

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 142 893**

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

②1 N° d'enregistrement national : **22 13272**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **A 61 K 8/41 (2023.01)**, A 61 K 8/37, 8/31, 8/58, 8/34, 8/49, 8/60, 8/896, 8/73, 8/45, A 61 Q 1/12, 1/02, 19/04

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 13.12.22.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.06.24 Bulletin 24/24.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

⑦② Inventeur(s) : STEVANT Boris, SABATIE Laurent et SAVONNET Etienne.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL SA.

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ Procédé de traitement des matières kératiniques mettant en œuvre un composé issu de la condensation de poly(thi)ol et d'acétoacétate et un agent réticulant.

⑤⑦ Titre : Procédé de traitement des matières kératiniques mettant en œuvre un composé issu de la condensation de poly(thi)ol et d'acétoacétate, et un agent réticulant

La présente invention se rapporte plus particulièrement au domaine cosmétique des matières kératiniques, et notamment à celui du soin et/ou du maquillage de la peau et/ou des lèvres et/ou des cils et/ou des sourcils. Elle vise ainsi à proposer un procédé mettant en œuvre sur les matières kératiniques en une ou plusieurs étapes i) au moins un composé de formule (I) issu de la condensation de poly(thi)ol et d'acétoacétate (ACAC) et ii) au moins un agent réticulant. L'invention a également pour objet une composition comprenant les ingrédients i) et ii) ainsi qu'un kit comprenant i) et ii).

FR 3 142 893 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : Procédé de traitement des matières kératiniques mettant en œuvre un composé issu de la condensation de poly(thi)ol et d'acétoacétate et un agent réticulant**

- [0001] La présente invention se rapporte plus particulièrement au domaine cosmétique des matières kératiniques, et notamment à celui du soin et/ou du maquillage de la peau et/ou des lèvres et/ou des cils et/ou des sourcils. Elle vise ainsi à proposer un procédé mettant en œuvre sur les matières kératiniques en une ou plusieurs étapes i) au moins un composé de formule (I) issu de la condensation de poly(thi)ol et d'acétoacétate (ACAC) et ii) au moins un agent réticulant. L'invention a également pour objet des compositions comprenant les ingrédients i) et ii) ainsi qu'un kit comprenant i) et ii).
- [0002] Les produits cosmétiques nécessitent classiquement la mise en œuvre d'un ou plusieurs polymères filmogènes afin d'obtenir un dépôt de qualité de ces produits sur les matières kératiniques, et en particulier donnant satisfaction aux attentes détaillées ci-après.
- [0003] Ainsi, dans le domaine du maquillage de la peau et des lèvres, il est tout particulièrement attendu que le dépôt formé ne transfère pas lors du contact avec les doigts ou les vêtements.
- [0004] Il doit en outre présenter une bonne tenue au contact de l'eau, notamment de la pluie ou lors de la douche ou bien encore de la transpiration ainsi que du sébum, voire au contact de matières grasses des aliments notamment les huiles alimentaires lorsque ce dépôt est formé sur les lèvres. Par ailleurs, ce dépôt se doit d'être confortable voire brillant.
- [0005] Pour ce faire, il est utilisé dans les produits de maquillage tels que des mascaras, des eye-liners, des ombres à paupières ou des rouges à lèvres, et plus particulièrement dans leurs phases organiques et notamment huileuses, des dispersions de particules de polymère de taille nanométrique, à titre d'agent filmogène. Ainsi, le document EP 749 747 propose d'utiliser, dans des huiles hydrocarbonées, des dispersions de polymères acryliques stabilisés avec des copolymères dibloc polystyrène/copoly(éthylène-propylène). Le document FR 1 362 795 décrit pour sa part, l'utilisation de dispersion de particules de polymère stabilisés en surface dans des huiles hydrocarbonées. Quant au document WO 2010/046229, il propose des dispersions dans l'isododécane de polymères acryliques stabilisés par des polymères stabilisants.
- [0006] Par ailleurs, le document US 2006/0079599 décrit un adhésif tissulaire à base de polymères à usage médical dont des polymères polyvinyl alcool à groupes ACACs

associés à des polyamines sous la forme d'hydrogel. Ce document ne décrit pas l'utilisation de poly(thi)ol ACAC associé à des réticulants et éventuellement d'actif cosmétique destinés à une application sur les matières kératiniques pour réaliser un dépôt sur lesdites matières, non collant, qui transfère peu, brillant, confortable, et rémanent.

[0007] Il subsiste un besoin de compositions cosmétiques destinées à une application sur la peau et/ou les lèvres et/ou les cils et/ou les sourcils qui permettent d'obtenir un dépôt non collant, qui transfère peu, voire pas du tout, brillant, confortable, et rémanent.

[0008] Il subsiste également un besoin de compositions qui soient résistantes à l'eau et aux matières grasses, en particulier au sébum.

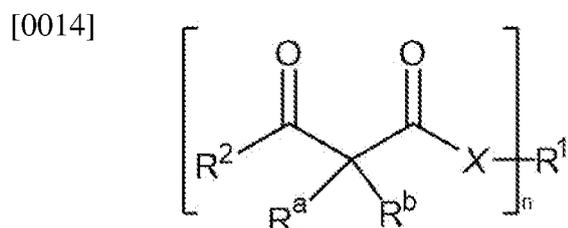
[0009] Il demeure également un besoin de compositions permettant de procurer des qualités de brillance, et de transparence.

[0010] La présente invention vise précisément à répondre à tout ou partie de ces besoins.

[0011] Ces problèmes sont résolus par la mise en oeuvre d'un procédé de traitement des matières kératiniques par application sur lesdites matières de :

[0012] i) au moins un composé de formule (I) issu de la condensation de poly(thi)ol, et d'acétoacétate (ACAC) ainsi que ses isomères optiques, isomères géométriques, ses sels, et ses solvates tels que les hydrates :

[0013] [Chem. 1] :



[0015] Formule (I) dans laquelle :

- R<sup>1</sup> représente un radical polyvalent hydrocarboné en C<sub>2</sub> à C<sub>14</sub>, particulièrement en C<sub>3</sub> à C<sub>12</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, conjugué ou non, acyclique ou cyclique, aromatique ou non,

R<sup>1</sup> étant en outre :

[0016] a) éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy OH, amine -N(R)<sub>2</sub> avec R représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyl, carboxy -C(O)-OH, un groupe vinylique, et/ou

[0017] b) éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, carbonyle -C(O)-, amine -N(R'), ou leurs associations telles que ester -C(O)-O-, -O-C(O)-, amide -C(O)-N(R')-, -N(R')-C(O)-, uréthane -N(R')-C(O)-O- ou -O-C(O)-N(R')-, urée -N(R')-(CO)-N(R')-, ou carbonate -O-C(O)-O-, dans lequel R' représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone

éventuellement substitué par au moins un groupe hydroxyle (OH), ou éventuellement substitué par  $-X-C(O)-C(R_a)(R_b)-C(O)-R^2$  de préférence R' représente un atome d'hydrogène, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle;

- R<sup>2</sup> représente un radical monovalent hydrocarboné en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, de préférence un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ou *tert*-butyle plus préférentiellement méthyle ;
  - R<sup>a</sup>, et R<sup>b</sup>, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, de préférence hydrogène ;
  - X est un hétéroatome ou groupe choisi parmi O, S, N(R') ou , -S-CH<sub>2</sub> - C(O)-O- , -O-C(O)-CH<sub>2</sub>-S-, -O-C(O)-N(R')-, -N(R')-C(O)-O-, - N(R')-C(O)-N(R')-, de préférence X représente O ;
  - n désigne un nombre entier allant de 2 à 10, particulièrement de 3 à 8; et
- ii) au moins un agent réticulant ; et

[0018] iii) éventuellement au moins un actif cosmétique.

[0019] Les inventeurs ont ainsi constaté, de manière surprenante, que l'application sur les matières kératiniques des ingrédients i), ii) et éventuellement iii), permet de procurer une rémanence des matières kératiniques traités avec cette association notamment vis-à-vis des corps gras liquides tels que les huiles et l'eau.

[0020] Au sens de la présente invention, et à moins qu'une indication différente ne soit donnée :

- Par « *Actif cosmétique* » : on entend un composé organique ou organosilicié, ou un composé minéral pouvant être intégré à une composition cosmétique pour apporter un effet sur les matières kératiniques, que cet effet soit immédiat ou apporté par des applications répétées. A titre d'exemples d'actif cosmétique on peut citer les composés colorés ou non, fluorescents ou non tels que les azurants optiques, ou les filtres UVA et/ou UVB, les actifs anti-âges ou destinés à apporter un bénéfice sur la peau tels que les actifs ayant une action sur la fonction barrière, les actifs déodorants, les actifs anti-transpirants, les actifs desquamants, les actifs antioxydants, les actifs hydratants, les actifs régulateurs de sébum, les actifs destinés à lutter contre les effets de la pollution, les actifs antimicrobiens ou bactéricides, les parfums, et les matières colorantes telles que les colorants directs ou les pigments, de préférence les pigments.

Préférentiellement les actifs cosmétiques sont choisis parmi a) les matières colorantes choisies parmi les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV, et d) leurs mélanges.

- Par « *corps gras* », on entend, au sens de la présente invention, un composé

organique insoluble dans l'eau à température ordinaire (25 °C) et à pression atmosphérique (760 mm de Hg) (solubilité inférieure à 5 %, et de préférence à 1 %, encore plus préférentiellement à 0,1 %) ; en outre, les corps gras sont solubles dans les solvants organiques dans les mêmes conditions de température et de pression, comme par exemple dans les solvants halogénés tel que le chloroforme, le dichlorométhane, les alcools inférieurs tels que l'éthanol ou les solvants aromatiques tels que le benzène ou le toluène.

- Par « *(hétéro)aryle* » on entend les groupes aryle ou hétéroaryle ;
- Par « *(hétéro)cycloalkyle* » on entend les groupes cycloalkyle ou hétérocycloalkyle;
- 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 (poly)(hydroxy)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un atome d'halogène tel que chlore, fluor ou brome ;
  - un groupement hydroxy ;
  - un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> ; un radical (poly)-hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un radical amino ;
  - un radical amino substitué par un ou deux radicaux alkyle, identiques ou différents, en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un radical acylamino (-NR-COR') dans lequel le radical R est un atome d'hydrogène,
  - un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et le radical R' est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical carbamoyle ((R)<sub>2</sub>N-CO-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un radical alkylsulfonylamino (R'SO<sub>2</sub>-NR-) dans lequel le radical R représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et le radical R' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical phényle ;
  - un radical aminosulfonyle ((R)<sub>2</sub>N-SO<sub>2</sub>-) dans lequel les radicaux R, identiques ou non, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
  - un radical carboxylique sous forme acide ou salifiée (de préférence avec un métal alcalin ou un ammonium, substitué ou non) ;
  - un groupement cyano (CN) ;
  - un groupement polyhalogéno(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, préférentiellement le trifluorométhyle (CF<sub>3</sub>) ;
- la partie cyclique ou hétérocyclique d'un radical non aromatique peut être substituée par au moins un substituant porté par un atome de carbone choisi parmi les groupements :

- hydroxy,
- alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, (poly)hydroxyalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>,
- alkylcarbonylamino ((RCO-NR'-)) dans lequel le radical R' est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et le radical R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- alkylcarbonyloxy ((RCO-O-)) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- alkoxycarbonyle ((RO-CO-)) dans lequel le radical R est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, amino substitué par un ou deux groupements alkyle identiques ou différents en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- un radical cyclique, hétérocyclique, ou une partie non aromatique d'un radical aryle ou hétéroaryle, peut également être substitué par 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 ;
- un radical « *aryle* » représente un groupement mono ou polycyclique hydrocarboné, condensé ou non, comprenant de 6 à 14 atomes de carbone, et dont au moins un cycle est aromatique ; préférentiellement le radical aryle est un phényle, biphényle, naphthyle, indényle, anthracényle, ou tétrahydro-naphthyle ;
- un radical « *hétéroaryle* » représente un groupement mono ou polycyclique, condensé ou non, comprenant de 5 à 14 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;
- un radical « *cyclique* » ou « *cycloalkyle* » est un radical hydrocarboné cyclique non aromatique, mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 5 à 14 atomes de carbone, pouvant comporter de 1 à plusieurs insa-

