut Reinecke, Rodrigo Navarro, Mónica Pérez, <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst245.pub215> September 2011.

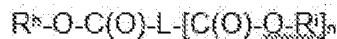
[0424] Les agents plastifiants au sens de l'invention ont un poids moléculaire compris entre 200 et 1000 g/mol, de particulièrement entre 300 et 700, de préférence entre 350 et 600. Les agents sont en outre des composés organiques constitués d'atomes de carbone, d'hydrogène, et d'un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'atome

d'oxygène, de soufre et de silicium, en particulier choisis parmi l'atome d'oxygène et de silicium, de préférence au moins 3 hétéroatomes encore plus préférentiellement entre 4 et 10 hétéroatomes, et pouvant avoir un ou plusieurs groupes aryle tels que benzyle. En particulier ils comprennent un ou plusieurs groupes choisis parmi les esters, phthalate, benzoate, sulfonate, citrates, et siloxanes.

[0425] De préférence le ou les plastifiants de l'invention sont choisis parmi ceux des familles des phtalates, des esters, des citrates, des benzoates, et des siloxanes.

[0426] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les plastifiants sont choisis parmi les composés (XIV) et (XV) ci-dessous :

[0427] [Chem.38]



(XIV)

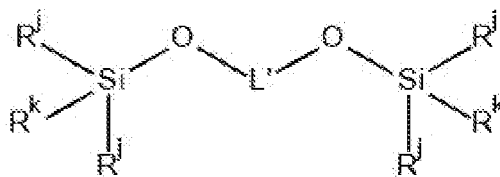
Formule (XIV) dans laquelle :

- R^h , et R^i , identiques ou différents représentent un groupe (C_1-C_{20})alkyle, aryle tel que phényle, aryl(C_1-C_4)alkyle tel que benzyle, de préférence (C_1-C_4)alkyle tel que *n*-butyle ;

- n vaut 1, 2 ou 3, de préférence 2 ; et

[0428] - L représente un groupe a) alkyle en C_1-C_{10} , di, tri ou tétravalent, de préférence (C_2-C_8)alkyle trivalent, ledit alkyle di, tri ou tétravalent, pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, b) cycloalkyle di, ou trivalent, ou c) aryle di, tri ou tétravalent, de préférence phényle di, ou trivalent, de préférence L représente un groupe a) ;

[0429] [Chem.39]



(XV)

[0430] Formule (XV) dans laquelle :

- R^i , identique ou différent, de préférence identique, représente un groupe (C_1-C_{10})alkyle, aryle tel que phényle, aryl(C_1-C_4)alkyle tel que benzyle, de préférence aryle tel que phényle,

- R^j identique ou différent, de préférence identique représente un atome d'hydrogène, ou un groupe hydroxy, (C_1-C_6)alkyle, ou (C_1-C_6)alkoxy,

- L' représente un groupe choisi parmi a) alkyle en C_2-C_{10} , divalent, de préférence (C_4-C_8)alkyle divalent, pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, et/ou interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, et/ou interrompu par

un ou plusieurs groupes divalents -Si(R^j)(R^k)- avec R^j et R^k tels que définis précédemment, b) cycloalkyle di, ou trivalent, c) aryle di, tri ou tétravalent, et d) -Si(R^j)(R^k)-, de préférence L' représente un groupe d) -Si(R^j)(R^k)-.

[0431] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les composés de formule (XV) sont choisis parmi les composés de formule (XV') :

[0432] [Chem.40]



(XV')

[0433] Formule (XV) dans laquelle :

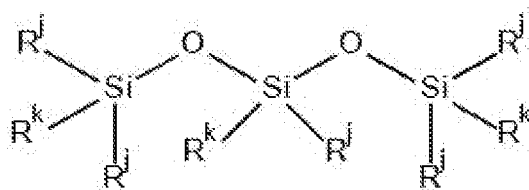
- R^h, et Rⁱ, identiques ou différents représentent un groupe (C₁-C₆)alkyle, aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence (C₁-C₄)alkyle tel que *n*-butyle ;

- n vaut 1, ou 2, de préférence 2 ; et

[0434] - L représente un groupe a) alkyle en C₂-C₆, di, tri ou tétravalent, de préférence (C₂-C₈)alkyle trivalent, ledit alkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, de préférence substitué par un groupe hydroxy.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les composés de formule (XV) sont choisis parmi les composés de formule (XV') :

[0435] [Chem.41]



(XV')

[0436] Formule (XV') dans laquelle :

- R^j, identique ou différent, de préférence identique, représente un groupe aryle tel que phényle, aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence aryle tel que phényle, et

- R^k identique ou différent, de préférence identique, représente un groupe représente (C₁-C₆)alkyle, de préférence (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle.

[0437] Particulièrement le ou les plastifiants de l'invention sont choisis parmi : *din*-hexyl phthalate (DnHP), diisooheptyl phthalate, (DIHP), diheptyl phthalate (DnHP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), diheptylnonyl phthalate (DnHNP), *din*-octyldecylphthalate (DNODP), diheptylnonylundecylphthalate (DnHNUP), diisononyl phthalate (DINP), dinonyl phthalate (DNP), *din*-nonyl phthalate (DnNP) diisodecyl phthalate (DIDP), *din*-nonyldecylundecyl phthalate (DnNDUP), dinonylundecyl phthalate (DnNUP), diundecyl phthalate (DUP), diisoundecyldodecylphthalate (UDP), ditridecyl phthalate (DTDP), di(2-ethylhexyl)teraphthalate (DOTP), butylbenzyl phthalate (BBP), diheptylnonyl adipate (DnHNA), di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA),

diisononyl adipate (DINA), diisodecyl adipate (DIDA), triheptylnonyl trimellitate (TnHNTM), tri(2-ethylhexyl)trimellitate (TOTM), triisononyl trimellitate (TINTM), di(2-ethylhexyl) sebacate (DOS), di(2-ethylhexyl) azelate (DOZ), tributyl citrate et triméthylpentaphenyltrisiloxane, de préférence le ou les plastifiants de l'invention sont choisis parmi : les tri(C₁-C₆)alkylcitrate tels que le tributyl citrate et triméthylpentaphenyltrisiloxane.

[0438] Le ou les plastifiants vi) de l'invention peuvent être présents dans la composition (A), et/ou dans la composition (B), et/ou dans une autre composition (C). De préférence le ou les plastifiants de l'invention sont présents dans la composition (A) ou (C) de préférence (A).

[0439] Selon un mode de réalisation de l'invention particulier de l'invention le ou les plastifiants se trouve dans une quantité comprise entre 5 et 50 % en poids, par rapport au poids total du ou des polymères a) à d) des particules.

[0440] Selon un mode de réalisation de l'invention particulier de l'invention le ou les plastifiants se trouve dans une quantité comprise entre 0,5 et 30 % en poids, en particulier entre 1 et 20 %, de préférence de 1,5 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition (A), et/ou dans la composition (B), et/ou dans une autre composition (C), de préférence par rapport du poids total de la composition (A).

[0441] Le procédé de l'invention :

[0442] La présente invention concerne un procédé de traitement des matières kératiniques, de préférence les fibres kératiniques notamment humaines telles que les cheveux, ou la peau humaine, en particulier des lèvres, ledit procédé consistant de préférence en au moins deux étapes mettant en œuvre dans un premier temps l'application sur lesdites matières d'une dispersion huileuse A) comprenant i) des particules de copolymères d'acrylates d'alkyle et d'anhydrides acryliques, ii) des agents stabilisants, iii) une ou plusieurs huiles hydrocarbonées ; puis dans un deuxième temps l'application sur lesdites matières d'une composition (B) comprenant iv) un ou plusieurs composés hydroxylés et/ou thiolés, étant entendu que le procédé de l'invention met en œuvre v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) choisi(s) parmi les a) pigments, b) les actifs de soin des matières kératiniques de préférence la peau et c) les filtres UV ainsi que d) leur mélanges ; les ingrédients a) à d) pouvant se trouver dans la composition (A), et/ou dans la composition (B), et/ou dans une autre composition (C).

[0443] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé est un procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux ou de la peau, de préférence humaine, et plus préférentiellement du visage telles que les lèvres, comprenant :

1) l'application sur lesdites matières d'une dispersion huileuse (A), de préférence anhydre, comprenant :

i) une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique :

a) de (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle, de préférence le (méth)acrylate de (C₁-C₄)alkyle et

b) de composé anhydride à insaturation éthylénique, de préférence d'anhydride maléique; et

ii) un ou plusieurs agents stabilisants constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi :

c) les polymères de monomères (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle ; et

d) copolymères de (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle et (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle ; et

iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) ;

2) l'application sur lesdites matières d'une composition (B), de préférence anhydre, comprenant :

iv) un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), polymérique(s) ou non, de préférence organique(s) ou siliconé(s) ;

étant entendu que :

- le procédé de l'invention met en œuvre v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) choisi(s) parmi les a) pigments, b) les actifs de soin des matières kératiniques de

préférence de la peau et c) les filtres UV ainsi que d) leur mélanges les ingrédients a) à d) qui se trouve dans une autre composition (C) ; et

- la composition (A) est appliquée sur lesdites matières, puis la composition (B) est appliquée sur lesdites matières puis la composition (C) être appliquée sur lesdites matières.