- turations, de préférence le cycloalkyle est un groupe cyclohexyle;
- un radical « *hétérocyclique* » ou « *hétérocycloalkyle* » est un radical cyclique non aromatique mono ou polycyclique, condensé ou non, contenant de 3 à 9 chaînons, comportant de 1 à 4 hétéroatomes choisis parmi l'atome d'azote, d'oxygène, de soufre et de sélénium, de préférence l'hétérocycloalkyle est choisi parmi epoxyde, pipérazinyl, pipéridinyl, morpholinyl, ou dithiolane ;
  - un radical « *alkyle* » est un radical hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, en particulier en  $C_1-C_6$ , de préférence en  $C_1-C_4$  ;
  - un radical « *alcoxy* » est un radical alkyl-oxy pour lequel le radical alkyle est un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, en  $C_1-C_6$  préférentiellement en  $C_1-C_4$  ;
  - un radical « (poly)(hydroxy)alkyle » désigne un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , de préférence en  $C_1-C_4$  éventuellement substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy, de préférence substitué par de 1 à 4 groupes hydroxy, plus particulièrement entre 1 et 3 ;
  - un radical « *sucré* », est un radical monosaccharide, ou disaccharide, .. On peut citer comme radical sucre : le sucrose (ou saccharose), le glucose, le galactose, le ribose, le fucose, le maltose, le fructose, le mannose, l'arabinose, le xylose, ou le lactose ;
  - par « *monosaccharide* », on entend un sucre mono-osidique comprenant au moins 5 atomes de carbone de formule  $C_x(H_2O)_x$ , avec x un entier supérieur ou égal à 5, de préférence x est supérieur ou égal à 6, en particulier x est compris inclusivement entre 5 et 7, de préférence x = 6, ils peuvent être de configuration D ou L, et d'anomère alpha ou bêta, ainsi que leurs sels et leurs solvates tels que les hydrates ;
  - par « *disaccharide* », on entend un sucre di-osidique qui est un composé constitué de deux oses liés entre eux par des liaisons O-osidiques lesdits composés étant constitués de deux monosaccharides (également appelées mono-osidiques) tels que définis précédemment lesdits unités monosaccharidique comprenant au moins 5 atomes de carbone, de préférence 6, particulièrement les unités mono-osidiques sont reliées entre elles en 1,4 ou 1,6 en anomère  $\alpha$  (alpha) ou  $\beta$  (beta), chaque unité osidique pouvant être de configuration L ou D, ainsi que ses sels et ses solvates tels que les hydrates desdits monosaccharides ; il s'agit plus particulièrement de polymères formés de deux oses (ou monosaccharides) ayant pour formule générale :  $-[C_x(H_2O)_y]_2-$  ou  $-[(CH_2O)_x]_2-$ , avec x un entier supérieur ou égal à 5, de préférence x est supérieur ou égal à 6, en particulier x est compris inclusivement entre 5 et 7, de préférence x = 6, et y un entier qui représente x - 1;

- par « *polysaccharide* », on entend un sucre poly-osidique qui est un polymère constitué de plusieurs oses liés entre eux par des liaisons O-osidiques lesdits polymères étant constitués d'unités monosaccharides (également appelées mono-osidiques) telles que définies précédemment lesdites unités monosaccharidique comprenant au moins 5 atomes de carbone, de préférence 6, particulièrement les unités mono-osidiques sont reliées entre elles en 1,4 ou 1,6 en anomère  $\alpha$  (alpha) ou  $\beta$  (beta), chaque unité osidique pouvant être de configuration L ou D, ainsi que ses sels et ses solvates tels que les hydrates desdits monosaccharides ; il s'agit plus particulièrement de polymères formés d'un certain nombre d'oses (ou monosaccharides) ayant pour formule générale :  $-[C_x(H_2O)_y]_w-$  ou  $-[(CH_2O)_x]_w-$ , avec x un entier supérieur ou égal à 5, de préférence x est supérieur ou égal à 6, en particulier x est compris inclusivement entre 5 et 7, de préférence x = 6, et y un entier qui représente x - 1, et w est un entier supérieur ou égal à 2, particulièrement compris inclusivement entre 3 et 3000, plus particulièrement entre 5 et 2500, préférentiellement entre 10 et 2300, particulièrement compris inclusivement entre 15 et 1000, plus particulièrement entre 20 et 500, préférentiellement entre 25 et 200 ;
- par « *sel d'acide organique ou minéral* », on entend plus particulièrement a) les sels d'addition avec un acide organique ou minéral en particulier choisis parmi un sel dérivé i) d'acide chlorhydrique HCl, ii) d'acide bromhydrique HBr, iii) d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, iv) d'acides alkylsulfoniques : Alk-S(O)<sub>2</sub>OH tels que d'acide méthylsulfonique et d'acide éthylsulfonique ; v) d'acides arylsulfoniques : Ar-S(O)<sub>2</sub>OH tel que d'acide benzène sulfonique et d'acide toluène sulfonique ; vi) d'acides alkoxyulfoniques : Alk-O-S(O)OH tels que d'acide méthoxyulfonique et d'acide éthoxyulfonique ; vii) d'acides aryloxyulfoniques tels que d'acide toluèneoxyulfonique et d'acide phénoxyulfonique ; viii) d'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ; ix) d'acide triflique CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H et x) d'acide tétrafluoroborique HBF<sub>4</sub> ; xi) d'acides organiques carboxyliques R<sup>o</sup>-C(O)-OH (I'z) formule (I'z) dans laquelle R<sup>o</sup> représente un groupe (hétéro)aryle tel que phényle, (hétéro)aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, ou (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyle ledit groupe alkyle étant éventuellement substitué de préférence par un ou plusieurs groupes hydroxy, radicaux amino, ou carboxy, R<sup>o</sup> désignant de préférence un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle éventuellement substitué par 1, 2 ou 3 groupes hydroxy, ou carboxy plus préférentiellement les acides de formule (I'z) monocarboxyliques sont choisis parmi choisis parmi l'acide acétique l'acide glycolique, l'acide lactique, et leurs mélanges, et plus particulièrement parmi l'acide acétique et l'acide lactique ; et les acides polycarboxyliques sont

choisis parmi l'acide tartrique, l'acide succinique, l'acide fumarique, l'acide citrique et leurs mélanges ; et xii) les acides aminés comportant plus de radicaux acides carboxyliques que de groupes amino tels que l'acide gamma-carboxyglutamique, l'acide aspartique, l'acide glutamique, en particulier l'acide gamma-carboxyglutamique ; ou b) les sels d'addition avec une base organique ou minérale telle que les hydroxydes de métaux alcalins, alcalinoterreux, les carbonates de métaux alcalins ou alcalinoterreux, les bicarbonates de métaux alcalins ou alcalinoterreux, les sels d'addition avec les acides aminés dits basiques tels que l'arginine, la lysine, les sels d'addition avec des amines éventuellement hydroxylées ;

- un « *contre-ion anionique* » est un anion ou un groupement anionique associé à la charge cationique; plus particulièrement le contre-ion anionique est choisi parmi i) les halogénures tels que le chlorure, le bromure ; ii) les nitrates ; iii) les sulfonates parmi lesquels les C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkylsulfonates : Alk-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> tels que le méthylsulfonate ou mésylate et l'éthylsulfonate ; iv) les arylsulfonates : Ar-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> tel que le benzènesulfonate et le toluènesulfonate ou tosylate ; v) le citrate ; vi) le succinate ; vii) le tartrate ; viii) le lactate ; ix) les alkylsulfates : Alk-O-S(O)O<sup>-</sup> tels que le méthylsulfate et l'éthylsulfate ; x) les arylsulfates : Ar-O-S(O)O<sup>-</sup> tels que le benzènesulfate et le toluènesulfate ; xi) les alcoxy-sulfates : Alk-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> tel que le méthoxy sulfate et l'éthoxysulfate ; xii) les aryloxysulfates : Ar-O-S(O)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, xiii) le phosphate ; xiv) l'acétate ; xv) le triflate ; et xvi) les borates tels que le tétrafluoroborate.
- Les « *solvates* » représentent les hydrates ainsi que l'association avec des alcools linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> linéaire ou ramifié tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol ;
- Par « *chromophore* » on entend un radical issu d'un composé incolore ou coloré capable d'absorber dans le rayonnement UV et/ou visible à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{abs}}$  comprise entre 250 et 800 nm ; De préférence le chromophore est coloré i.e. qu'il absorbe les longueurs d'onde dans le visible i.e. de préférence entre 400 et 800 nm. De préférence les chromophores apparaissent colorés à l'œil; particulièrement entre 400 et 700 nm (*Ullmann's Encyclopedia*, 2005, Wiley-VcH, Verlag « Dyes, General Survey », § 2.1 Basic Principle of Color) ;
- Par « *filtre UV-A* » on entend un chromophore issu de composé qui filtre (ou absorbe) les rayons ultraviolets UV-A à une longueur d'onde comprise entre 320 et 400 nm. On peut distinguer les filtres UV-A courts (absorbant les rayons à une longueur d'onde comprise entre 320 et 340 nm), les filtres UV-A longs (absorbant les rayons à une longueur d'onde entre 340 et 400 nm).

- Par « *filtre UV-B* » on entend un chromophore issu de composé qui filtre (ou absorbe) les rayons ultraviolets UV-B à une longueur d'onde comprise entre 280 et 320 nm.
- Par « *anhydre* » on entend une quantité inférieure à 5 % en poids d'eau, préférentiellement inférieure à 3 % en poids d'eau, mieux inférieure à 1 % en poids d'eau, par rapport au poids total de la composition en question C1, C2, C3 ou C4 encore plus préférentiellement la composition est exempte d'eau.
- Les termes « agent colorant » et matière colorante » sont équivalents ;

[0021] Sauf indication contraire, les bornes délimitant l'étendue d'une plage de valeurs sont comprises dans cette plage de valeurs.

[0022] Sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique.

### **Procédé de traitement des matières kératiniques**

[0023] Le premier objet de l'invention est un procédé en une ou plusieurs étapes mettant en œuvre sur les matières kératiniques, notamment la peau :

[0024] i) au moins un composé de formule (I) tel que défini précédemment et ci après ;

[0025] ii) au moins un agent réticulant tel que défini ci après ; et

[0026] iii) éventuellement au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment.

[0027] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le procédé de l'invention met en œuvre l'application simultanée des ingrédients i), ii), et éventuellement iii).

[0028] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le procédé comprend au moins 2 étapes dans lequel les ingrédients i), et ii) et éventuellement iii), (ce dernier ingrédient pouvant se trouver ensemble avec l'ingrédient i) et/ou avec le ou les ingrédient(s) ii)) sont appliqués dans des étapes séparées, successives sur les matières kératiniques.

[0029] Selon un mode de réalisation particulier le ou les ingrédient(s) i) sont appliqués sur les matières kératiniques, puis le ou les ingrédients ii) sont appliqués sur les matières kératiniques, étant entendu que le ou les ingrédients iii) lorsqu'ils sont présents peuvent se trouver appliqués ensemble avec i) et/ou ii).

[0030] Selon un autre mode de réalisation particulier le ou les ingrédients ii) sont appliqués sur les matières kératiniques, puis le ou les ingrédients i) sont appliqués sur les matières kératiniques, étant entendu que le ou les ingrédients iii) lorsqu'ils sont présents peuvent se trouver appliqués ensemble avec i) et/ou ii).

[0031] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le procédé de traitement des matières kératiniques est un procédé de maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils, de préférence maquillage de la peau et des lèvres.

[0032] Selon un autre mode de réalisation de l'invention le procédé de traitement des matières kératiniques est un procédé de soin de la peau.

[0033] Selon un aspect de l'invention, le procédé de traitement des matières kératiniques de l'invention mettant en œuvre les ingrédients i), ii) et éventuellement iii), est un traitement pour le soin de la peau.

[0034] Selon un autre aspect de l'invention, le procédé de traitement des matières kératiniques de l'invention mettant en œuvre les ingrédients i), ii) et éventuellement iii), est un procédé de maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils.

[0035] Selon un mode de réalisation de l'invention le procédé de traitement des matières kératiniques met en œuvre :

- une composition, dite « C1 », comprenant i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) tel que défini précédemment et ci après et éventuellement iii) au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment et ci après ; de préférence la composition C1 ne comprend pas d'agent réticulant ;
- une composition, dite « C2 », comprenant i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) tel que défini précédemment et ci après et ii) au moins un agent réticulant tel que défini ci après et éventuellement iii) au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment précédemment et ci après ;
- une composition, dite « C3 », comprenant i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) tel que défini précédemment et ci-après, ii) au moins un agent réticulant tel que défini ci après et iii) au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment ; et/ou
- une composition « C4 » comprenant ii) au moins agent réticulant tel que défini ci après et éventuellement iii) au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment et ci après ; de préférence la composition C4 ne comprend pas de composé de formule (I) ou (Ia) ;
- une composition « C5 » comprenant iii) au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment et ci après ; de préférence la composition C5 ne comprend pas i) de composé de formule (I) ni ii) d'agent réticulant tel que défini ci-après ;

étant entendu que :

- le procédé met en œuvre ensemble ou séparément i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) tel que défini précédemment et ci-après et ii) au moins un agent réticulant tel que défini ci-après; et
- les compositions C1, C2, C3, C4 et C5 peuvent être anhydres, aqueuses telles qu' hydroalcooliques et/ou comprendre un ou plusieurs corps gras iv) notamment une ou plusieurs huiles de préférence volatiles tels que définies ci après.

[0036] Selon un aspect de l'invention, le procédé de traitement des matières kératiniques et en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des

sourcils de l'invention met en œuvre une composition, dite « C1 », comprenant i) tel que défini précédemment et ci après et éventuellement iii) au moins un actif cosmétique tel que défini ci après, notamment choisi parmi a) les agents colorants tels que les pigments, les colorants directs, et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV, et d) leurs mélanges, et notamment au moins un agent colorant plus particulièrement au moins un pigment.

[0037] Selon un autre aspect, le procédé de traitement des matières kératiniques et en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils de l'invention met en œuvre une composition, dite « C2 », comprenant i) au moins un composé de formule (I) tel que défini précédemment et ci après et ii) au moins un agent réticulant tel que défini ci après et éventuellement iii) au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment.

[0038] Selon un autre aspect, le procédé de traitement des matières kératiniques et en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils de l'invention met en œuvre une composition, dite « C3 », comprenant i) au moins un composé de formule (I) tel que défini précédemment et ci après, ii) au moins un agent réticulant tel que défini ci après et iii) au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment.

[0039] Selon un autre aspect, le procédé de traitement des matières kératiniques et en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils de l'invention met en œuvre une composition dite « C1 » et une composition dite « C4 », ladite composition « C1 » comprenant i) au moins un composé de formule (I) tel que défini précédemment et ci après et éventuellement iii) au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment, et ladite composition « C4 » comprenant ii) au moins un agent réticulant tel que défini ci-après et éventuellement iii) au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment.