[0444] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le procédé est un procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, ou la peau, de préférence humaine, et plus préférentiellement du visage telles que les lèvres, mettant en œuvre les compositions (A), (B) et (C) dans lequel :

- le procédé de l'invention met en œuvre v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) choisi(s) parmi les a) pigments, b) les actifs de soin des matières kératiniques de préférence de la peau et c) les filtres UV ainsi que d) leur mélanges les ingrédients a) à d) – de préférence a) - qui se trouve dans la composition (C) ; et

- la composition (C) est appliquée sur lesdites matières, puis la composition (A) est appliquée sur lesdites matières puis la composition (B) être appliquée sur lesdites matières.

[0445] Selon encore un autre mode de réalisation de l'invention le procédé est un procédé de

traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, ou la peau, de préférence humaine, et plus préférentiellement du visage telles que les lèvres, mettant en œuvre les compositions (A), (B) et (C) dans lequel dans lequel :

- le procédé de l'invention en œuvre v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) choisi(s) parmi les a) pigments, b) les actifs de soin des matières kératiniques de préférence de la peau et c) les filtres UV ainsi que d) leur mélanges les ingrédients a) à d) – de préférence a) - qui se trouve dans la composition (C) ; et
- la composition (C) est appliquée sur lesdites matières, puis la composition (A) et (B) sont appliquée simultanément sur lesdites matières ou alors un mélange de composition (A) + (B) est appliqué sur lesdites matière après l'application de la composition (C) sur lesdites matières.

[0446] Procédé en au moins 2 étapes d'application :

[0447] Selon une variante avantageuse de l'invention le procédé de l'invention est un procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, notamment des cheveux, ou de la peau, de préférence humaine, et plus préférentiellement du visage telles que les lèvres, comprenant :

- 1) l'application sur lesdites matières d'une dispersion huileuse (A) comprenant :
 - i) une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique a) et b) tels que définis précédemment ; et
 - ii) un ou plusieurs agents stabilisants constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi c) et d) tels que définis précédemment ;
 - iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) telle(s) que définie(s) précédemment
- et v) un ou plusieurs agent(s) cosmétique(s) de préférence pigment(s) ;
- suivie de
- 2) l'application sur lesdites matières d'une composition (B), comprenant :
 - un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), polymérique(s) ou non, de préférence organique(s) ou siliconé(s) ;

[0448] Selon une autre variante avantageuse de l'invention le procédé de l'invention est un procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines notamment des cheveux, ou de la peau, de préférence humaine, et plus préférentiellement du visage telles que les lèvres,, comprenant :

- 1) l'application sur lesdites matières d'une dispersion huileuse (A) comprenant :
 - i) une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique a) et b) tels que définis précédemment ; et
 - ii) un ou plusieurs agents stabilisants constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi c) et d) tels que définis précédemment ; et
 - iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) telle(s) que définie(s) précédemment;

suivie de

2) l'application sur lesdites matières d'une composition (B) comprenant :

iv) un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), polymérique(s) ou non, de préférence organique(s) ou siliconé(s) ;

; et

v) un ou plusieurs agent(s) cosmétique(s) de préférence pigment(s).

[0449] Selon encore une autre variante de l'invention le procédé de l'invention est un procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, ou de la peau, de préférence humaine, et plus préférentiellement du visage telles que les lèvres,, comprenant :

1) l'application sur lesdites matières d'une dispersion huileuse (A) comprenant :

i) une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique a) et b) tels que définis précédemment ; et

ii) un ou plusieurs agents stabilisants constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi c) et d) tels que définis précédemment ; et

iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) telle(s) que définie(s) précédemment; suivie de

2) l'application sur lesdites matières d'une composition (B), comprenant :

iv) un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), polymérique(s) ou non, de préférence organique(s) ou siliconé(s) ;

suivie de

3) l'application sur lesdites matières d'une composition (C) comprenant :

v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s), de préférence pigment(s).

[0450] Selon encore une autre variante avantageuse de l'invention le procédé de l'invention est un procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, ou de la peau, de préférence humaine, et plus préférentiellement du visage telles que les lèvres,, comprenant :

1) l'application sur lesdites matières d'une dispersion huileuse (A) comprenant :

i) une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique a) et b) tels que définis précédemment ; et

ii) un ou plusieurs agents stabilisants constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi c) et d) tels que définis précédemment ; et

iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) telle(s) que définie(s) précédemment; suivie de

2) l'application sur lesdites matières d'une composition (C) comprenant v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) de préférence pigment(s) ; suivie de

3) l'application sur lesdites matières d'une composition (B) comprenant :

iv) un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), polymérique(s) ou non,

de préférence organique(s) ou siliconé(s) tel(s) que défini(s) précédemment.

- [0451] Selon une variante particulièrement préférée de l'invention le procédé de l'invention est un procédé de traitement matières kératiniques, en particulier des fibres kératiniques notamment humaines telles que les cheveux ou, la peau, de préférence humaine, et plus préférentiellement du visage telles que les lèvres,, comprenant :
- 1) l'application sur lesdites matières d'une composition (C) comprenant v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s), de préférence pigment(s) ; suivie de
 - 2) l'application sur lesdites matières d'une dispersion huileuse (A) comprenant :
 - i) une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique a) et b) tels que définis précédemment ; et
 - ii) un ou plusieurs agents stabilisants constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi c) et d) tels que définis précédemment ; et
 - iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) telle(s) que définie(s) précédemment; suivie de
 - 3) l'application sur lesdites matières d'une composition (B) comprenant :
 - iv) un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), polymérique(s) ou non, de préférence organique(s) ou siliconé(s) tel(s) que défini(s) précédemment tels que définis précédemment.

- [0452] Selon une autre variante particulière de l'invention le ou les agents cosmétiques v) tels que définis précédemment en particulier les pigments se trouvent dans une composition (C). Cette dernière peut être appliquée simultanément avec la composition (A), ou avec la composition (B). De préférence la composition (C) est appliquée après l'étape 1) i.e. après l'application de la composition (A), plus préférentiellement les compositions (A) et (B) ne comprennent pas de colorant capillaire et il est appliqué après l'étape 1) du procédé de l'invention une composition (C) comprenant un ou plusieurs colorants capillaires v) tels que définis précédemment, suivie de l'application sur les matières kératiniques de la composition (B).

- [0453] La présente demande de brevet a également pour objet un procédé, notamment cosmétique, de coloration des matières kératiniques, notamment des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant l'application topique sur les matières kératiniques des compositions notamment cosmétiques, (A) et (B) et éventuellement (C), telles que décrites précédemment étant entendu que ledit procédé de coloration met de en œuvre v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) choisi(s) parmi les a) pigments,

- [0454] La dispersion l'invention la dispersion (A), et les compositions (B) et (C) sont cosmétiques, i.e. elles ne comprennent que des ingrédients cosmétiquement acceptables.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention la dispersion (A), et les compositions (B) et (C) sont anhydres.

- [0455] Selon un autre mode de réalisation avantageux la dispersion (A) et la composition

(B) sont anhydres, et la composition (C) est aqueuse.