[0040] Selon une autre variante du procédé de l'invention le ou les ingrédients i) et éventuellement iii) sont appliqués ensemble (i.e. simultanément) sur les matières kératiniques lors d'une 1<sup>ère</sup> étape, puis lors d'une étape ultérieure le ou les ingrédients ii) et éventuellement iii) sont appliqués sur lesdites matières. Selon un mode de réalisation particulier du procédé lors de la 1<sup>ère</sup> étape la composition « C1 » est appliquée sur les matières kératiniques, puis une composition « C4 » comprenant ii) au moins agent réticulant et éventuellement iii) au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment est appliquée sur lesdites matières.

[0041] Selon encore une autre variante du procédé de l'invention le ou les ingrédients ii) et éventuellement iii) est(sont) appliqué(s) sur les matières kératiniques, puis le ou les ingrédients i) et éventuellement iii) au moins un actif cosmétique tels que définis précédemment sont appliqués sur lesdites matières. Particulièrement la composition C4

est appliquée sur les matières kératiniques puis la composition C1 est appliquée.

- [0042] Les compositions C1, C2, C3, C4 et/ou C5 du procédé de l'invention qui comprennent au moins un corps gras notamment au moins une huile et de l'eau, peuvent être sous forme d'émulsion directe ou inverse.
- [0043] Les compositions C1, C2, C3, C4 et/ou C5 du procédé selon l'invention peuvent donc être appliquées directement en tant que telles sur les matières kératiniques cibles voire y être formées directement en surface de ces matières kératiniques.
- [0044] Il est ainsi distingué selon l'invention 3 modes de mise en œuvre dits « mode d'application 1 geste », « mode d'application 2 gestes » et « mode d'application 3 gestes ».
- [0045] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le procédé est réalisé en un geste par application sur les matières kératiniques de la composition C2 ou C3 telles que définies précédemment.
- [0046] On entend par « mode d'application 1 geste », l'application directe sur les matières kératiniques cibles d'une unique composition conforme à l'invention à savoir la composition C2 ou C3.
- [0047] Après application de la composition C2 ou C3, on obtient avantageusement un dépôt rémanent et non collant. Le dépôt obtenu est en outre résistant aux huiles alimentaires, à l'eau, au sébum, et au frottement.
- [0048] Selon un autre mode de réalisation du procédé de l'invention, le procédé est réalisé en deux gestes.
- [0049] On entend par « mode d'application 2 gestes », l'application successive, sur la matière kératinique cible, de deux compositions différentes par exemple C1 et C4, ou C2 et C4, ou C3 et C4. De préférence C1 puis C4, C2 puis C4, ou C3 puis C4.
- [0050] Selon un autre mode de réalisation le procédé de l'invention est réalisé en 3 gestes.
- [0051] On entend par « mode d'application 3 gestes », l'application séquentielle de 3 compositions C1 à C5 distinctes. Selon ce mode d'application, on réalise par exemple, selon un mode de réalisation l'application successive sur les matières kératiniques,  $\alpha$ ) d'une composition C1, puis  $\beta$ ) d'une composition C4, puis  $\gamma$ ) d'une composition C5, de préférence C1 puis C4 respectivement C5 ou C5 respectivement C4. Selon une autre option l'application séquentielle sur les matières kératiniques,  $\alpha$ ) d'une composition par exemple C4, et  $\beta$ ) d'une composition C1 ou C2, et encore  $\gamma$ ) d'une composition C5, de préférence la composition C4 est appliquée avant la composition C1.
- [0052] Dans les modes d'application à 2 ou 3 gestes, la composition appliquée en premier par exemple C1 est conventionnellement qualifiée de « base coat » et la ou les compositions qui lui sont superposées, généralement qualifiées de « top coat ».
- [0053] Après application des compositions différentes C1 à C5 on obtient avantageusement un dépôt rémanent et non collant. Le dépôt obtenu est en outre résistant aux huiles ali-

mentaires, à l'eau et aux shampoings.

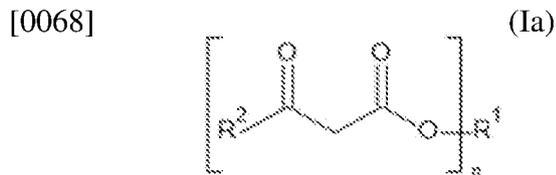
- [0054] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions sont appliquées sur des matières kératiniques sèches.
- [0055] Selon un mode de réalisation particulier, les matières kératiniques sont séchées après application des compositions C1 à C5, en particulier après application de chaque composition différente.
- [0056] Selon un aspect, la présente invention se rapporte à un procédé de maquillage de la peau, notamment des lèvres, des cils, des sourcils, comprenant une étape d'application sur la peau ou lesdites lèvres ou les cils ou les sourcils, d'une composition C2 ou C3, notamment renfermant au moins une matière colorante telle que définie précédemment et plus particulièrement au moins un pigment.
- [0057] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de maquillage des matières kératiniques en particulier de la peau notamment des lèvres, des cils ou des sourcils, comprenant au moins l'application séquentielle :
- [0058] - d'une composition C1 telle que définie précédemment ; puis  
- d'une composition C4 telle que définie précédemment ;
- [0059] étant entendu que les compositions C1 et/ou C4 contiennent au moins une matière colorante telle que définie ci après, de préférence au moins un pigment. De préférence la composition C1 comprend au moins un pigment.
- [0060] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de maquillage des matières kératiniques en particulier de la peau notamment des lèvres, des cils ou des sourcils, comprenant au moins l'application séquentielle :
- [0061] - d'une composition C1 telle que définie précédemment ; puis  
- d'une composition C4 telle que définie précédemment ; puis
- [0062] - d'une composition C5 telle que définie précédemment ;
- [0063] étant entendu que les compositions C1 et/ou C4 et/ou C5 contiennent au moins une matière colorante telle que définie ci après, de préférence au moins un pigment. De préférence la composition C5 comprend au moins un pigment.
- [0064] Selon un autre de ses aspects, la présente invention se rapporte à un procédé de maquillage des matières kératiniques en particulier de la peau notamment des lèvres, des cils ou des sourcils, comprenant au moins l'application séquentielle :
- d'une composition C2 ou C3 telle que définie précédemment ; et
  - d'une composition C4 telle que définie précédemment ;
- étant entendu que les compositions C2 ou C3 contiennent au moins iii) une matière colorante telle que telle que définie ci après, et/ou la composition C4 contient au moins une matière colorante telle que définie ci après, de préférence la composition C2 ou C3 comprend au moins un pigment.

### **i) Composé de formule (I)**

[0065] Le ou les premiers ingrédient(s) i) du procédé de l'invention est(sont) choisi(s) parmi les composés de formule (I) tels que définis précédemment.

[0066] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les ingrédients i) est(sont) choisi(s) parmi ceux de formule (Ia) ainsi que leurs isomères optiques, isomères géométriques, leurs sels, et leurs solvates tels que les hydrates :

[0067] [Chem. 2] :



[0069] Formule (Ia) dans laquelle :

- R<sup>1</sup> est tel que défini précédemment, particulièrement représente un radical polyvalent hydrocarboné en C<sub>2</sub> à C<sub>14</sub>, de particulièrement en en C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, conjugué ou non, acyclique ou cyclique, aromatique ou non, R<sup>1</sup> étant en outre :

a) éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy OH, et/ou  
 [0070] b) éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, -N(R'), de préférence interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, dans lequel R' est tel que défini dans la formule (I);

- R<sup>2</sup> est tel que défini précédemment, de préférence R<sup>2</sup> représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ou t-Butyle de préférence méthyle; et
- n étant tel que défini précédemment, de préférence n désigne un nombre entier allant de 2 à 8.

[0071] Selon un mode de réalisation les composés de formule (I) et (Ia) sont tels que représente R<sup>1</sup> représente radical polyvalent hydrocarboné en C<sub>6</sub> à C<sub>8</sub>, linéaire ou ramifié, insaturé monocyclique ou bicyclique, de préférence monocyclique, et aromatique tel que phényle.

[0072] Selon un autre mode de réalisation les composés de formule (I) et (Ia) sont tels que représente R<sup>1</sup> représente radical polyvalent hydrocarboné en C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>, saturé monocyclique ou bicyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, -N(R')-, dans lequel R' représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène. De préférence R<sup>1</sup> représente un motif mono-saccharide ou polysaccharide, notamment disaccharide sur lesquels n groupes hydroxy ont été substitués par n groupes -O-C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-R<sup>2</sup> avec R<sup>2</sup> tels que définis précédemment et n tel que défini précédemment.

- [0073] Les monosaccharides appropriés selon l'invention comprennent, mais sans s'y limiter le ribose, glucose, mannose, galactose, fructose, sorbose.
- [0074] Selon un mode de réalisation les disaccharides sont choisis parmi la cellobiose, maltose, lactose, raffinose, sucrose, tréhalose, melibiulose, melibiose, mannobiose, kojibiose, nigerose, isomaltose, rutinose, rutinulose, xylobiose
- [0075] Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention les composés de formule (I) et (Ia) sont tels que R<sup>1</sup> représente un radical polyvalent hydrocarboné acyclique en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé de préférence saturé.
- [0076] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention les composés de formule (I) et (Ia) sont tels que n désigne un nombre entier allant de 2 à 8, plus particulièrement n désigne un nombre entier allant de 3 à 6, plus particulièrement de 3 à 5. Selon un mode de réalisation les composés de formule (I) et (Ia) sont tels que n vaut 2. Selon un autre mode de réalisation les composés de formule (I) et (Ia) sont tels que n vaut 3. Selon un autre mode de réalisation les composés de formule (I) et (Ia) sont tels que n vaut 4. Selon un autre mode de réalisation les composés de formule (I) et (Ia) sont tels que n vaut 5. Selon un autre mode de réalisation les composés de formule (I) et (Ia) sont tels que n vaut 6.
- [0077] Dans une variante de l'invention, le composé de formule (I) ou (Ia) tel que défini précédemment est un mélange de composés (poly)acétoacétylés de structures différentes.
- [0078] Plus particulièrement le ou les les composés de formule (I) et (Ia) sont choisis parmi les composés suivants, ainsi que leurs isomères optiques, leurs sels, et les solvates tels que les hydrates :

[0079] [Tableaux1]

(composé) N° CAS	Nom chimique	Structure chimique
(1) 700865-73-2	3-oxo-1,1'-(1,7-heptanediyl) ester d'acide butanoïque	
(2) 632336-20-0	3-oxo-1,1'-(1,8-octanediyl) ester d'acide butanoïque	
(3) 501426-98-8	3-oxo-1,1'-(1,10-décanediyl) ester d'acide butanoïque	

dans lequel R1 identique ou différent représente un atome d'hydrogène ou un groupe  $-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$ , étant entendu qu'au moins deux radicaux R1 représentent  $-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$ , de préférence au moins trois radicaux R1 représentent  $-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$ ,

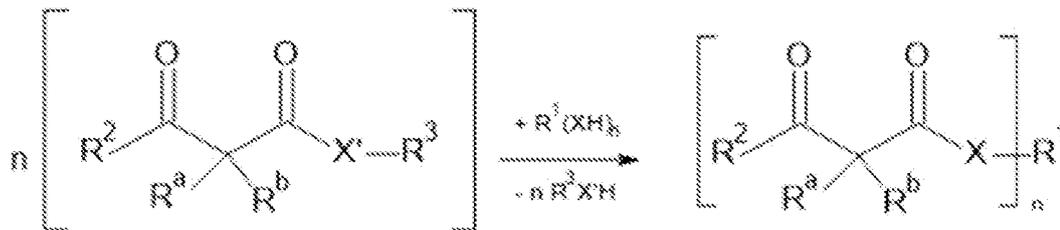
[0080] Plus préférentiellement les composés choisis parmi (18), (21), (41) et (44) et mieux (21), (41) et (44).

[0081] Le ou les composés de formule (I) ou (Ia) tels que définis précédemment sont de préférence présents dans un ratio massique de 0,2 % à 100 %, particulièrement de 0,5 % à 60 %, plus particulièrement de 5 % à 40 % par rapport au poids total de la composition C1, C2 ou C3 les contenant. En particulier, le ou les agents réticulants et le ou les composés de formule (I) ou (Ia) sont de préférence présents dans un ratio massique de 7 à 35 % par rapport au poids total de la composition les comprenant.

[0082] Le ou les composés de formule (I) ou (Ia) peuvent être obtenus par (poly)condensation(s) de n équivalent de réactif dicarboxylé avec un réactif nucléophile  $R^1(XH)_n$  comportant n équivalents de fonctions nucléophiles  $-XH$  suivant le schéma suivant :

[0083] [Chem 3] :

[0084]



[0085] Schéma dans lequel :

- $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^a, \text{R}^b$  et  $n$  sont tels que définis pour le composé de formule (I) et ;
- $\text{R}^3$  représente un atome d'hydrogène, un groupe ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )alkyle tel que méthyle, éthyle, isobutyle, t-butyle, ou un groupe électrofuge tel que  $\text{CHal}_3$ , ou  $\text{Hal}_3 \text{C-SO}_2$ - comme triflate, avec Hal, identique ou différent, représentant un atome d'halogène ;
- $\text{X}'$  représente un atome d'oxygène, ou de soufre, de préférence O.