- [0456] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention la composition (B) est aqueuse ou hydroalcoolique.
- [0457] Selon un autre mode particulièrement intéressant de l'invention la composition (C) est aqueuse ou hydroalcoolique.
- [0458] Selon encore un autre mode de réalisation avantageux la dispersion (A) est anhydre et la composition (B) et la composition (C) sont aqueuses ou hydroalcoolique, de préférence aqueuse.
- [0459] Les compositions (B) et (C) et dispersion (A) selon l'invention peuvent comprendre un additif cosmétique choisi parmi l'eau, les parfums, les conservateurs, les charges additionnelles différentes des actifs cosmétiques v), les huiles additionnelles différentes des huileshydrocarbonées iii) de la composition (A), les cires, les tensioactifs, les hydratants, les vitamines, les céramides, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les polymères additionnels différents des polymères i) et ii) de la composition (A), les épaississants, les matières colorantes différentes des actifs cosmétiques v).
- [0460] Les compositions (B) et (C) et dispersion (A) selon l'invention peuvent également comprendre d'autres matières colorantes comme les colorants liposolubles, les colorants hydrosolubles. Cette matière colorante peut être présente en une teneur allant de 0,01 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition les contenant de préférence de 0,01 % à 10 % en poids.
- [0461] Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red 17, le D&C Green 6, le b-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. Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.
- [0462] Selon un mode de réalisation, la dispersion (A) et les compositions (B) et (C) selon l'invention sont des compositions anhydres.
- [0463] Préférentiellement la première étape du procédé de l'invention est l'application de la dispersion (A) dans un ou plusieurs solvants apolaire volatils notamment l'isododécane.
- [0464] Selon une autre variante l'étape 2) succède à l'étape 1) sans rinçage intermédiaire ni séchage. De préférence après application de la dispersion (A) lors de l'étape 1) on attend entre 1 minute et 6 heures, en particulier entre 10 minutes et 5 heures, plus particulièrement entre 30 minutes et 4 heures, de préférence autour de 3 heures, pour appliquer la composition (B).
- [0465] Si la première étape est l'étape d'application de la composition (C) suivie de l'application de la dispersion huileuse (A) puis de l'application de la composition (A) entre l'application de la composition (C) (étape 1) et l'étape d'application de la dispersion (A) (étape 2) les matières kératiniques sont de préférence séchées à l'air.

- [0466] Si la première étape est l'étape d'application de la dispersion huileuse (A) et la deuxième étape est celle d'application de la composition (C) et que la troisième étape est celle d'application de la composition (B) entre l'application de la composition (C) telle que définie précédemment (étape 2) et l'étape d'application de la composition (B) (étape 3) les matières kératiniques sont de préférence séchées à l'air.
- [0467] Si la première étape est l'application de la dispersion huileuse (A) puis l'application de la composition (B) puis l'application de la composition (C) entre l'application de la composition (C) (étape 3) et l'étape d'application de la composition (B) (étape 2) les matières kératiniques sont de préférence séchées à l'air.
- [0468] Selon une variante, le procédé de traitement selon l'invention comprend une étape de chauffage, par exemple à l'aide un sèche-cheveux ou d'une lampe chauffante. En particulier cette étape de chauffage intervient après application de la composition (B).
- [0469] La dispersion (A), et compositions (B) ou (C) décrites ci-dessus peuvent être mises en œuvre sur matières kératiniques sèches ou humides, ainsi que sur tous types de matières kératiniques, claires ou foncées, et lorsque les matières kératiniques sont des fibres kératiniques, celles-ci peuvent être naturelles ou colorées, permanentées, décolorées ou défrisées.
- [0470] Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les fibres sont lavées avant application de la dispersion (A).
- [0471] L'application sur les fibres peut être mise en œuvre par tout moyen classique, en particulier au moyen d'un peigne, d'un pinceau, d'une brosse ou aux doigts.
- [0472] Après l'application de la dispersion (A), des compositions (B), et (C), les fibres peuvent être laissées à sécher ou séchées, par exemple à une température supérieure ou égale à 30 °C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 40°C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 45°C et inférieure à 220°C.
- [0473] Lorsque le procédé de traitement des fibres kératiniques met en œuvre iv) un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s), polymérique(s) ou non, de préférence organique(s) ou siliconé(s) tel(s) que défini(s) précédemment, alors après l'application de la dispersion (A), des compositions (B), et (C), les fibres kératiniques sont soumises à une température supérieure ou égale à 30 °C. Selon un mode de réalisation particulier, cette température est supérieure à 45°C et inférieure à 220°C, par exemple avec un sèche cheveux, une lampe chauffante puis éventuellement avec un fer à lisser, la température étant comprise entre 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C
- [0474] De préférence, si les fibres sont séchées, elles le sont, en plus d'un apport de chaleur, avec un flux d'air.
- [0475] Durant le séchage, une action mécanique sur les mèches peut être exercée telle qu'un peignage, un brossage, le passage des doigts. Cette opération peut de même être

réalisée une fois les fibres séchées, naturellement ou non.

- [0476] L'étape de séchage du procédé de l'invention peut être mise en œuvre avec un dispositif de séchage tel qu'un casque, un sèche-cheveux, un fer à lisser, un climazon...
- [0477] Lorsque l'étape de séchage est mise en œuvre avec un casque ou un sèche-cheveux, la température du séchage est comprise entre 40 et 110°C, de préférence entre 50 et 90°C.
- [0478] Lorsque l'étape de séchage est mise en œuvre avec un fer à lisser, la température du séchage est comprise entre 110 et 220°C, de préférence entre 140 et 200°C.
- [0479] Une fois le séchage terminé, un rinçage ou un shampooing terminal peut éventuellement être réalisé.
- [0480] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention l'étape 1) est réalisée sur des fibres kératiniques sèches.
- [0481] Selon un autre mode de réalisation particulier du procédé de l'invention l'étape 1) est réalisée sur fibres kératiniques humides ou mouillées.
- [0482] Selon une variante avantageuse du procédé de l'invention entre l'étape 1) et l'étape 2) il n'y a pas de rinçage, et il est réalisé un séchage des fibres kératiniques à l'air ou à l'aide de dispositif de séchage tel qu'un sèche cheveu. De préférence après application de la dispersion (A) lors de l'étape 1) on attend entre 1 minute et 6 heures, en particulier entre 10 minutes et 5 heures, plus particulièrement entre 30 minutes et 4 heures, de préférence autour de 3 heures, pour appliquer la composition (B).
- [0483] Selon une variante particulière du procédé de l'invention entre l'étape 1) et l'étape 2) est réalisé un ou plusieurs rinçage à l'eau successifs éventuellement suivi de séchage à l'air ou à l'aide de dispositif de séchage tel qu'un sèche cheveu.
- [0484] Selon une autre variante l'étape 2) succède à l'étape 1) sans rinçage intermédiaire ni séchage. De préférence après application de la dispersion (A) lors de l'étape 1) on attend entre 1 minute et 6 heures, en particulier entre 10 minutes et 5 heures, plus particulièrement entre 30 minutes et 4 heures, de préférence autour de 3 heures, pour appliquer la composition (B).
- [0485] Si la première étape est l'étape d'application de la composition (C) suivie de l'application de la dispersion huileuse (A) puis de l'application de la composition (A) entre l'application de la composition (C) (étape 1) et l'étape d'application de la dispersion (A) (étape 2) les fibres kératiniques sont de préférence séchées à l'air ou à l'aide de dispositif de séchage tel qu'un sèche cheveu.
- [0486] Si la première étape est l'étape d'application de la dispersion huileuse (A) et la deuxième étape est celle d'application de la composition (C) et que la troisième étape est celle d'application de la composition (B) entre l'application de la composition (C) telle que définie précédemment (étape 2) et l'étape d'application de la composition (B)

(étape 3) les fibres kératiniques sont de préférence séchées à l'air ou à l'aide de dispositif de séchage tel qu'un sèche cheveu.

[0487] Si la première étape est l'application de la dispersion huileuse (A) puis l'application de la composition (B) puis l'application de la composition (C) entre l'application de la composition (C) (étape 3) et l'étape d'application de la composition (B) (étape 2) les fibres kératiniques sont de préférence séchées à l'air ou à l'aide de dispositif de séchage tel qu'un sèche cheveu.

[0488] *Le kit*

[0489] L'invention a également pour objet un kit ou dispositif à plusieurs compartiments séparés comprenant :

- dans un premier compartiment : la dispersion (A) telle que définie précédemment,
- dans un deuxième compartiment distinct : la composition (B) telle que définie précédemment, et
- éventuellement dans un troisième compartiment distinct des deux autres : la composition (C) telle que définie précédemment.

[0490] L'ensemble de conditionnement des compositions est de façon connue tout packaging adapté pour stocker les compositions cosmétiques (flacons, tube, flacon spray, flacon aérosol notamment).

[0491] L'invention a également pour objet la dispersion huileuse (A) telle que définie précédemment comprenant v) le ou les agent(s) cosmétique(s) tel(s) que défini(s) précédemment étant entendu que lorsque v) représente un ou plusieurs pigment(s) alors la dispersion est anhydre et comprend iv) un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), polymérique(s) ou non, de préférence organique(s) ou siliconé(s) tel(s) que défini(s) précédemment.

[0492] L'invention a également pour objet la dispersion huileuse (A) qui se trouve dans une émulsion inverse (E/H) telle que définie précédemment et comprend iv) un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s), polymérique(s) ou non, de préférence organique(s) ou siliconé(s) tel(s) que défini(s) précédemment.

[0493] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

[0494] **EXEMPLES**

[0495]

[Tableaux4]

| Exemple 1 | Exemple 2 | Exemple 3 |
|--|---|---|
| THIOL 1 | THIOL 2 | THIOL 3 |
| Emulsion faite avec une silicone fluide qui comprend des groupes thiols (Ref fournisseur : KM-9769) - SHIN-ETSU | (Mercaptopropyl)Methylsiloxane - Dimethylsiloxane Copolymers (CAS Number : [102783-03-9]) Ref fournisseur : SMS-042, GELEST | (Mercaptopropyl)Methylsiloxane - Dimethylsiloxane Copolymers (CAS Number : [102783-03-9]) Ref fournisseur : SMS-992: GELEST |

[0496] Procédé de traitement des matières kératiniques en 2 gestes :

- base coat : dépôt d'une solution pigmentée de copolymères à fonctions anhydride maléique dans des solvants apolaires volatils comme l'isododécane
- top coat : dépôt avec réticulants

[0497] Les différentes associations ont été évaluées pour le « *maquillage* » ou coating notamment de fibres kératiniques (cheveux) i.e. enrobage des fibres kératiniques de colorants/pigments. Une comparaison à la résistance aux shampoings des coatings a été conduite

[0498] Dispersion huileuses :

[0499] Les dispersion huileuses (A) sont formées dans leur ensemble [particules i) + agent stabilisant ii)] à :

- 70 % en poids de a) de (C₁-C₄)(alkyl)acrylate de (C₁-C₄)alkyle (tel que l'Acrylate d'Ethyle),
- 10 % en poids de b) composé anhydride à insaturation éthylénique (tel que l'Anhydride Maléique), et à
- 20 % en poids de c) polymères de monomères (C₁-C₆)(alkyl)acrylate de (C₃-C₁₂)cycloalkyle (tel que l'Acrylate d'Isobornyle).

[0500] La préparation de ces dispersion huileuses a été réalisée dans un réacteur piloté de 1 litre. La synthèse est réalisée en deux étapes :

[0501] Lors d'une première étape, l'Acrylate d'Isobornyle est mis à polymériser dans l'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40) en présence d'une petite quantité d'Acrylate d'Ethyle et d'un amorceur radicalaire (T21S). En première étape, le ratio massique Acrylate d'Isobornyle / Acrylate d'Ethyle est 92/8.

[0502] Lors de la seconde étape, le reste de l'Acrylate d'Ethyle et l'Anhydride Maléique sont coulés en présence d'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40) et d'amorceur ra-

dicalaire Trigonox 21S (T21S).

[0503] Après un stripping, le polymère se trouve à un extrait sec de 52 % dans l'Isododécane. Les ratios employés pour obtenir l'agent stabilisant et le cœur particulaire sont résumés dans le Tableau ci-dessous :

[0504] [Tableaux5]

| | Pourcentage massique Agent stabilisant – Cœur particulaire | Monomère | Pourcentage massique dans l'agent stabilisant et le cœur particulaire |
|-----------------------|--|-----------------------|---|
| Agent stabilisant ii) | 22 | Acrylate d'Isobornyle | 92 |
| | | Acrylate d'éthyle | 8 |
| Cœur particulaire i) | 78 | Acrylate d'Ethyle | 87 |
| | | Anhydride maléique | 13 |

[0505] *Quantité de réactifs :*

[0506] Etape 1 :

[0507] [Tableaux6]

| Réactifs | Masse (g) |
|-----------------------------|-----------|
| Acrylate d'Isobornyle | 50 |
| Acrylate d'Ethyle | 4 |
| T21S | 0,54 |
| Isododécane / AcOEt (60/40) | 96 |

[0508] Isododécane ajouté entre les deux étapes :

[0509] [Tableaux7]

| Réactif | Masse (g) |
|-----------------------------|-----------|
| Isododécane / AcOEt (60/40) | 80 |

[0510] Etape 2 :

[0511]

[Tableaux8]

| Réactifs | Masse (g) | Masse ajoutée dans le bécher pour la coulée (g) |
|-----------------------------|-----------|---|
| Acrylate d'Ethyle | 171 | 196,65 |
| Anhydride Maléique | 25 | 28,7 |
| T21S | 1,96 | 2,25 |
| Isododécane / AcOEt (60/40) | 196 | 225,4 |

[0512] *Protocole expérimental :*

[0513] Dans un réacteur en pied de cuve, sont introduits l'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40), l'Acrylate d'Isobornyle, l'Acrylate d'Ethyle et le T21S. Le milieu est chauffé à 90°C, sous argon et sous agitation. L'extrait sec lors de cette première étape est de 35,9 %.

[0514] Après 2 h de chauffe, la RMN indique une consommation de 97 % de l'Acrylate d'Isobornyle (Consommation de l'Acrylate d'Ethyle : 97 %).

[0515] Après 2 h de réaction, dans le pied de cuve, de l'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40), sont introduits. On chauffe à 90 °C dans le milieu.

[0516] Une fois le milieu à 90 °C, on introduit en 2 h par une coulée l'Acrylate d'Ethyle / Anhydride Maléique, l'Isododécane / Acétate d'éthyle (60/40), et le T21S. A la fin de la coulée le milieu est laiteux. L'extrait sec est de 40 %.

[0517] Après 7 h de synthèse il reste des traces des monomères de départ.

[0518] On réalise ensuite un stripping de 1L d'Isododécane et de l'acétate d'éthyle (la RMN indique qu'il n'y a plus de monomères et l'acétate d'éthyle est totalement retiré de la dispersion). L'extrait sec est d'environ 52 %.

[0519] Dispersion (A1)

[0520] [Tableaux9]

| Ingrédients | Quantité (g) |
|---|--------------|
| Dispersion huileuse agent stabilisant i) + cœur particulaire ii) | 15 (m.a.) |
| Pigment BLUE 1 LAKE et TRIETHOXYCAPRYLYLSILANE (CI 42090 & TRIETHOXYCAPRYLYLSILANE) | 6 |
| Isododécane | Qsp 100 |

m.a. = quantité en matière active

[0521] Composition (B1)

[0522] [Tableaux10]

| Ingrédients | Quantité (g) |
|-----------------|--------------|
| Composé THIOL 1 | 5 |
| EAU | Qsp 100 |

[0523] Les différentes étapes du protocole d'application sur des fibres kératiniques (cheveux naturel à 90% blanc également nommé 90 % BN) :

- Application sur les fibres kératiniques (cheveux secs) de la dispersion (Ax) selon un rapport de bain 0,5 g de dispersion ou composition / g de cheveu ;
- La mèche est séchée au sèche-cheveux ; puis
- Application de la composition (Bx) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Bx) / g de cheveu ; puis
- La mèche est séchée au sèche-cheveux.
- La mèche peut également être lissée à l'aide d'un fer à lisser à une température de 180 °C, en appliquant 10 passages de manière régulière tout au long de la mèche.

[0524] Les évaluations de résistance au shampoing sont ainsi conduites 24 h après l'application

[0525] Etude de résistance aux shampoings associés à des brossages (Brushing) :

[0526] Les différentes associations ont été évaluées pour le « maquillage du cheveu » ou coating de fibres kératiniques i.e. enrobage des fibres kératiniques de colorants/pigments. Une comparaison à la résistance aux shampoings associés à des brossages (brushing) des coatings a également été conduite :

[0527] *Procédé en 2 étapes :*

Les dispersions et compositions suivantes ont été préparées. Les quantités sont données en g pour 100 g de dispersion ou composition.

[0528] Dispersion (A3)

[0529] [Tableaux11]

| Ingrédients | Quantité (g) |
|--|--------------|
| Dispersion huileuse agent stabilisant i) + cœur particulaire ii) | 15 (m.a.) |
| IRON OXIDES et ISOPROPYL TITANIUM TRIISOSTEARATE | 6 |
| Isododécane | Qsp 100 |

[0530] Composition (B2)

[0531]

[Tableaux12]

| Ingrédients | Quantité (g) |
|-----------------|--------------|
| Composé THIOL 2 | 8 |
| Isododécane | Qsp 100 |

[0532] Les différentes étapes du protocole d'application sur des fibres kératiniques (cheveux naturel à 90% blanc également nommé 90 % BN) :

- Application sur les fibres kératiniques (cheveux secs) de la dispersion (Ax) selon un rapport de bain 0,5 g de dispersion ou composition / g de cheveu ;
- La mèche est séchée au sèche-cheveux ; puis
- Application de la composition (Bx) selon un rapport de bain de 0,5 g de composition (Bx) / g de cheveu ; puis
- La mèche est séchée au sèche-cheveux.
- La mèche peut également être lissée à l'aide d'un fer à lisser à une température de 180°C, en appliquant 10 passages de manière régulière tout au long de la mèche.
- La mèche est ensuite lavée au shampoing , puis
- La mèche est séchée et brossée 10 fois

[0533] Les 2 dernières étapes sont répétées 4 fois supplémentaires.