[0086] Ces méthodes de (poly)condensation sont connues de l'homme du métier, on peut citer par exemple « From rigid and flexible foams to elastomers via Michael addition chemistry », *Polymer*, 106, 128-139, (2016), « Dynamic Curing Agents for Amine-Hardened Epoxy Vitrimers with Short (Re)processing Times », *Macromolecules*, 53(7), 2485-2495 (2020), “Super photo-base initiated organic-inorganic hybrid coatings by plural-cure mechanisms”, *Progress in Organic Coatings*, 127, 222-230 (2019) ou la demande de brevet PL159100 : Method for manufacturing acetylacetate esters.

[0087] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention  $\text{R}^1(\text{XH})_n$  est choisi parmi les polyols acyclique  $\text{R}^1(\text{OH})_n$  notamment choisis parmi le glycérol, triméthylolpropane, éthylène glycol, di éthylène glycol, tri éthylène glycol, tétra éthylène glycol, propylène glycol, dipropylène glycol, butylene glycol, triméthyloléthane, pentaméthylène glycol, triméthylpentanediol, pentyl glycol, isosorbide, pentaérythritol, dipentaérythritol, hexaméthylène glycol, hexylène glycol, hexanediol, neopentyl glycol, 1,2-propanediol; 1,3-propanediol ; 1,2 butanediol, 1,3-butane diol, 2,3- butanediol, 1,4-butanediol ; 2,4-butanediol, 3,4-butanediol ; 1,4-Pentanediol ; 1,5-pentanediol, 2,2,4-Triméthyl-1,3-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,2 octanediol, 1,8 octane diol, 1,10-decanediol, 2-méthyl-1,3-propane diol, hexyléneglycol, isoprene glycol.

[0088] Dans une variante,  $\text{R}^1(\text{XH})_n$  est choisi parmi les polyols cycliques  $\text{R}^1(\text{OH})_n$  notamment choisis parmi les monosaccharides et disaccharides, tels que définis précédemment, seul ou en mélange.

[0089] Préférentiellement  $\text{R}^1(\text{XH})_n$  est choisi parmi les polyols  $\text{R}^1(\text{OH})_n$  seuls ou en mélange notamment parmi le triméthyloléthane, le glycérol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le glycérol, le glucose, le sucrose et le sorbitol.

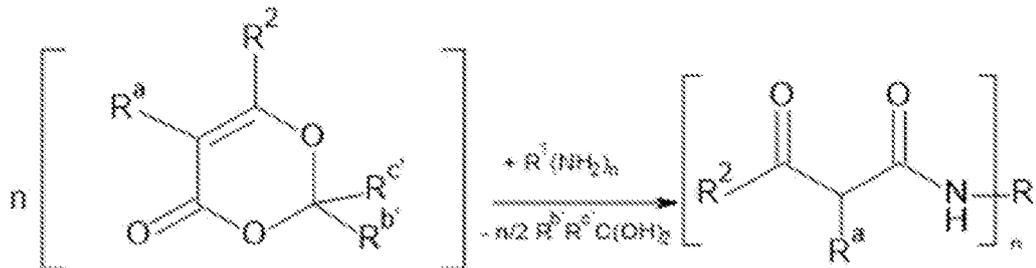
[0090] Selon une autre variante  $\text{R}^1(\text{XH})_n$  est choisi parmi les diamines  $\text{R}^1(\text{NH}_2)_2$  notamment

les diamines aliphatiques hydroxyalkylées telles que l'o,o'-bis(diéthanolaminométhyl)-p-nonylphénol, la N,N,N,N'-tétra(2-hydroxypropyl)éthylène-diamine (Quadrol L, disponible auprès de BASF) et la N,N,N, N-tétra(2-hydroxyéthyl)éthylènediamine, et leur mélange.

[0091] Selon une autre variante avantageuse le ou les composés de formule (I) ou (Ia) sont obtenus par (poly)condensation(s) de n équivalent de réactif carbonylé propylènedioxy avec un réactif nucléophile polyamine  $R^1(NH)_n$  comportant n équivalents de fonctions nucléophiles  $-NH_2$  suivant le schéma suivant :

[0092] [Chem. 4] :

[0093]



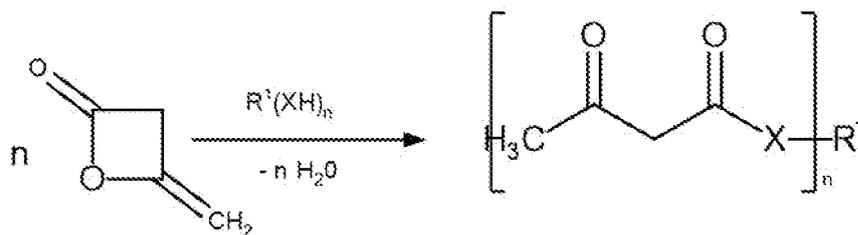
[0094] Schéma dans lequel :

- $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^a$ , et  $n$  sont tels que définis pour le composé de formule (I)
- $R^1-NH_2$  est notamment choisi parmi l'éthylènediamine, 1,3-diaminopropane, cadavérine, hexaméthylènediamine, 1,2-diaminopropane, 1,2-diaminocyclohexane, phénylènediamine ; et
- $R^b$ , et  $R^c$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe  $(C_1-C_4)$ alkyle.

[0095] Ce type de procédé de synthèse selon le schéma 2 est connu de l'homme du métier, on peut par exemple citer « Acetoacetylation with 2,2,6-trimethyl-4H-1,3-dioxin-4-one : a convenient alternative to diketene », *Journal of Organic Chemistry*, 50(14), 2431-5, (1985) ou « Synthesis of new Biginelli polycondensates: renewable materials with tunable high glass transition temperatures », *Polymer International*, 70(5), 506-513 (2021).

[0096] Selon une autre variante avantageuse le ou les composés de formule (I) ou (Ia) sont obtenus par (poly)condensation(s) de n équivalent de réactif diketene avec un réactif nucléophile  $R^1(X)_n$  comportant n équivalents de fonctions nucléophiles  $-XH$  suivant le schéma suivant :

[0097] [Chem.5]



[0098] Schéma dans lequel :

[0099]  $R^1$ , et  $n$  sont tels que définis pour le composé de formule (I)

[0100]  $X'$  représente un atome d'oxygène, ou de soufre, ou  $N(R')$  avec  $R'=H$

[0101] Ce type de procédé est connu de l'homme du métier. On peut par exemple citer « Acetoacetamides, 2-hydroximinoacetoacetamides, and 2,3-bis(hydroximino)-butyramides », *Journal fur Praktische Chemie* (Leipzig), 323(2), 337-44, (1981) ou *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 9, 96-105, (1969).

## ii) Agent réticulant

[0102] Le procédé de l'invention met en œuvre ii) un ou plusieurs agents réticulants. Au sens de l'invention, le terme « agent réticulant », dit encore  $R$ , désigne un composé apte à établir avec au moins une fonction ACAC du composé de formule (I) ou (Ia) :

- au moins une liaison covalente,
  - au moins une liaison de type donneur-accepteur (dativ), et/ou
  - au moins une liaison de coordination,
- et ainsi de réticuler le composé de formule (I) ou (Ia).

[0103] De préférence, le terme agent réticulant désigne un composé apte à établir au moins une liaison covalente avec une fonction ACAC des composés de formule (I) ou (Ia).

[0104] Au sens de la présente invention, il est entendu que les termes « agent réticulant » et « réticulant » sont équivalents.

[0105] Les compositions C2, C3 et C4 contiennent au moins un agent réticulant. Les compositions de l'invention peuvent comprendre une phase grasse, une phase aqueuse ou peuvent être sous forme d'émulsion directe ou inverse. La composition C4 peut être une composition aqueuse.

[0106] Selon un aspect, le procédé de l'invention met en œuvre une composition dite « C3 », notamment cosmétique pour les matières kératiniques, et en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils et/ou pour le soin, comprenant i) au moins un composé de formule (I) tel que défini précédemment, ii) au moins un agent réticulant et iii) au moins un actif cosmétique tel que défini précédemment, et notamment au moins un agent colorant, plus particulièrement au moins un pigment.

[0107] Le ou les agents réticulants tels que définis précédemment sont de préférence

présents dans un ratio massique de 0,2 % à 60 %, particulièrement de 0,5 % à 40 %, plus particulièrement de 5 % à 40 % par rapport au poids total de la composition les contenant. En particulier, Le ou les agents réticulants et le ou les composés de formule (I) ou (Ia) sont de préférence présents dans un ratio massique de 7 % à 35 % par rapport au poids total de la composition les comprenant.

- [0108] Plus précisément, le ou les agents réticulants R convenant à l'invention peuvent être choisis parmi les composés à fonctions amines, thiols, acrylates et/ou carbonyle telle qu'une fonction cétone ou aldéhyde. Un agent réticulant R peut aussi désigner un alcoxyde métallique.
- [0109] Ainsi, selon un mode de réalisation particulier, l'agent réticulant R est choisi parmi les composés (poly)aminés, (poly)thiolés, (poly)carbonylés, (poly)acrylates, et/ou alcoxyde métallique, (et leurs mélanges, et de préférence choisi parmi les composés (poly)aminés, (poly)thiolés et (poly)acrylates et leurs mélanges.
- [0110] Par composés (poly)aminés, (poly)thiolés, (poly)carbonylés et (poly)acrylates, on entend désigner les composés comportant respectivement au moins une fonction amine primaire ou secondaire, thiol, carbonyle (telle qu'une fonction cétone ou aldéhyde), ou acrylate.
- A. Les composés (poly)aminés
- [0111] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent réticulant R est choisi parmi les composés (poly)aminés.
- [0112] Le composé (poly)aminé peut en particulier être choisi parmi les composés polyaminés ayant plusieurs groupes amine primaire et/ou amine secondaire ou bien encore parmi les amino alcoxysilanes, et plus particulièrement parmi les composés amino alcoxysilanes, les composés diaminés, les composés triaminés, et leurs mélanges.
- [0113] Le composé (poly)aminé peut être un composé comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, notamment un composé non polymérique, ils peuvent être acyclique, ou cyclique, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, conjugué ou non conjugué, aromatique ou non aromatique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, S, Si(R')<sub>2</sub>, N(R'') de préférence O, Si(R')<sub>2</sub>, ou leurs associations telles que -Si(R')<sub>2</sub>-O- ou -O-Si(R')<sub>2</sub>-, avec R' identique ou différent, représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, et R'' représente un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, de préférence hydrogène.
- [0114] Par « *composé non polymérique* », on entend un composé qui n'est pas directement obtenu par une réaction de polymérisation de monomères.
- [0115] Comme composés (poly)aminés, on peut en particulier citer le N-méthyl-1,3-diaminopropane, le N-propyl 1,3-diaminopropane, le N-isopropyl 1,3-diaminopropane, le N-cyclohexyl 1,3-diaminopropane, le 2-(3-aminopropylamino)

éthanol, le 3-(2-aminoéthyl)aminopropylamine, le bis(3-aminopropyl)amine, la méthyl bis(3-aminopropyl)amine, le N-(3-aminopropyl)-1,4-diaminobutane, la N,N-diméthylpropylène triamine, le 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, la N,N'-bis(3-aminopropyl)-1,3-propanediamine, l'éthylène diamine, la 1,3-propylènediamine, la 1,4-butylènediamine, la lysine, la cystamine, la xylène diamine, la tris(2-aminoéthyl)amine, 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane, 1,4-bis(aminométhyl)cyclohexane, le diaminopropanol, la 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecanediamine, la spermidine et les C36-alkylenediamines (respectivement priamine TradeMark 1071, 1073, 1074, 1075).

[0116] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les composés (poly)aminés sont monoaminés i.e. contiennent un seul groupe amine primaire et/ou secondaire, de préférence primaire ( $\text{NH}_2$ ).

[0117] Le ou les composés (poly)aminés peuvent être choisis parmi les amino alcoxysilanes notamment de formule  $\text{R}'_1\text{Si}(\text{OR}'_2)_z(\text{R}'_3)_x$  dans laquelle :

-  $\text{R}'_1$  est une chaîne hydrocarbonée en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, cyclique ou acyclique substituée par un groupement choisi parmi les groupements amine primaire  $\text{NH}_2$  ou secondaire  $-\text{N}(\text{H})\text{R}$  avec R représentant un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , un aryle, benzyle substitué par un groupement amino ou par un groupement aminoalkyl en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ;  $\text{R}'_1$  pouvant être interrompu dans sa chaîne par un hétéroatome (O, S, NH) ou un groupement carbonyle  $\text{C}(\text{O})$ ,  $\text{R}'_1$  étant lié à l'atome de silicium directement via un atome de carbone,

[0118] -  $\text{R}'_2$  et  $\text{R}'_3$  identiques ou différents, représentent un groupe ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ )alkyle, linéaire ou ramifié,

[0119] - z désigne un nombre entier allant de 1 à 3, et

[0120] - x désigne un nombre entier allant de 0 à 2,

[0121] avec  $z + x = 3$ .

[0122] En particulier,  $\text{R}'_1$  est une chaîne acyclique. De préférence,  $\text{R}'_1$  est une chaîne hydrocarbonée en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, substituée par un groupement amine  $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{N}(\text{H})\text{R}$ , avec R représentant un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , un cycloalkyle en  $\text{C}_3\text{-C}_6$  ou aromatique en  $\text{C}_6$ . Plus préférentiellement,  $\text{R}'_1$  est une chaîne hydrocarbonée en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , linéaire saturée substituée par un groupement amine  $\text{NH}_2$ . Encore plus préférentiellement,  $\text{R}'_1$  est une chaîne hydrocarbonée en  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , linéaire saturée substituée par un groupement amine  $\text{NH}_2$ .

[0123] En particulier,  $\text{R}'_2$  représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence,  $\text{R}'_2$  représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, et plus préférentiellement  $\text{R}'_2$  représente le groupe éthyle.

[0124] En particulier,  $\text{R}'_3$  représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence,  $\text{R}'_3$  représente un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 4

atomes de carbone, et plus préférentiellement  $R'_3$  représente le groupe méthyle ou éthyle. De préférence,  $z$  est égal à 3.

[0125] En particulier, le ou les composés (poly)aminés sont choisis parmi les amino alcoxysilanes ne comportant qu'un seul groupe amine primaire et/ou secondaire, de préférence primaire ( $NH_2$ ) tels que le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, le 3-(*m*-aminophénoxy)propyltriméthoxy-silane, le *p*-aminophényltriméthoxysilane, et le N-(2-aminoéthylaminométhyl)-phényltriméthoxysilane.

[0126] De préférence, le ou les composés (poly)aminés sont choisis parmi le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, et le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane, et plus préférentiellement 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES).

[0127] Le composé (poly)aminé peut également être choisi parmi les polymères aminés, notamment ayant un poids moléculaire moyen en poids allant de  $500 \text{ g.mol}^{-1}$  à  $1000000 \text{ g.mol}^{-1}$ , de préférence allant de  $500 \text{ g.mol}^{-1}$  à  $500000 \text{ g.mol}^{-1}$ , et préférentiellement allant de  $500 \text{ g.mol}^{-1}$  à  $100000 \text{ g.mol}^{-1}$ .

[0128] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les composés (poly)aminés sont monoaminés et choisis parmi les polydialkylsiloxanes notamment de formule (IV)  $H_2N-ALK-Si(R'_2)(R'_3)-O-[Si(R'_2)(R'_3)-O]_n-Si(R'_2)(R'_3)-R'_4$  (IV)

[0129] Formule (IV) dans laquelle ALK représente un groupe ( $C_1-C_4$ )alkylène, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire tel que propylène,  $R'_2$ , et  $R'_3$ , identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe ( $C_1-C_4$ )alkyle tel que méthyle, et  $R'_4$  représente un groupe ( $C_1-C_6$ )alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence en  $C_4$  tel que *n*-butyle, ne représente un entier supérieur ou égal à 2 de préférence la valeur de  $n$  est telle que le poids moléculaire moyen en poids du polydiméthylsiloxane va de 500 à  $3000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Comme exemple de polydiméthylsiloxanes (IV), on peut citer ceux vendus sous les dénominations « MCR-A11 » et « MCR-A12 » par la société Gelest.

[0130] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les composés (poly)aminés sont diamminés i.e. contiennent deux groupes amine primaires et/ou secondaires, de préférence primaires ( $NH_2$ ). Plus particulièrement de formule choisie parmi les composés de formules (V) et (VI):

[0131]  $ALK[(O-ALK')_m-NH_2]_2$  (V) ou  $H_2N-ALK-Si(R')_2-[O-Si(R')_2]_m-O-Si(R)_2-ALK'-NH_2$  (VI)

[0132] formules (V) et (VI) dans lesquelles ALK et  $ALK'$ , identiques ou différents, représentent un groupe ( $C_1-C_6$ )alkylène, linéaire ou ramifié, de préférence linéaire tel que propyle  $R'$ , identique ou différent, représente un groupe ( $C_1-C_4$ )alkyle tel que méthyle,

- m représentant un entier supérieur ou égal à 0, de préférence la valeur de m est telle que le poids moléculaire moyen en poids du composé (V) ou (VI) va de 500 g.mol<sup>-1</sup> à 55000 g.mol<sup>-1</sup>. Comme exemples de composés de formule (VI), on peut citer ceux vendus sous les dénominations « DMS-A11 », « DMS-A12 », « DMS-A15 », « DMS-A21 », « DMS-A31 », « DMS-A32 » et « DMS-A35 » par la société Gelest.
- [0133] Le ou les composés (poly)aminés qui sont diaminés sont particulièrement les polyéthers diamines notamment de formule H<sub>2</sub>N-ALK-O-[ALK'-O]<sub>m</sub>-ALK''-NH<sub>2</sub> avec ALK, ALK' et ALK'', identiques ou différents représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, linéaire ou ramifié, et m représentant un entier supérieur ou égal à 0, tels que le 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamine ou les composés ; en particulier connus sous la référence Jeffamine de la société Hunstman ; et plus particulièrement les polyéthylène-glycol et/ou polypropylène-glycol α, ω-diamine (à fonction amine en bout de chaîne) comme celles vendues sous les dénominations Jeffamine D-230, D-400, D-2000, D-4000, ED-600, ED-9000, ED-2003.
- [0134] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention le ou les composés (poly)aminés sont triaminés *i.e.* contiennent trois groupes amine primaires et/ou secondaires, de préférence primaires (NH<sub>2</sub>). Plus particulièrement les polyéthers triamines notamment de formule de formule ALK'''[(O-ALK')<sub>m</sub>-NH<sub>2</sub>]<sub>3</sub> avec n et ALK' tel que défini précédemment et et ALK''', représentant un groupe trivalent (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)alkylène, linéaire ou ramifié, et ne représente un entier supérieur ou égal à 0.
- [0135] Comme composés (poly)aminés qui sont triaminés, sont particulièrement cités les polyéthers triamines, et notamment les polyéthylène-glycol et/ou polypropylène-glycol α, ω-diamine (à fonction amine en bout de chaîne) comme celles vendues sous les dénominations Jeffamine T-403.
- [0136] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention le ou les composés (poly)aminés comportent plus de trois groupes amine primaire et/ou secondaire, de préférence primaire (NH<sub>2</sub>).
- [0137] Dans cette variante le ou les composés (poly)aminés sont choisis parmi les poly(méth)acrylates ou poly(méth)acrylamides porteurs de fonctions amines primaires ou secondaires latérales, telles que le poly(3-aminopropyl)méthacrylamide, le poly(2-aminoéthyl) méthacrylate.
- [0138] De préférence, les composés polyaminés sont choisis parmi les chitosanes (notamment les poly(D-glucosamine), les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne et/ou sur des chaînes latérales.
- [0139] Selon cette variante le ou les composés (poly)aminés sont en particulier choisis parmi les amino les poly(alkylène (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)imines), et de préférence les polyéthylèneimines et les polypropylèneimines, notamment les poly(éthylèneimine), en particulier celui vendu sous la référence 408700 par la société Aldrich Chemical ou sous la déno-

mination commerciale Lupasol par BASF, notamment de poids moléculaire compris entre 1 200 et 25 000; la poly(allylamine), en particulier celle vendue sous la référence 479136 par la société Aldrich Chemical ; les polyvinylamines et leurs copolymères notamment avec des vinylamides, en particulier les copolymères vinylamine/vinylformamide tels que ceux commercialisés sous la dénomination Lupamin® 9030 par la société BASF ; les polyacides aminés présentant des groupes NH<sub>2</sub> comme la polylysine, en particulier celle vendue par la société JNC Corporation (anciennement Chisso) ; l' amino dextrane, en particulier celui vendu par la société CarboMer Inc ; l' amino alcool polyvinylique, en particulier celui vendu par la société CarboMer Inc, les copolymères à base d'acrylamido(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylamine notamment à base d'acrylamidopropylamine ; et la poly(D-Glucosamine) par exemple vendue sous la référence Kionutrimé CSG® par la société Kytozyme.

- [0140] Selon un mode de réalisation les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne et/ou sur des chaînes latérales sont choisis parmi les formules (VII) suivantes :
- [0141]  $R_a-Si(R_b)(R_c)-O-[Si(R_b)(R_c)-O]_m-[Si(ALK^1-NH_2)(R_a)-O]_n-Si(R_b)(R_c)-R_a$  (VII)
- [0142] Formule (VII) dans laquelle R<sub>a</sub>, identique ou différent, représente un groupe hydroxy ou (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, R<sub>b</sub> et R<sub>c</sub>, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, ALK<sup>1</sup> représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, linéaire ou ramifié, éventuellement interrompu par un groupe N(H), m et n sont des entiers supérieurs ou égale à 1, de préférence m et n sont tels que la masse moléculaire moyenne en poids du composé de formule (VII) va de 1000 g.mol<sup>-1</sup> à 500000 g.mol<sup>-1</sup>.
- [0143] Selon une variante avantageuse la formule (VII) est telle que R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, et R<sub>c</sub> représentent un groupe méthyle, ALK<sup>1</sup> représente un groupe propylène, n et m sont tels que les valeurs de n et m sont telles que le poids moléculaire moyen en poids du polydiméthylsiloxane va de 1000 g.mol<sup>-1</sup> à 55000 g.mol<sup>-1</sup>. Comme exemples de polydiméthylsiloxanes de formule (VI), on peut citer ceux vendus sous les dénominations « AMS-132 », « AMS-152 », « AMS-162 », « AMS-163 », « AMS-191 » et « AMS-1203 » par la société Gelest.
- [0144] Selon une autre variante la formule (VII) est telle que R<sub>a</sub> représente un groupe hydroxyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, ALK<sup>1</sup> représente un groupe (C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène substitué par un groupe NH, de préférence ALK<sup>1</sup> représente -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N(H)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, et m et n sont tels que la masse moléculaire moyenne en poids du composé de formule (VI) va de 5000 g.mol<sup>-1</sup> à 500000 g.mol<sup>-1</sup>.
- [0145] Comme polymère aminé, peuvent également être cités les polytétrahydrofurane (ou polytétraméthylène glycol) α, ω-diamine, les polybutadiènes α, ω-diamine.
- [0146] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés (poly)aminés

sont choisis parmi les polymères hyperbranchés comprenant au moins un groupe amino et dendrimères portant au moins un groupe amino tels que les dendrimères polyamidoamines PAMAM à cœur éthylènediamine et à fonction amine terminale.

[0147] Ainsi, selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend un agent réticulant R choisi parmi les composés (poly)aminés, en particulier choisi parmi les chitosanes, les aminoalcoxysilanes, les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales, les amodiméthicones, les polyglucosamines, et leurs mélanges.

[0148] Plus préférentiellement, la composition selon l'invention comprend un agent réticulant R choisi parmi les chitosanes, les aminoalcoxysilanes et les polydialkylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales, et encore plus préférentiellement choisi parmi la poly(D-Glucosamine), le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), le 3-aminoéthyltriéthoxysilane (AETES), le 3-aminopropylméthyl-diéthoxysilane, le N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriéthoxysilane et les polydiméthylsiloxanes comprenant en bout de chaîne des groupes terminaux aminopropyl, et encore plus préférentiellement est le 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES).

#### A. Les composés (poly)thiolés

[0149] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent réticulant R est choisi parmi les composés (poly)thiolés également appelés « *(poly)mercapto* ».

[0150] Le composé (poly)thiolé peut en particulier être organique ou inorganique, de préférence organique.

[0151] Dans un mode de réalisation préféré, le composé (poly)thiolé est siliconé, c'est-à-dire qu'il comporte un ou plusieurs groupes thiols, il comporte en outre au moins une chaîne siloxane.

[0152] Dans un mode de réalisation particulier, le composé (poly)thiolé est inorganique. On peut citer par exemple les silicones polythiols.

[0153] Le composé (poly)thiolé mis en œuvre dans une composition selon l'invention peut en particulier être choisi parmi les composés (poly)thiolé non polymériques.

[0154] Par composés « non polymériques », au sens de la présente invention, on entend des composés qui ne sont pas directement obtenus par une réaction de polymérisation de monomères.

[0155] Selon un mode de réalisation de l'invention, le ou les composés (poly)thiolés, est organique, non polymérique sont de formule (VIII) ci-dessous ainsi que ses solvates tels que ses hydrates :

[0156]  $L(SH)_q$  (VIII)

[0157] Formule (VIII) dans laquelle :

[0158] - q, représente un nombre entier supérieure ou égal à 2, de préférence n est compris

inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5 ;

[0159] - 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<sub>c</sub>)(R<sub>d</sub>)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que méthyle ; et/ou

[0160] L étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi :

[0161] -N(R<sub>a</sub>)R<sub>b</sub>, et -(X')<sub>a</sub>-C(X)-(X'')<sub>b</sub>-R<sub>a</sub> ;

[0162] avec X, X' et X'', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R<sub>b</sub>) ; a, et b valant 0 ou 1, de préférence la somme de a + b vaut 1 ;

R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, de préférence R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub> représentent un atome d'hydrogène ; et R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy.

[0163] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés (poly)thiolés sont choisis parmi les composés polythiolés, notamment les composés polythiolés comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

[0164] Selon un mode de réalisation préféré, le ou les composés (poly)thiolés sont non polymériques notamment de formule (VIII) définie ci-dessus, dans laquelle q est un entier supérieur ou égal à 2, de préférence p est un entier compris inclusivement entre 2 et 10, de préférence entre 2 et 5.

[0165] Les composés le ou les composés (poly)thiolés convenant à l'invention sont de préférence des composés dithiols.

[0166] De préférence, L désigne un radical multivalent en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, notamment linéaire. Préférentiellement, le polythiol liposoluble est un dithiol en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>, notamment linéaire. Avantagusement, la chaîne en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> est une chaîne hydrocarbonée, c'est-à-dire formée de carbone et d'hydrogène. En particulier, le polythiol liposoluble est un diol linéaire en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, notamment en C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>. Comme composés (poly)thiolés de formule (VII), on peut citer plus particulièrement le 1,8-octanedithiol, le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le 1,14-tétradécanedithiol, le 1,16-hexadécanedithiol, le 1,18-octadécanedithiol. De préférence, on utilise le 1,10-décanedithiol, le 1,12-dodécanedithiol, le 1,14-tétradécanedithiol, préférentiellement le 1,12-dodécanedithiol.