[0534] Exemple 4 : Application en 2 étapes : application de la dispersion (A1) comprenant la Dispersion huileuse agent stabilisant i) + cœur particulaire ii) + Pigment BLUE 1 (CI 42090 & TRIETHOXYCAPRYLYLSILANE) puis application de la composition (B1) comprenant le composé THIOLE 1.

[0535] Les dispersions et compositions suivantes ont été préparées. Les quantités sont données en g pour 100 g de dispersion ou composition.

[0536] Dispersion (A1)

[0537] [Tableaux13]

| Ingrédients | Quantité (g) |
|---|--------------|
| Dispersion huileuse agent stabilisant i) + cœur particulaire ii) | 15 (m.a.) |
| BLUE 1 LAKE et TRIETHOXYCAPRYLYLSILANE (CI 42090 & TRIETHOXYCAPRYLYLSILANE) | 6 |
| Isododécane | Qsp 100 |

[0538] Composition (B1)

[0539]

[Tableaux14]

| Ingrédients | Quantité (g) |
|-----------------|--------------|
| Composé THIOL 1 | 5 |
| EAU | Qsp 100 |

[0540] Les résultats des évaluations sont résumés dans le tableau ci-dessous :

[0541] Les données colorimétriques de chacune des mèches sont ensuite mesurées avec un spectrophotomètre Minolta CM-3610d.

[0542] Mesures colorimétriques :

[0543] [Tableaux15]

| | L | a | b | ΔE |
|--------------------|-------|--------|--------|------------|
| sans shampoing | 35,17 | -22,89 | -12,61 | 40,59 |
| après un shampoing | 33,07 | -22,15 | -11,72 | 40,82 |

[0544] La coloration obtenue est très esthétique, avec une bonne intensité, montée et chromatocité de couleur. Il apparait en outre que la tenue du maquillage de cheveux est correcte après shampoing.

[0545] Exemple 5 : Application en 2 étapes : application de la dispersion (A2) comprenant la Dispersion huileuse agent stabilisant i) + cœur particulaire ii) + Pigment IRON OXIDES (and) MICA (code 79179) puis application de la composition (B1) comprenant le composé THIOLE 1.

[0546] Les dispersions et compositions suivantes ont été préparées. Les quantités sont données en g pour 100 g de dispersion ou composition.

[0547] Dispersion (A2)

[0548] [Tableaux16]

| Ingrédients | Quantité (g) |
|--|--------------|
| Dispersion huileuse agent stabilisant i) + cœur particulaire ii) | 15 (m.a.) |
| IRON OXIDES et MICA | 6 |
| Isododécane | Qsp 100 |

[0549] Composition (B1)

[0550] [Tableaux17]

| Ingrédients | Quantité (g) |
|-----------------|--------------|
| Composé THIOL 1 | 5 |
| EAU | Qsp 100 |

[0551] Les résultats des évaluations sont résumés dans le tableau ci-dessous :

[0552] Les données colorimétriques de chacune des mèches sont ensuite mesurées avec un spectrophotomètre Minolta CM-3610d.

[0553] Mesures colorimétriques :

[0554] [Tableaux18]

| Nombre de shampoings | a | b | C* |
|----------------------|-------|-------|-------|
| 0 shampoing | 15,51 | 19,7 | 25,07 |
| 10 shampoings | 13,83 | 18,88 | 23,40 |

[0555] La coloration obtenue est très esthétique, avec une bonne chromaticité de couleur. Il apparait en outre que la tenue aux shampoings du maquillage de cheveux reste correcte notamment en termes de chromaticité même après 10 shampoings successifs.

[0556] Etude de résistance aux shampoings associés à des brossages (Brushing) :

[0557] Exemple 6 : Application en 2 étapes : application de la dispersion (A3) comprenant la Dispersion huileuse agent stabilisant i) + cœur particulière ii) + Pigment Oxyde de fer (IRON OXIDES (and) ISOPROPYL TITANIUM TRIISOSTEARATE) puis application de la composition (B2) comprenant le composé THIOL 2.

[0558] Les dispersions et compositions suivantes ont été préparées. Les quantités sont données en g pour 100 g de dispersion ou composition.

[0559] Dispersion (A3)

[0560] [Tableaux19]

| Ingrédients | Quantité (g) |
|--|--------------|
| Dispersion huileuse agent stabilisant i) + cœur particulière ii) | 15 (m.a.) |
| IRON OXIDES et ISOPROPYL TITANIUM TRIISOSTEARATE | 6 |
| Isododécane | Qsp 100 |

[0561] Composition (B2)

[0562] [Tableaux20]

| Ingrédients | Quantité (g) |
|-----------------|--------------|
| Composé THIOL 2 | 8 |
| Isododécane | Qsp 100 |

[0563] Les résultats des évaluations sont résumés dans le tableau ci-dessous :

[0564] Les données colorimétriques de chacune des mèches sont ensuite mesurées avec un spectrophotomètre Minolta CM-3610d.

[0565] Mesures colorimétriques :

[0566]

[Tableaux21]

| L | a | b | ΔE |
|-------|-------|-------|------------|
| 40,04 | 18,80 | 16,88 | 29,72 |

[0567] La coloration obtenue est très esthétique, intense, avec une bonne chromaticité de couleur.

[0568] Exemple 7 : Application en 2 étapes : application de la dispersion (A3) comprenant Dispersion huileuse agent stabilisant i) + cœur particulaire ii) + Pigment Oxyde de fer (codé 80596 _ IRON OXIDES et ISOPROPYL TITANIUM TRIISOSTEARATE) puis application de la composition (B3) comprenant le composé THIOL 3.

[0569] Les dispersions et compositions suivantes ont été préparées. Les quantités sont données en g pour 100 g de dispersion ou composition.

[0570] Dispersion (A3)

[0571] [Tableaux22]

| Ingrédients | Quantité (g) |
|--|--------------|
| Dispersion huileuse agent stabilisant i) + cœur particulaire ii) | 15 (m.a.) |
| IRON OXIDES et ISOPROPYL TITANIUM TRIISOSTEARATE | 6 |
| Isododécane | Qsp 100 |

[0572] Composition (B3)

[0573] [Tableaux23]

| Ingrédients | Quantité (g) |
|-----------------|--------------|
| Composé THIOL 3 | 8 |
| Isododécane | Qsp 100 |

[0574] Les résultats des évaluations sont résumés dans le tableau ci-dessous :

[0575] Les données colorimétriques de chacune des mèches sont ensuite mesurées avec un spectrophotomètre Minolta CM-3610d.

[0576] Mesures colorimétriques :

[0577] [Tableaux21]

| L | a | b | ΔE |
|-------|-------|-------|------------|
| 40,04 | 18,80 | 16,88 | 29,72 |

La coloration obtenue est très esthétique, intense, avec une bonne chromaticité de couleur.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de traitement des matières kératiniques, de préférence α) les fibres kératiniques, notamment humaines telles que les cheveux, ou β) la peau humaine, en particulier des lèvres, comprenant :

1) l'application sur lesdites matières d'une dispersion huileuse (A), de préférence anhydre, comprenant :

i) une ou plusieurs particule(s) constituée(s) d'un ou plusieurs copolymère(s) éthylénique :

a) de (C_1-C_4) (alkyl)acrylate de (C_1-C_4) alkyle, de préférence le (méth)acrylate de (C_1-C_4) alkyle et

b) de composé anhydride à insaturation éthylénique, de préférence d'anhydride maléique; et

ii) un ou plusieurs agents stabilisants constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi :

c) les polymères de monomères (C_1-C_6) (alkyl)acrylate de (C_3-C_{12}) cycloalkyle ; et

d) copolymères de (C_1-C_6) (alkyl)acrylate de (C_3-C_{12}) cycloalkyle et (C_1-C_4) (alkyl)acrylate de (C_1-C_4) alkyle ; et

iii) une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) ;

2) l'application sur lesdites matières d'une composition (B) distincte de (A), de préférence anhydre, comprenant :

iv) un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) un ou plusieurs composé(s) hydroxylé(s), polymérique(s) ou non, de préférence organique(s) ou siliconé(s) ;

étant entendu que :

- le procédé met en œuvre v) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s)

choisi(s) parmi les a) agents colorants choisis parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques de préférence de la peau et c) les filtres UV ainsi que d) leur mélanges les ingrédients a) à d) pouvant se trouver dans la composition (A), et/ou dans la composition (B), et/ou dans une autre composition (C) ; et