- [0167] Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le ou les composés (poly)thiolés est choisi parmi les alcoxysiloxanes thiolés, tels que ceux de formule (VIII') ci-dessous :  $R'_1-Si(OR'_2)_z(R'_3)_x$  (VIII')
- [0168] Formule (VIII') dans laquelle :
- [0169] ●  $R'_1$  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 :
- [0170] - thiol, et
- [0171] - aryle, aryloxy, arylthio, arylamino, le groupe aryle étant substitué par un ou plusieurs groupements thiol, 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 C(O), 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,
- [0172] ●  $R'_2$  et  $R'_3$  identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atome(s) de carbone tel que méthyle,
- [0173] ● z désigne un nombre entier allant de 1 à 3, et
- [0174] ● x désigne un nombre entier allant de 0 à 2, avec  $z + x = 3$ .
- [0175] De préférence,  $R'_2$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence linéaire comprenant de 1 à 4 atomes de carbone tel qu'éthyle.
- [0176] De préférence,  $R'_3$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, comprenant de 1 à 4 atomes de carbone tel que méthyle ou éthyle.
- [0177] De préférence,  $R'_1$  est une chaîne acyclique, particulièrement  $R'_1$  est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_6$ , linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée de préférence saturée, substituée par un ou plusieurs groupes thiol de préférence substituée par un groupe thiol.
- [0178] De préférence,  $R'_1$  est une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_6$ , linéaire saturée substituée par un groupe thiol,  $R'_2$  représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone,
- [0179]  $R'_3$  représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone. De préférence, z est égal à 3.
- [0180] Selon un mode plus particulier de l'invention, les alcoxysiloxanes thiolés sont choisis parmi ceux de formule suivante (IX)
- [0181]  $(R^1O)(R^2)(R^3)Si-[CH(R^4)]_t-[N(R^4)-L^1]_p-SH$  (IX)
- [0182] Formule (IX) dans laquelle :
- [0183] ● p vaut 0 ou 1 ; et t est un entier compris entre 1 et 4 de préférence 2 ;
- [0184] ●  $R^1$  représente un radical ( $C_1-C_6$ )alkyle ;

- [0185] ● R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, de préférence identiques, sont choisis parmi :
- un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, en particulier en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que méthyle ;
  - un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, en particulier (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxy tel que méthoxy ;
- R<sup>4</sup> et R<sup>4</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que méthyle ;
- [0186] ● L<sup>1</sup> représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié divalent, saturé, en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.
- [0187] Selon un mode particulier de l'invention, les composés alcoxysiloxanes thiolés sont choisis parmi ceux de formule suivante (IX') :
- [0188] (R<sup>1</sup>O)(R<sup>2</sup>)(R<sup>3</sup>)Si-CH(R<sup>4</sup>)-CH(R<sup>5</sup>)-(L<sup>2</sup>)<sub>q</sub>-SH (IX')
- [0189] Formule (IX') dans laquelle :
- [0190] ● q vaut 0 ou 1 ;
- [0191] ● X représente un atome d'oxygène ou de soufre, de préférence soufre ;
- [0192] ● R<sup>1</sup> désigne un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- [0193] ● R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, de préférence identiques, sont choisis parmi :
- [0194] - un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy, en particulier en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;
- [0195] - un radical (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle ;
- [0196] ● R<sup>5</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement substitué par un groupe amino, thiol ou hydroxy ;
- [0197] ● R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> en particulier méthyle ;
- L<sup>2</sup> représente un groupe divalent hydrocarboné, linéaire ou ramifié saturé en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, éventuellement interrompu par un hétéroatome tel que -N(H)-, et/ou éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, thiol ou amino.
- [0198] De préférence, le ou les alcoxysilanes thiolés sont choisis parmi le 4-(triméthoxysilyl)-1-butanol, le 3-(triméthoxysilyl)-1-propanol, le 3-(triéthoxysilyl)-1-propanol, le 11-(triméthoxysilyl)-1-undécane-thiol, le 4-(triméthoxysilyl)-2-butanethiol, le 2-(triéthoxysilyl)-éthane-thiol, le 3-(triéthoxysilyl)-1-propanethiol, le 2-(triméthoxysilyl)-éthane-thiol, le 3-(triméthoxysilyl)-1-propanethiol et le 3-(diméthoxyméthylsilyl)-1-propanethiol.
- [0199] Plus préférentiellement, le ou les alcoxysilanes thiolés sont choisis parmi le 2-(triéthoxysilyl)-éthane-thiol (18236-15-2) et le 3-(triéthoxysilyl)-1-propanethiol (14814-09-6).
- [0200] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention le ou les composés (poly)thiolé sont choisis parmi les composés (poly)thiolé polymériques.
- [0201] Les composés (poly)thiolé polymériques peuvent être des homopolymères, copolymères, étoile, combe, brosse et dendritiques à motifs hydroxy et/ou thiols. Les polymères peuvent être d'origine naturelle tels que les polysaccharides, les poly-

peptides, ou synthétique tels que les acryliques, les polyesters, les polyglycols. Les motifs thiols peuvent être présents en tant que groupements terminaux ou pendants.

- [0202] 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*,
- [0203] <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.
- [0204] Les composés (poly)thiolé polymériques de l'invention sont de préférence organiques et/ou siliconés, plus préférentiellement de formule (X) : POLY(SH)<sub>q</sub> (X)
- [0205] Formule (X) dans laquelle :
- [0206] ● q est supérieure ou égal à 2, de préférence supérieur ou égal à 3 ;
- [0207] ● POLY désigne un radical polymérique, de préférence carboné ou siliconé ;
- [0208] 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<sub>c</sub>)(R<sub>d</sub>)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que méthyle ; et/ou
- [0209] POLY étant éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, ou un groupe choisi parmi R<sub>a</sub>(R<sub>b</sub>)N- et -(X')<sub>a</sub>-C(X)-(X'')<sub>b</sub>-R<sub>a</sub> ;
- [0210] - X, X' et X'', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre,
- [0211] ou un groupe N(R<sub>b</sub>) ;
- [0212] - a, et b valant 0 ou 1, de préférence la somme de a + b vaut 1 ;
- [0213] - R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, de préférence R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub> représentent un atome d'hydrogène ; et
- [0214] - R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyle, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkoxy.
- [0215] Les modes de préparation des composés (poly)thiolé polymériques mis en œuvre selon l'invention sont connus de l'homme de l'art, plusieurs modes sont rapportés ci-après de façon non limitative. Les composés (poly)thiolé polymériques mis en œuvre selon l'invention peuvent être obtenus par polymérisation, polycondensation de motifs monomères à fonctions thiols ou thiols protégés, éventuellement en co-polymérisation ou co-polycondensation de motifs monomères dépourvus de fonctions thiols ou thiols protégés.
- [0216] Selon un mode de réalisation de l'invention, les composés (poly)thiolé polymériques mis en œuvre selon l'invention sont des polymères solubles dans les milieux cosmétiques, particulièrement dans les milieux aqueux ou hydroalcoolique. Ils sont plus préférentiellement obtenus à partir des polymères aminés et de leurs sels d'ammonium ou des polymères polyhydroxylés.

- [0217] Selon un autre mode réalisation de l'invention, les polymères thiolés mis en œuvre selon l'invention sont des polymères solubles dans des milieux lipophiles.
- [0218] Selon un mode de réalisation de l'invention, le composé polythiol est un composé polymérique de formule (X) dans laquelle q désigne un entier supérieur ou égal à 2, et POLY désigne un radical polymérique carboné et/ou siliconé, de préférence siliconé, POLY pouvant en outre contenir un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi 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 (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alkyle, linéaires ou ramifiés, (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)alcoxy, linéaires ou ramifiés, étant entendu que lorsque POLY est substitué, les fonctions thiols peuvent être portées par le/les substituant(s).
- [0219] Le poids moléculaire moyen en poids molaire des composés polymère polythiols, tels que ceux de formule (X), est généralement compris entre 500 et 400000 g.mol<sup>-1</sup>, de préférence entre 500 et 150000 g.mol<sup>-1</sup>. Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés polythiolés sont choisis parmi les polyorganosiloxanes comportant des groupes thiols sur des chaînes terminales tels que ceux de formule (XI) :
- [0220] HS-L<sup>4</sup>-Si(R<sup>a</sup>)(R<sup>b</sup>)-O-[Si(R<sup>a</sup>)(R<sup>b</sup>)-O]<sub>n</sub>-Si(R<sup>a</sup>)(R<sup>b</sup>)-L<sup>5</sup>-SH (XI)
- [0221] Formule (XI) dans laquelle :
- [0222] ● R<sup>a</sup> et R<sup>b</sup>, identiques ou différents, de préférence identiques, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que méthoxy, aryle tel que phényle, aryloxy tel que phénoxy, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkoxy tel que benzoxo, de préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle,
- [0223] ● n représente un entier supérieur ou égal à 1, et plus particulièrement la valeur de n est telle que le poids moléculaire moyen en poids de la silicone est compris de 500 à 55000 g.mol<sup>-1</sup> ; particulièrement n est un entier compris de 1 à 100, de préférence compris de 5 à 50, et préférentiellement compris de 10 à 30, et
- [0224] ● L<sup>4</sup> et L<sup>5</sup>, identiques ou différents, de préférence identiques, 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, en particulier représentent une liaison covalente, un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène-oxy, oxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène-oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène-oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylénoxy ou oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène-oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, de préférence un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène-oxy, oxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, ou (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène-oxy(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène.
- [0225] Préférentiellement, les composés (poly)thiolés sont des polyorganosiloxanes polythiolés plus préférentiellement des polydiméthylsiloxanes polythiolés notamment

choisis parmi ceux de formule (XII) :

[0226]  $\text{HS-L}^4\text{-Si(CH}_3)_2\text{-O-[Si(CH}_3)_2\text{-O]}_n\text{-Si(CH}_3)_2\text{-L}^5\text{-SH}$  (XII)

[0227] Formule (XII) dans laquelle :

[0228] ●  $\text{L}^4$  et  $\text{L}^5$ , sont tels que définis précédemment dans la formule (XI), en particulier  $\text{L}^4$  et  $\text{L}^5$  représentent 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, plus préférentiellement un groupe divalent choisi parmi  $-\text{R}_2-$ ,  $-\text{O-R}_2-$ ,  $-\text{R}_2\text{-O-}$ ,  $-\text{R}_2\text{-O-R}_2-$ , de préférence  $-\text{R}_2-\text{O-R}_2-$ , avec  $\text{R}_2$  représentant un groupe  $(\text{C}_2\text{-C}_6)$ alkylène linéaire ou ramifié, de préférence linéaire, tel que éthylène ou propylène, de préférence n-propylène; et

●  $n$  est tel que défini dans la formule (XI).

[0229] A titre de composés polythiolés de formule (XII), on peut citer les mercaptosiloxane ou siloxanes thiolés, dans lequel les fonctions thiols se situent en bouts de chaîne, commercialisés par la société SHIN-ETSU sous la référence X-22-167B et le mercaptosiloxane, dans lequel les fonctions mercapto sont pendantes, commercialisé par la société SHIN-ETSU sous la référence KF-2001, ou par polydiméthylsiloxane 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.

[0230] Préférentiellement les composés polythiolés sont des polyorganosiloxanes comportant des groupes thiols sur des chaînes latérales tels que ceux de formule (XIII) :

[0231]  $\text{R}^a\text{-Si(R}^b\text{)(R}^d\text{)-O-[Si(R}^a\text{)(R}^b\text{)-O]}_m\text{-[Si(R}^b\text{)(ALK}_1\text{-SH)-O]}_n\text{-Si(R}^b\text{)(R}^d\text{)-R}^a$  (XIII)

[0232] Formule (XIII) dans laquelle :

[0233] ●  $\text{R}^a$ , et  $\text{R}^b$ , sont tels que définis dans la formule (XI) et  $\text{R}^d$  est tel que défini pour  $\text{R}^a$  et  $\text{R}^b$ , de préférence  $\text{R}^a$ ,  $\text{R}^b$ , et  $\text{R}^d$ , identiques, représentent un groupe  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkyle tel que méthyle,

[0234] ●  $\text{R}^d$  peut également représenter un groupe  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkyle substitué par un groupe  $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkylamino ou amino, ou thiol, préférence  $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ alkyle tel que méthyle ;

[0235] ●  $\text{ALK}_1$  représente une chaîne hydrocarbonée divalente 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  $\text{C(X)}$  avec X représentant O, ou S, ou leurs associations telles que  $-\text{O-}$ ,  $-\text{O-C(O)-}$  ou  $-\text{C(O)-O-}$ , de préférence  $\text{ALK}_1$  représente un groupe  $(\text{C}_1\text{-C}_6)$ alkylène, plus préférentiellement  $(\text{C}_1\text{-C}_4)$ 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 dudit polyorganosiloxane est compris entre 1000 et 55000  $\text{g.mol}^{-1}$ .

[0236] Comme exemples de composés polythiolés de formule (XIII) on peut citer celles

vendues par la société Genesee Polymers sous les dénominations GP-367, GP-71-SS, GP-800 et GP-710s, de préférence, GP-367 commercialisé par la société Genesee Polymers.

[0237] Les composé polythiolés sont notamment des polydiméthylsiloxanes comportant au moins deux groupements thiols, tels que par exemple les produits SMS-022, SMS-042 et SMS-992 vendus par la société Gelest dans <https://www.gpcsilicones.com/products/silicone-fluids/mercapto-functional>, <https://www.shinetsusilicone-global.com/products/type/oil/detail/search/deg07.shtml>, et 1053\_Reactive Silicones\_Silanes/Silicones – Gelest.

[0238] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les composés (poly)thiolés sont choisis parmi les polymères hyperbranchés comprenant au moins un groupe thiol et dendrimères portant au moins un groupe thiol tel que les PAMAM thiolés.

[0239] De référence, les composés (poly)thiolé mis en œuvre selon l'invention sont choisis parmi les polydiallylsiloxanes notamment polydiméthylsiloxanes comportant au moins deux groupements thiols tels que ceux de formule (XIII).

A. Les composés (poly)carbonylés

[0240] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent réticulant R est un composé (poly)carbonylé.

[0241] En particulier, le composé (poly)carbonylé est choisi parmi la téréphtalaldéhyde, 5,5-diméthyl-1,3-cyclohexanedione, le phénylglyoxal, l'isophtalaldéhyde, le 4-acétylbenzaldéhyde, la 4,4-diformyltriphenylamine, 2-acétylbenzaldéhyde, le 3-(2-furoyl)quinoline-2-carboxaldéhyde, le 3-(2-furoyl)quinoline-2-carboxaldéhyde, le 3-acétylbenzaldéhyde, le 9-(2-éthylhexyl)carbazole-3,6-dicarboxaldéhyde, le phthal-dialdéhyde, la 1,3-cyclohexanedione, le 4,4'-biphényldicarboxaldéhyde, le benzene-1,3,5-tricarboxaldéhyde, et de polysaccharides oxydés non ioniques ou anioniques tels que les inulines oxydées notamment celles de formule (II) telle que définie ci après. Particulièrement les composés (poly)carbonylés comportent un carbocycle C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, saturé ou insaturé, aromatique de préférence aromatique tel que phényle, ou non aromatique et saturé tel que cyclohexyle, plus préférentiellement insaturé et aromatique tel que le téréphtalédéhyde.

[0242] Selon un mode de réalisation particulier le ou les composés (poly)carbonylés sont choisis parmi les polysaccharides oxydés non ioniques ou anioniques comprennent un ou plusieurs groupes aldéhydes et éventuellement un ou plusieurs groupes anioniques.

[0243] Ces groupes anioniques sont de préférence des groupes carboxy ou carboxylates.

[0244] Les polysaccharides non ioniques ou anioniques oxydés selon l'invention peuvent être représentés par la formule (II) suivante : P-(CHO)<sub>m</sub> (COOQ)<sub>n</sub> (II)

[0245] formule (II) dans laquelle :

- P représente une chaîne polysaccharidique de préférence constitués de mono-

saccharides comprenant 5 atomes de carbone ou plus de 5 atomes de carbone, de préférence 6 ou plus de 6 atomes de carbone et plus particulièrement 6 atomes de carbone ;

- Q est choisi parmi un atome d'hydrogène, les ions issus d'un métal alcalin ou alcalino terreux tels que sodium, potassium, l'ammoniaque, les amines organiques comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine et l' amino-3 propanediol-1,2 et les aminoacides basiques tels que la lysine, l'arginine, la sarcosine, l'ornithine, la citrulline,
- $m + n$  est supérieur ou égal à 1,
- $m$  est tel que le degré de substitution du polysaccharide par un ou plusieurs groupements aldéhydes (DS(CHO)), est compris dans l'intervalle allant de 0,001 à 2, de préférence de 0,005 à 1,5.
- $n$  est tel que le degré de substitution du polysaccharide par un ou plusieurs groupements carboxyliques (DS(COOX)), est compris dans l'intervalle allant de 0 à 2, de préférence de 0,001 à 1,5.

[0246] Par degré de substitution DS(CHO) ou DS (COOX) des polysaccharides selon l'invention, on entend le rapport entre le nombre de carbones oxydés en un groupement aldéhyde ou carboxylique pour tous les motifs répétitifs et le nombre de monosaccharides élémentaires (même ouverts par pré-oxydation) constituant le polysaccharide. Les groupes CHO et COOX peuvent être obtenus lors de l'oxydation de certains atomes de carbone, par exemple sur les atomes de carbone 2, 3 ou 6, d'un motif saccharidique à 6 atomes de carbone ;

[0247] De préférence, l'oxydation peut se faire en carbone 2 et 3, plus particulièrement de 0,01% à 75% en nombre, et de préférence de 0,1% à 50% en nombre des cycles pouvant avoir été ouverts.

[0248] La chaîne polysaccharidique, représentée par P, est de préférence choisie parmi les celluloses, les amidons, les maltodextrines les gommages de guar, les gommages de xanthane, les gommages de pullulane, les gommages d'agar-agar, les gommages de carrageenane, les gommages de gellane, les gommages arabiques, les polyxylyanes et les gommages adragante et leurs dérivés.

[0249] Par dérivé, on entend les composés obtenus par modification chimique des composés cités. Il peut s'agir d'esters, d'amides, d'éthers desdits composés.

[0250] L'oxydation peut se faire selon un procédé connu dans la technique, par exemple selon le procédé décrit dans FR 2 842 200, dans le document FR 2 854 161 ou dans l'article "Hydrophobic films from maize bran hemicelluloses" de E. Fredon et al, *Carbohydrate Polymers* 49, pages 1 à 12 (2002).

[0251] Un autre procédé d'oxydation est décrit dans l'article « water soluble oxidized starches by peroxide reaction extrusion » *Industril Crops and Products* 7, R. E. Wing,

J. L. Willet 45-52 (1997).

[0252] Selon ce mode de réalisation, le composé (poly)carbonylé est associé dans sa mise en œuvre à un catalyseur aminé tel que décrit dans les articles *Progress in coating* 129, 21-25 (2019) et *Progress in coating* 135, 510-516 (2019), de préférence le ou les catalyseurs aminés sont choisis parmi la piperidine, la DMAP (Diméthylaminopyridine), le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), le DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène), plus préférentiellement choisi parmi le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), le DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène), et en particulier le catalyseur est le DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene).

#### A. Les composés (poly)acrylates

[0253] Selon un mode de réalisation particulier, l'agent réticulant est un composé (poly)acrylate.

[0254] Par « (poly)acrylate » on entend un composé qui comprend au moins un groupe ester acrylate  $H_2C=C(R^e)-C(O)-Y-$  avec  $R^e$  représentant un atome d'hydrogène ou groupe ( $C_{1-C_4}$ )alkyle tel que méthyle, de préférence  $R^e$  représente un atome d'hydrogène, et Y représentant un atome d'oxygène ou une groupe amino  $-N(H)-$ , de préférence O.

[0255] Plus particulièrement le ou les (poly)acrylate de l'invention sont de formule (XIV)  $L[-Y-C(O)-C(R^e)=CH_2]_q$  (XIV)

[0256] Formule (XIV) dans laquelle q, et L, étant tels que définis dans la formule (VIII); Y et  $R^e$  étant tels que définis précédemment, de préférence  $Y = O$  et  $R^e = H$ . Selon un mode de réalisation préféré les composés de formule (XIV) sont tels que L représente une chaîne hydrocarbonée di ou trivalente, de préférence trivalente, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, q vaut 2 ou 3, de préférence 3, Y représente O, et  $R^e$  représente un atome d'hydrogène.

[0257] Selon un mode de réalisation particulier les composés (poly)acrylates sont choisis parmi les polyorganosiloxanes comportant au moins un groupe acrylate sur la chaîne latérale telle que ceux de formule :

[0258]  $R^a-Si(R^b)(R^d)-O-[Si(R^a)(R^b)-O]_m-[Si(R^b)(ALK_1-Y-C(O)-C(R^e)=CH_2)-O]_n-Si(R^b)(R^d)-R^a$  (XV)

[0259] Formule (XV) dans laquelle :

[0260] ●  $R^a$ ,  $R^b$ , et  $R^d$ , sont tels que défini dans la formule (XIII), de préférence, représentent un groupe ( $C_1-C_6$ )alkyle tel que méthyle,

[0261] ●  $ALK_1$  est tel que défini pour la formule (XIII), de préférence  $ALK_1$  représente un groupe ( $C_1-C_6$ )alkylène, plus préférentiellement ( $C_1-C_4$ )alkylène tel que propylène; et

● n et m, identiques ou différents, représentent un entier supérieur à 2 et plus particulièrement les valeurs de m et n sont telles que le poids moléculaire moyen en poids dudit polyorganosiloxane est compris entre 1000 et 55000  $g.mol^{-1}$ ;

- [0262] ● Y est tel que défini précédemment, de préférence O.
- [0263] Plus particulièrement, le composé (poly)acrylate peut être choisi parmi le 1,3-butanedioldiacrylate, le 1,4-butanedioldiacrylate, le di(triméthylolpropane) tétraacrylate, le glycérol 1,3-diglycérolate diacrylate, le glycérol propoxylate (1PO/OH) triacrylate, le 1,6-hexanediol diacrylate, le 1,6-hexanediol ethoxylate diacrylate, l'hydroxypivalyl hydroxypivalate, le neopentyl glycol diacrylate, le neopentyl glycol propoxylate (1PO/OH) diacrylate, le pentaerythritol tetraacrylate, le pentaerythritol triacrylate, le poly(propylène glycol) diacrylate, le tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decanedimethanol diacrylate, le triméthylolpropane éthoxylate (1EO/OH) methyl ether diacrylate, le triméthylolpropane propoxylate triacrylate, le triméthylolpropane triacrylate, le triméthylolpropane triméthacrylate, le tri(propylène glycol) diacrylate, triméthylolpropane triacrylate et le tris[2-(acryloyloxy)éthyl] isocyanurate.
- [0264] Le composé (poly)acrylate peut également être choisi parmi le N,N'-méthylène bis-acrylamide.
- [0265] Selon ce mode de réalisation, le composé (poly)acrylate est associé dans sa mise en œuvre à un catalyseur aminé tel que décrit par exemple dans les articles Progress in coating 129, 21-25 (2019) et Progress in coating 135, 510-516 (2019). De préférence le ou les catalyseurs aminés sont choisis parmi la piperidine, la DMAP (Diméthylaminopyridine), le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), le DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène), plus préférentiellement choisi parmi le DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), le DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), le DBN (1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène), et en particulier le catalyseur est le DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene).
- [0266] Plus particulièrement les composés (poly)acrylates sont choisis parmi ceux de formule (XIV) notamment le triméthylolpropane triacrylate, et ceux de formule (XV) notamment les copolymère de diméthylsiloxane et d'acryloxypropyl)méthylsiloxane.
- A. Les alcoxydes métalliques
- [0267] Selon un autre mode de réalisation particulier l'agent réticulant R est un composé choisi parmi les alcoxydes métalliques de formules (XIV<sub>a</sub>), (XIV<sub>b</sub>), (XIV<sub>c</sub>) et (XIV<sub>d</sub>) suivantes et leurs mélanges :
- |   |  |
|---|--|
| M-(OR <sub>1</sub> ) <sub>n</sub> (XIV <sub>a</sub> )   | R-M-(OR <sub>1</sub> ) <sub>n-1</sub> (XIV <sub>b</sub> )      |
| (R <sub>1</sub> O) <sub>n-1</sub> -M-R''-M'-(OR <sub>1</sub> ') <sub>n'-1</sub> (XIV <sub>c</sub> ) | R-M(R')-(OR <sub>1</sub> ) <sub>n-2</sub> (XXIV <sub>d</sub> ) |
- Formules (XIV<sub>a</sub>), (XIV<sub>b</sub>), (XIV<sub>c</sub>) et (XIV<sub>d</sub>) dans lesquelles:
- [0268] - M et M', identiques ou différents, représentent un atome choisi parmi les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition tels que l'aluminium ou l'étain et les métalloïdes tels que le bore ; de préférence les métaux de transition tels que Ti et de post transition tels que

l'aluminium ;

[0269] - n et n' représentent respectivement les valences des atomes représentés par M et M' ;

[0270] - R<sub>1</sub> et R<sub>1</sub>', identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, notamment O ou N ; et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, ou carbonyle ; ;

- R et R', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié, acyclique ou cyclique, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et/ou P, notamment O ou N et/ou ledit groupe hydrocarboné étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, ou carbonyle ;

[0271] - R" représente -O-, -N(R<sub>2</sub>)-, -S- ou un groupe divalent hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par 1 à 20 hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P notamment O ou N, avec R<sub>2</sub> représentant un groupe hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 2 à 20 atomes de carbone.

[0272] De préférence, M et M', identiques ou différents, représentent un atome choisi parmi les métaux de transitions tels que le titane, ou le zirconium ou les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium, plus préférentiellement choisi parmi les métaux de transitions tels que le titane ou le zirconium, encore plus préférentiellement le titane.