- les compositions (A), (B) et (C) peuvent être appliquée ensemble ou séparément.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication précédente dans lequel la dispersion

huileuse (A) comprend une ou plusieurs particules constituées d'un ou

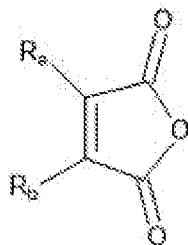
plusieurs copolymères éthylénique de a) de (C_1-C_4) (alkyl)acrylate de $(C_1$

-C₄)alkyle qui est de formule H₂C=C(R)-C(O)-O-R' avec R représentant un atome d'hydrogène ou groupe (C₁-C₄)alkyle tel que méthyle, et R' représentant un groupe (C₁-C₄)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire en particulier en (C₁-C₃)alkyle tel que méthyle ou éthyle, de préférence (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire en particulier en (C₁-C₃)alkyle, particulièrement le polymère des particules est un polymère de (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire en particulier en (C₁-C₃)alkyle ;

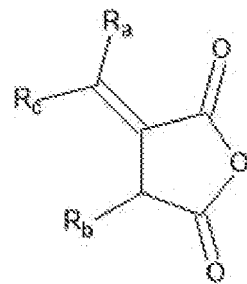
particulièrement a) est choisi parmi le (méth)acrylate d'alkyle en C₁-C₄ tel que l'acrylate le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de n-propyle, le (méth)acrylate d'isopropyle, le (méth)acrylate de n-butyle, ou le (méth)acrylate de tertio-butyle; de préférence choisi parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle.

[Revendication 3]

Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la dispersion huileuse (A) comprend une ou plusieurs particules constituées d'un ou plusieurs copolymères éthylénique de b) composé anhydride à insaturation éthylénique b) choisi parmi les dérivés de l'anhydride maléique (Ia) et l'anhydride itaconique (Ib) :



(Ia)



(Ib)

Formules (Ia) et (Ib) dans lesquelles R_a, R_b et R_c, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₄)alkyle, de préférence R_a, R_b, et R_c représentent un atome d'hydrogène ; préférentiellement, l'ingrédient b) est de formule (Ia) et plus préférentiellement est l'anhydride maléique.

[Revendication 4]

Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les polymères des particules i) de la dispersion (A) comprennent, ou consistent essentiellement en, de 80 à 99,99 % en poids par rapport au poids total du ou des polymères, en particulier entre 85 et 98 %, plus préférentiellement entre 87 et 94 % en poids par rapport au poids total du ou des polymères, de l'ingrédient a) et de 0,01 à 20 % en

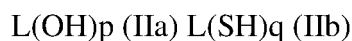
- poids de l'ingrédient b), par rapport au poids total du polymère.
- [Revendication 5] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les copolymères des particules les particules i) sont constituées de polymères a) et b) avec un rapport pondéral a)/b) compris inclusivement entre 5,5 et 20, de préférence entre 6,5 et 16, encore plus préférentiellement entre 6,6 et 15,6.
- [Revendication 6] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le polymère des particules i) est présent dans la dispersion (A) en une quantité allant de 20 à 60 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion (A), en particulier entre 21 % à 58,5 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion (A), de préférence allant de 30 à 50 % en poids, par rapport au poids total de la dispersion (A), plus préférentiellement allant de 36 % à 42 % en poids par rapport au poids total de la dispersion (A).
- .
- [Revendication 7] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les agents stabilisant(s) ii) de la dispersion (A) est(sont) constitué(s) de polymères éthyléniques choisis parmi :
- c) les polymères de monomères de formule $H_2C=C(R)-C(O)-O-R''$ avec R représentant un atome d'hydrogène ou groupe (C_1-C_4)alkyle tel que méthyle, et R'' représentant un groupe (C_5-C_{10})cycloalkyle tel que norbornyle, ou isobornyle de préférence isobornyle ; et
- d) les copolymères de $H_2C=C(R)-C(O)-O-R'$ et de $H_2C=C(R)-C(O)-O-R''$ avec R, R' et R'' tels que définis précédemment ; particulièrement l'agent stabilisant ii) est un polymère de (méth)acrylate d'isobornyle choisi parmi l'homopolymère de (méth)acrylate d'isobornyle et les copolymères statistiques de (méth)acrylate d'isobornyle et de (méth)acrylate d'alkyle en C_1-C_4 de préférence présents selon un rapport pondéral (méth)acrylate d'isobornyle / (méth)acrylate d'alkyle en C_1-C_4 supérieur à 4 ; avantageusement, ledit rapport pondéral va de 4,5 à 19
- [Revendication 8] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'ensemble i) de(s) particule(s) + ii) agent(s) stabilisant(s) présents dans la dispersion (A) comprend de 10 à 50 % en poids de copolymères d) mieux de 15 à 30 % en poids de copolymère d) et de 50 à 90 % en poids de polymère c) mieux de de 70 à 85 % en poids de polymère c), par rapport au poids total de l'ensemble i) agent(s) stabilisant(s) + ii) particule(s) de polymère(s).

- [Revendication 9] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la ou les huile(s) hydrocarbonée(s) iii) de la dispersion (A) est(sont) apolaire(s) i.e. formée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, en particulier volatiles ; plus particulièrement choisie(s) parmi les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 14 atomes de carbone; préférentiellement l'isododécane et octyldodecanol, plus préférentiellement isododécane ; ou alors un mélange d'huile non volatile et volatile, de préférence le mélange comprend l'isododécane comme huile volatile et une huile silicone phénylée telle qu'une huile silicone pentaphénylée.
- [Revendication 10] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la dispersion (A) se trouve en émulsion inverse i.e. de type eau dans huile (E/H) et comprend un ou plusieurs tensioactifs, de préférence non ionique.
- [Revendication 11] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel iv) le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) de la composition (B) est(sont) non polymérique(s) ; de préférence de formule (II), ainsi que leurs solvates tel que les hydrates :
- (HO)_pL(SH)_q (II)
- Formule (II) dans laquelle :
- p et q, identiques ou différents, représentent un nombre entier étant entendu que la somme p+q est supérieure ou égal à 2, de préférence la somme p+q est comprise inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5 ;
 - L désigne un groupe multivalent (au moins divalent), en particulier comprenant entre 1 et 500 atomes de carbone, plus particulièrement entre 2 et 40 atomes de carbone, encore plus particulièrement entre 3 et 30 atomes de carbone, de préférence entre 6 et 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé ;
- L étant éventuellement interrompu et/ou terminé par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que -O-, -O-C(X)-, -N(R)-C(X)-, -Si(R_c)(R_d)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle ; et/ou
- L étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi R_a(R_b)N-, -(X')_a-C(X)-(X'')_b-R_a,

- X, X' et X'', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R_b) ;
- a, et b valant 0 ou 1, de préférence la somme de a + b vaut 1,
- R_a et R_b, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle, ou aryl(C₁-C₄)alkyle tel que benzyle, de préférence R_a et R_b représentent un atome d'hydrogène ;
- R_c et R_d, identiques ou différents, représentent un groupe (C₁-C₆)alkyle, aryl(C₁-C₄)alkyle ou (C₁-C₆)alkoxy.

[Revendication 12]

Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel iv) le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) est(sont) non polymérique(s) choisi(s) parmi les composés de formules (IIa) et (IIb) ainsi que leurs solvates tel que les hydrates:



Formules (IIa) et (IIb) dans lesquelles :

- p et q, désignent un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence compris inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5 ; et
- L est tel que défini dans la revendication précédente, de préférence L désigne un radical multivalent (au moins divalent) comprenant entre 8 et 30 atomes de carbone, de préférence entre 10 et 20 atomes de carbone et/ou de silicium, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ou (hétéro)cyclique, saturé ou insaturé, L pouvant en outre être interrompu par un ou plusieurs atome d'oxygène et/ou comprendre une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions amino, éther, thioéther, ester, thioester, cétone, thiocétone, amide et thioamide, de préférence L désigne un radical multivalent en C₈-C₁₈, notamment linéaire, plus préférentiellement, le polyol ou polythiol est liposoluble, et/ou est un diol ou dithiol en C₈-C₁₈, en particulier linéaire en C₈-C₁₆, notamment en C₁₀-C₁₄.

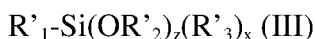
[Revendication 13]

Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel iv) le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) est(sont) choisi(s) parmi le 1,8-octanediol, le 1,10-décaneediol, le 1,12-dodécaneediol, le 1,14-tétradécaneediol, le 1,16-hexadécaneediol, le 1,18-octadécaneediol, le 1,8-octanedithiol, le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le 1,14-tétradécanedithiol, le

[Revendication 14]

1,16-hexadécanedithiol, et le 1,18-octadécanedithiol ; de préférence, le 1,10-décane-1,10-diol, le 1,12-dodécane-1,12-diol, le 1,14-tétradécane-1,14-diol, le 1,12-dodécane-1,12-dithiol, le 1,10-décane-1,10-dithiol, le 1,12-dodécane-1,12-dithiol, le 1,14-tétradécane-1,14-dithiol, plus préférentiellement le 1,12-dodécane-1,12-dithiol.

Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel iv) le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) est(sont) choisi(s) parmi les alcoxysiloxanes hydroxylés et/ou thiolés, en particulier ceux de formule (III) :



Formule (III) dans laquelle :

- R'_1 est une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_{12} , linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique, substituée par un ou plusieurs groupements choisis parmi les groupements :

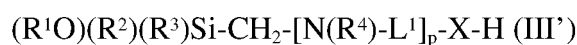
- hydroxy ou thiol, de préférence thiol,

- aryle, aryloxy, arylthio, arylamino, le groupe aryle étant substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy, thiol, hydroxy(C_1-C_6)alkyle ou thiol(C_1-C_6)alkyle, de préférence thiol(C_1-C_6)alkyle, et

R'_1 est éventuellement interrompu dans sa chaîne hydrocarbonée par un ou plusieurs hétéroatomes tels que O, S, N, un groupe carbonyle (CO), ou leur association telles que ester $-C(O)-O-$, ou amide $-C(O)-N(H)-$, R'_1 étant lié à l'atome de silicium directement via un atome de carbone, de préférence R'_1 est une chaîne hydrocarbonée en C_1-C_6 , linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, substituée par un ou plusieurs groupes hydroxy ou thiol, de préférence thiol ; plus préférentiellement, R'_1 est une chaîne hydrocarbonée en C_2-C_4 , linéaire saturée substituée par un groupe hydroxy ou thiol, de préférence thiol

- R'_2 et R'_3 identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atome de carbone tel que méthyle ou éthyle ;
- z désigne un nombre entier allant de 1 à 3, préférence z est égal à 3 ; et
- et x désigne un nombre entier allant de 0 à 2, avec $z+x = 3$.

[Revendication 15] Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 11 et 14 dans lequel iv) le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) est(sont) choisi(s) parmi ceux de formule suivante (III') :



Formule (III') dans laquelle

- p vaut 0 ou 1 ;
- X représente un atome d'oxygène ou de soufre, de préférence soufre ;
- R¹ représente un radical (C₁-C₆)alkyle ;
- R² et R³, identiques ou différents, de préférence identiques, sont choisis parmi :

- un groupe (C₁-C₆)alcoxy, en particulier en C₁-C₄ ;

- un groupe (C₁-C₆)alkyle ;

- R⁴ représente un atome d'hydrogène, ou un groupe (C₁-C₆)alkyle tel que méthyle;
- L¹ représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié divalent, saturé, en C₁-C₂₀ ;

de préférence, l'alcoxysilane de formule (III) est choisi parmi :

4-(triméthoxysilyl)-1-butanol ; 3-(triméthoxysilyl)-1-propanol ;

3-(triméthoxysilyl)-1-propanol ; 3-(triéthoxysilyl)-1-propanol ;

11-(triméthoxysilyl)-1-undécane-thiol ;

4-(triméthoxysilyl)-2-butanethiol ; 2-(triéthoxysilyl)-éthane-thiol ;

3-(triéthoxysilyl)-1-propanethiol ; 2-(triméthoxysilyl)-éthane-thiol ;

3-(triméthoxysilyl)-1-propanethiol ; et

3-(diméthoxyméthylsilyl)-1-propanethiol ; plus préférentiellement le ou les alcoxysilanes de formule (III) sont choisis parmi

2-(triéthoxysilyl)-éthane-thiol; et 3-(triéthoxysilyl)-1-propanethiol .

[Revendication 16] Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel iv) le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) est(sont) polymérique(s) ; de préférence de formule (V) ainsi que leurs solvates tel que les hydrates :



Formule (V) dans laquelle :

- p et q, identiques ou différents, représentent un nombre entier

- étant entendu que la somme $p+q$ est supérieure ou égal à 3 ;
- POLY désigne un radical polymérique de préférence carboné et/ou siliconé ;

POLY étant éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, N, Si, C(X), et leurs associations telles que $-O-$, $-O-C(X)-$, $-N(R)-C(X)-$, $-Si(R_c)(R_d)-O-$ avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C_1-C_6) alkyle tel que méthyle ; et/ou

POLY étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi $R_a(R_b)N-$, $-(X')_a-C(X)-(X'')_b-R_a$, $-X$, X' et X'' , identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe $N(R_b)$;

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

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

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

[Revendication 17]

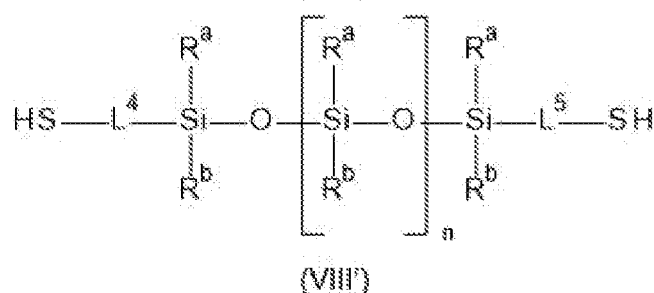
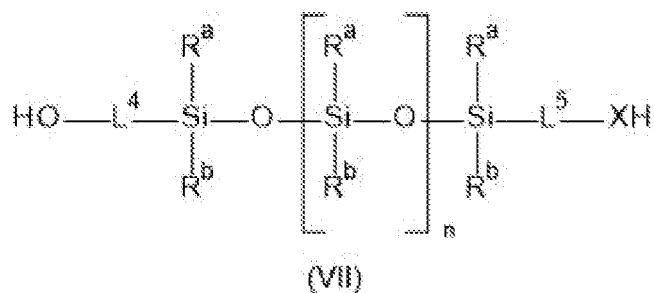
Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 10 et 16 dans lequel iv) le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) est(sont) polymérique(s) choisi(s) parmi les composés de formules (V') et (VIII) ainsi que leurs solvates tel que les hydrates :

POLY(OH) p (V') POLY(SH) q (VIII)

Formule (V') et (VIII) dans lesquelles :

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

préférentiellement ceux choisis parmi de formule (VII), et (VIII') ainsi que leurs solvates tel que les hydrates:



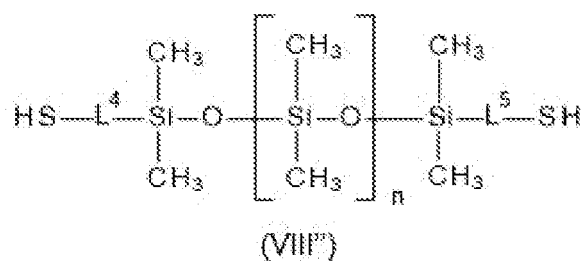
Formules (VII) et (VIII') dans lesquelles :

- R^a , et R^b , identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, amino ou thiol, ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle tel que benzyle, ou aryl($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkoxy tel que benzoxy, de préférence ($\text{C}_1\text{-C}_4$)alkyle tel que méthyle,
- n représente un entier supérieur ou égal à 1 et plus particulièrement la valeur de n est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 500 et 55 000 ; particulièrement n est un entier compris inclusivement entre 1 et 100, de préférence compris entre 5 et 50, et préférentiellement compris entre 10 et 30, et
- L^4 et L^5 , identiques ou différents, représentent une liaison covalente, ou une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote en particulier oxygène, de préférence un groupe ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkylène, ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkylène-oxy, oxy-($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkylène, ($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkylène-oxy($\text{C}_1\text{-C}_6$)alkylène, ($\text{C}_1\text{-C}_6$

)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylénoxy ou oxy(C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylène, plus préférentiellement de préférence un groupe (C₁-C₆)alkylène ;

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

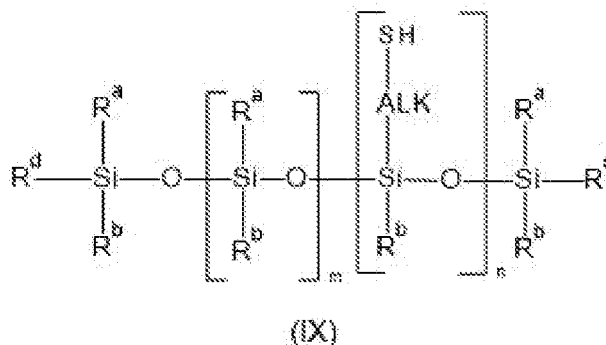
Préférentiellement les polydiméthylsiloxane thiols sont choisis parmi ceux de formule (VIII'') ainsi que leurs solvates tel que les hydrates :



Formule (VIII'') dans laquelle :

- L⁴ et L⁵ représentent une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote en particulier oxygène, de préférence L⁴ et L⁵ représentent un groupe (C₁-C₆)alkylène, (C₁-C₆)alkylène-oxy, oxy-(C₁-C₆)alkylène, ou (C₁-C₆)alkylène-oxy(C₁-C₆)alkylène, plus préférentiellement un groupe divalent choisi parmi -R₂-, -O-R₂-, -R₂-O-, -R₂-O-R₂-, de préférence -R₂-O-R₂-, avec R₂ représentant un groupe (C₂-C₆)alkylène linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, tel que éthylène ou n-propylène ;
- n représente un entier compris inclusivement entre 1 et 100, de préférence entre 5 et 50, et préférentiellement entre 10 et 30.

[Revendication 18] Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 10, 16 et 17 dans lequel iv) le ou les composé(s) hydroxylé(s) et/ou thiolé(s) est(sont) polymérique(s) choisi(s) parmi les composés de formule (IX) ainsi que leurs solvates tel que les hydrates :



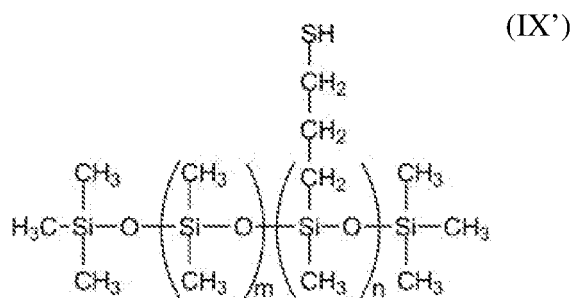
Formule (IX) dans laquelle :

- R^a , R^b , et R^d , identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C_1 - C_6)alkyle éventuellement substitué par un groupe hydroxy, ou amino, de préférence (C_1 - C_4)alkyle tel que méthyle, (C_1 - C_4)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C_1 - C_4)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C_1 - C_4)alkoxy tel que benzoxy, de préférence (C_1 - C_4)alkyle tel que méthyle,

R^d peut également représenter un groupe (C_1 - C_6)alkyle substitué par un groupe (C_1 - C_4)alkylamino ou amino, ou thiol, préférence (C_1 - C_4)alkyle tel que méthyle ;

- ALK représente une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 100 atomes de carbone, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, éventuellement cyclique, éventuellement interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que oxygène, soufre ou azote (en particulier O), un groupe (thio)carbonyle C(X) avec X représentant O, ou S, ou leurs associations telles que -O-, -O-C(O)- ou -C(O)-O-, de préférence ALK représente un groupe (C_1 - C_6)alkylène, plus préférentiellement (C_1 - C_4)alkylène tel que propylène ; n et m, identiques ou différents, représentant un entier supérieur à 2 et plus particulièrement les valeurs de m et n sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 1000 et 55 000 ;

préférentiellement les polydi(C_1 - C_4)alkylsiloxanes de formule (IX) sont de formule (IX') suivante ainsi que leurs solvates tels que les hydrates :



formule (IX'), dans laquelle les valeurs de n et m sont telles que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris entre 1000 et 55 000.

- [Revendication 19] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel la composition (B) comprend une ou plusieurs huile(s) hydrocarbonée(s) iii) telle(s) que définie(s) dans la revendication 1 ou 9 ; avantageusement les huiles hydrocarbonées contenues dans la dispersion (A) et la composition (B) sont identiques ; plus préférentiellement, la ou les huiles hydrocarbonées de la composition (B) sont l'isododécane.
- [Revendication 20] Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 19 dans lequel la composition (B) est anhydre.
- [Revendication 21] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel v) le ou les agent(s) cosmétique(s) est(sont) choisi(s) parmi les agents colorants, et de préférence les pigments, plus particulièrement choisis parmi les :
- pigments organiques nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone ; les pigments organiques blancs ou colorés sont choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références pigment BLUE 1 LAKE CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725,

15510, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, ou phénoliques ;

- Les pigments minéraux ou pigments inorganiques choisis parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome, le bleu ferrique et l'oxyde de titane ;

plus préférentiellement les pigments v) sont choisis parmi le noir de carbone, les oxydes de fer notamment noir et les micas enrobés d'oxyde de fer, les pigments triarylméthane notamment bleu et violets tel que le BLUE 1 LAKE, les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7 sel de métal alcalin de rouge de lithol tel que le sel de calcium du rouge de lithol B.

[Revendication 22] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel v) le ou les agent(s) cosmétique(s) tel(s) que défini(s) dans la revendication 1, ou 21 est(sont) dans la dispersion (A) telle que définie dans une quelconque des revendications 1 à 10.

[Revendication 23] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel entre l'étape 1) et l'étape 2) il n'y a pas de rinçage, et il est réalisé un séchage des matières kératiniques à l'air, de préférence après application de la dispersion (A) lors de l'étape 1) on attend entre 1 minute et 6 heures, en particulier entre 10 minutes et 5 heures, plus particulièrement entre 30 minutes et 4 heures, de préférence autour de 3 heures, pour appliquer la composition (B) ; éventuellement après l'application de la dispersion (A), des compositions (B), et (C), les fibres kératiniques sont soumises à une température supérieure ou égale à 30 °C.

[Revendication 24] Kit ou dispositif à plusieurs compartiments séparés comprenant :

- dans un premier compartiment : la dispersion (A) telle que définie dans une quelconque des revendications 1 à 10,
- dans un deuxième compartiment distinct : la composition (B) telle que définie dans une quelconque des revendications 1, 11

- à 20, et
- éventuellement dans un troisième compartiment distinct des deux autres : la composition (C) comprenant un plusieurs agents cosmétiques tels que définis dans la revendication 1.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 882294
FR 2003797

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---|---|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| Y,D | FR 3 014 875 A1 (OREAL [FR]) 19 juin 2015 (2015-06-19) * revendications 1, 5, 9, 16 * ----- | 1-24 | A61K8/84 A61K8/34 A61K8/46 A61Q19/00 |
| Y | WO 2018/185339 A1 (OREAL [FR]) 11 octobre 2018 (2018-10-11) * revendications 1, 7 * * exemples; page 26 - page 29 * ----- | 1-24 | A61Q5/00 A61Q1/00 |
| Y | FR 3 045 362 A1 (OREAL [FR]) 23 juin 2017 (2017-06-23) * revendication 1 * * exemples 1-25 * * page 26, ligne 24 - page 27, ligne 10 * ----- | 1-24 | |
| E | FR 3 087 123 A1 (OREAL [FR]) 17 avril 2020 (2020-04-17) * revendications 1-25 * * exemples 1-10 * ----- | 1-24 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) |
| | | | A61K A61Q |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 14 octobre 2020 | | Briand, Benoit | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | | |
| 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 | | 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 | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2003797 FA 882294**

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 **14-10-2020**
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 3014875 | A1 | 19-06-2015 | BR 112016012702 A8 | 12-05-2020 |
| | | | CN 105916479 A | 31-08-2016 |
| | | | EP 3102177 A1 | 14-12-2016 |
| | | | ES 2673619 T3 | 25-06-2018 |
| | | | FR 3014875 A1 | 19-06-2015 |
| | | | JP 6625539 B2 | 25-12-2019 |
| | | | JP 2017501171 A | 12-01-2017 |
| | | | KR 20160101986 A | 26-08-2016 |
| | | | PL 3102177 T3 | 28-09-2018 |
| | | | PT 3102177 T | 21-06-2018 |
| | | | US 2016317423 A1 | 03-11-2016 |
| | | | WO 2015091513 A1 | 25-06-2015 |
| | | | ----- | |
| WO 2018185339 | A1 | 11-10-2018 | BR 112019020440 A2 | 28-04-2020 |
| | | | EP 3606617 A1 | 12-02-2020 |
| | | | FR 3064915 A1 | 12-10-2018 |
| | | | WO 2018185339 A1 | 11-10-2018 |
| ----- | | | | |
| FR 3045362 | A1 | 23-06-2017 | BR 112018012684 A2 | 04-12-2018 |
| | | | CN 108366929 A | 03-08-2018 |
| | | | EP 3393430 A1 | 31-10-2018 |
| | | | FR 3045362 A1 | 23-06-2017 |
| | | | KR 20180096742 A | 29-08-2018 |
| | | | US 2018369123 A1 | 27-12-2018 |
| | | | WO 2017108602 A1 | 29-06-2017 |
| ----- | | | | |
| FR 3087123 | A1 | 17-04-2020 | FR 3087123 A1 | 17-04-2020 |
| | | | WO 2020074699 A1 | 16-04-2020 |
| ----- | | | | |