[0273] De préférence, le ou les composé(s) organométallique(s) sont choisis parmi les alcoxydes de formule (XIV<sub>a</sub>) telle que définie précédemment. Selon ce mode de réalisation préféré, le ou les composé(s) organométallique(s) sont plus particulièrement choisis parmi les alcoxydes de formule (XIV<sub>a</sub>), dans laquelle :

[0274] - M représente un atome choisi parmi les métaux de transition, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux post-transition tels que l'aluminium, l'étain, les métalloïdes tels que le bore, ou les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium ou calcium ;

- n représente la valence de l'atome représenté par M ;

- R<sub>1</sub>, représente un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé, ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

[0275] Selon un autre mode de réalisation plus préféré, le ou les composé(s) organométallique(s) sont choisis parmi les alcoxydes de formule (XIV<sub>a</sub>), dans laquelle M re-

présente un atome choisi parmi les métaux de transition tels que le zirconium ou le titane, les métaux de la famille des lanthanides, les métaux de post transition tels que l'aluminium, l'étain, les métalloïdes tels que le bore, et les métaux alcalino-terreux tels que le magnésium, de préférence M représente un atome de titane ; n représente la valence de l'atome représenté par M, notamment 1, 2, 3 ou 4, en particulier 4 ; R<sub>1</sub> représente un groupe méthyl, éthyl, 2-éthylhexyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl ou t-butyl. Selon un mode de réalisation encore plus préféré, le ou les composé(s) organo-métallique(s) sont choisis parmi l'éthoxyde de zirconium (Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), le propoxyde de zirconium (Zr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), l'isopropoxyde de zirconium (Zr(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), le butoxyde de zirconium Zr(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, le tert-butoxyde de zirconium (Zr(OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), l'éthoxyde de titane (Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), le propoxyde de titane (Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), l'isopropoxyde de titane (Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), le butoxyde de titane (Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), le tert-butoxyde de titane (Ti(OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), le 2-1'éthylhexyloxyde de titane (Ti(OCH<sub>2</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), et leur mélanges, plus préférentiellement choisis parmi le propoxyde de zirconium, le propoxyde de titane, le butoxyde de titane et leurs mélanges. Plus préférentiellement, l'agent réticulant R est un composé de formule (XXIV<sub>a</sub>) de préférence dans laquelle M représente un atome choisi parmi les métaux de transition, notamment le titane tel que le butoxyde de titane.

- [0276] Selon un mode de réalisation préféré, l'agent réticulant est choisi parmi les composés A) (poly)aminés, B) (poly)thiolés, C) (poly)carbonylés, D) (poly)acrylates, et de préférence parmi les composés A) (poly)aminés et B) (poly)thiolés.
- [0277] Notamment lesdits composés (poly)aminés A) sont choisis parmi a) les chitosanes tels que la poly(D-Glucosamine), b) les polyéthers diamines particulièrement les polyéthylèneglycol  $\alpha$ ,  $\omega$ -diamine (à fonction amine en bout de chaîne) et le 4,7,10-Trioxa-1,1-tridecanediamine, c) les polyéthers triamines tels que Polyetheramine (ou jeffamine), d) les aminoalcoxyxilanes tels que l'APTES, e) les polydialkylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales particulièrement les polidiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires telles que la poly(diméthoxysiloxane) terminée par bis(3-aminopropyl) (PDMS-diNH<sub>2</sub>) et les amodiméthicones comprenant des groupes amines sur des chaînes latérales telles que la bis-cetearyl amodiméthicone.
- [0278] Notamment lesdits composés (poly)thiolés B) sont choisis parmi les a) polydialkylsiloxanes à fonctions thiols, et b) les alcoxyxilanes à fonctions thiols, particulièrement sont choisis parmi les a) polydialkylsiloxanes à fonctions thiols préférentiellement les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes thiols sur la chaîne latérale (tel que mercaptopropyle) notamment ceux de formule (XIII)
- [0279] Notamment lesdits composés (poly)acrylate D) sont choisis parmi ceux de formule

(XIV) notamment le triméthylolpropane triacrylate, et ceux de formule (XV) notamment les copolymères de diméthylsiloxane et d'acryloxypropyl)méthylsiloxane, de préférence le triméthylolpropane triacrylate.

### **iii) Actif cosmétique**

[0280] Selon un mode de réalisation particulier le procédé de l'invention met en œuvre un ou plusieurs actifs cosmétiques.

[0281] Plus particulièrement dans le procédé de l'invention, au moins une des compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 mise en œuvre comprend un ou plusieurs actifs cosmétiques. En particulier le ou les actifs cosmétiques de l'invention est(sont) choisi(s) parmi a) les matières colorantes (ou agents colorants) choisis parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV, et d) leurs mélanges.

[0282] Selon un mode de réalisation particulier, l'au moins un agent cosmétique est choisi parmi les matières colorantes, de préférence choisies parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, plus préférentiellement les pigments.

[0283] Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir cet ou ces éventuels actifs cosmétiques, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

### **Matières colorantes**

[0284] Selon un mode de réalisation particulier le procédé de l'invention met en œuvre une ou plusieurs matières colorantes.

[0285] Plus particulièrement dans le procédé de l'invention au moins une des compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 mise en œuvre, comprend au moins une matière colorante, particulière ou non, hydrosoluble ou non, et de préférence à raison d'au moins 0,01 % en poids, par rapport au poids total de la composition considérée.

[0286] Pour des raisons évidentes, cette quantité est susceptible de varier significativement au regard de l'intensité de l'effet coloriel recherchée et de l'intensité colorielle procurés par les matières colorantes considérées et son ajustement relève clairement des compétences de l'homme de l'art.

[0287] De préférence, au moins une des compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 comprend au moins une matière colorante choisie parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, plus préférentiellement les pigments ; plus préférentiellement le ou les pigments de l'invention sont choisis parmi le noir de carbone, les oxydes de fer notamment jaunes, rouges et 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, encore plus préférentiellement les oxydes de fer rouge, oxydes de fer jaune et les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7.

[0288] *Pigments*

[0289] Par « *pigment* », au sens de l'invention, on entend tout composé apte à apporter de la couleur aux matières kératiniques. Ces composés ont une solubilité dans l'eau à 25 °C et à pression atmosphérique (760 mmHg) inférieure à 0,05 % en poids, et de préférence inférieure à 0,01 % en poids.

[0290] A titre de pigments convenant à l'invention peuvent notamment être cités les pigments organiques et/ ou minéraux connus de la technique, notamment ceux qui sont décrits dans l'encyclopédie de technologie chimique de Kirk-Othmer et dans l'encyclopédie de chimie industrielle de Ullmann. Ces pigments peuvent être synthétiques ou naturels. Ces pigments peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire. Ils peuvent être enrobés ou non enrobés. Ces pigments peuvent par exemple être choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques, les laques, les pigments à effets spéciaux tels que les nacres ou les paillettes, et leurs mélanges.

[0291] Un pigment convenant à l'invention peut être choisi parmi les pigment minéraux.

[0292] Par « *pigment minéral* », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome, le bleu ferrique et les oxydes ou dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome.

[0293] Il peut également s'agir d'un pigment ayant une structure qui peut être par exemple de type séricite/oxyde de fer brun/dioxyde de titane/silice. Un tel pigment est commercialisé par exemple sous la référence Coverleaf NS ou JS par la société Chemicals And Catalysts et présente un rapport de contraste voisin de 30. Il peut encore s'agir de pigments ayant une structure qui peut être, par exemple, de type microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer. Un exemple de pigment présentant cette structure est celui commercialisé par la société Miyoshi sous la référence PC Ball PC-LL-100 P, ce pigment étant constitué de microsphères de silice contenant de l'oxyde de fer jaune.

[0294] De manière avantageuse, les pigments peuvent être des oxydes de fer et/ou les dioxydes de titane.

[0295] Un pigment convenant à l'invention peut être choisi parmi les pigments organiques.

[0296] Par « *pigment organique* », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique. On peut citer, parmi les pigments organiques utiles dans la présente invention, les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, pyrène, quinoléine, quinoline, anthraquinone, triphénylméthane, fluorane, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone,

périnone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, indigo, thioindigo, dioxazine, triphénylméthane et quinophtalone. En particulier, les pigments organiques blancs ou colorés peuvent être choisis parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.

- [0297] A titre d'exemple on peut aussi citer les pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom : JAUNE COSMENYL IOG : Pigment YELLOW 3 (CI 11710) ; JAUNE COSMENYL G : Pigment YELLOW 1 (CI 11680) ; ORANGE COSMENYL GR : Pigment ORANGE 43 (CI 71105) ; ROUGE COSMENYL R : Pigment RED 4 (CI 12085) ; CARMIN COSMENYL FB : Pigment RED 5 (CI 12490) ; VIOLET COSMENYL RL : Pigment VIOLET 23 (CI 51319) ; BLEU COSMENYL A2R : Pigment BLUE 15.1 (CI 74160) ; VERT COSMENYL GG : Pigment GREEN 7 (CI 74260) ; NOIR COSMENYL R : Pigment BLACK 7 (CI 77266).
- [0298] Les pigments conformes à l'invention peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels que décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant un noyau inorganique, au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le noyau, et au moins un pigment organique recouvrant au moins partiellement le noyau.
- [0299] Le pigment organique peut aussi être une laque.
- [0300] Par « *laque* », on entend les colorants adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.
- [0301] 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 adsorbés sur les substrats organiques, on peut citer l'acide carminique. On peut également citer les colorants connus sous les dénominations suivantes : D & C Red 21 (CI 45 380), D & C Orange 5 (CI 45 370), D & C Red 27 (CI 45 410), D & C Orange 10 (CI 45 425), D & C Red 3 (CI 45 430), D & C Red 4 (CI 15 510), D & C Red 33 (CI 17 200), D & C Yellow 5 (CI 19 140), D & C Yellow 6 (CI 15 985), D & C Green (CI 61 570), D & C Yellow 1

O (CI 77 002), D & C Green 3 (CI 42 053), D & C Blue 1 (CI 42 090), FDC Red 4, D & C Red 6, D & C Red 22, D & C Red 28, D & C Red 30, D & C Orange 4, D & C Yellow 8, D & C Green 5, D & C Red 17, D & C Green 6, D & C Yellow 11, D & C Violet 2, le rouge Soudan, les carotènes (le  $\beta$ -carotène, le lycopène), les xanthophylles (capsanthine, capsorubine, lutéine), l'huile de palme, le brun Soudan, le jaune quinoléine, le rocou, le curcumin, la bétanine (betterave), le carmin, la chlorophylline cuivrée, le bleu de méthylène, les anthocyanines (enocianine, carotte noire, hibiscus, sureau), le caramel, la riboflavine, le jus de betterave et le caramel.

- [0302] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination suivante : D & C Red 7 (CI 15 850 :1).
- [0303] Le pigment peut aussi être un pigment à effets spéciaux.
- [0304] 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.
- [0305] Il existe plusieurs types de pigments à effets spéciaux, ceux à faible indice de réfraction tels que les pigments fluorescents ou photochromes, et ceux à plus fort indice de réfraction tels que les nacres, les pigments interférentiels ou les paillettes.
- [0306] La taille du pigment utilisé dans la composition selon la présente invention est généralement comprise entre 10 nm et 200  $\mu$ m, de préférence entre 20 nm et 80  $\mu$ m, et plus préférentiellement entre 30 nm et 50  $\mu$ m.
- [0307] Les pigments peuvent être dispersés dans la composition grâce à un agent dispersant.
- [0308] Cet agent dispersant peut-être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide gras en C<sub>8</sub> à C<sub>20</sub> et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750 g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polyglycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges. 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. Les pigments utilisés dans la composition peuvent être traités en surface par un agent organique. Selon un mode de réalisation particulier, le ou les agents dispersants sont de type amino-silicone, différents des alcoxysilanes précédemment décrits et sont cationiques. De préférence, le ou les pigment(s) est(sont) choisi(s) parmi les pigments minéraux, mixtes minéraux-organiques ou organiques.

[0309] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les pigments selon l'invention sont des pigments organiques, préférentiellement des pigments organiques traités en surface par un agent organique choisi parmi les composés siliconés.

[0310] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le ou les pigments selon l'invention sont des pigments minéraux.

[0311] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention l'actif cosmétique est une matière colorante choisie parmi un ou plusieurs colorant(s) direct(s).

[0312] Par « *colorant direct* », on entend des colorants naturels et/ou de synthèse, différents des colorants d'oxydation. Il s'agit de colorants qui vont diffuser superficiellement sur la fibre. Ils peuvent être ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.

[0313] Parmi les colorants directs convenant à l'invention, on peut citer les colorants directs azo ; les colorants (poly)méthine tels que les cyanines, les hémicyanines et les styryles ; les colorants carbonyle ; les colorants azine ; les colorants nitro(hétéro)aryle ; les colorants tri(hétéro)arylméthane ; les colorants porphyrine ; les colorants phtalocyanine et les colorants directs naturels, seuls ou sous forme de mélanges.

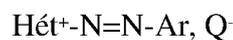
[0314] Les colorants directs sont de préférence des colorants directs cationiques. On peut mentionner les colorants cationiques hydrazono de formules (A) et (B) ci-dessous et les colorants cationiques azo de formules (C) et (D) ci-dessous :



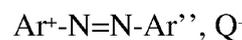
(A)



(B)



(C)



(D)

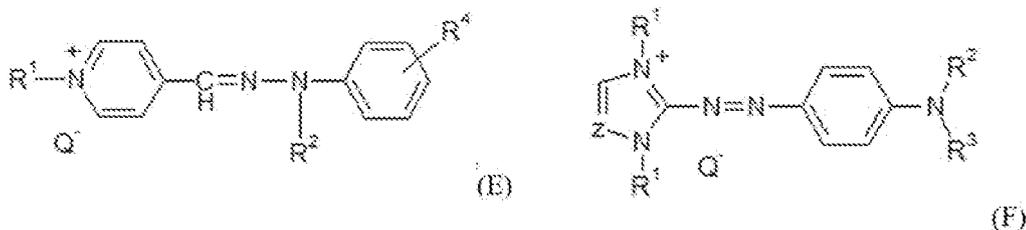
Formules (A) à (D) dans lesquelles :

[0315] - Hét<sup>+</sup> représente un radical hétéroaryle cationique, préférentiellement à charge cationique endocyclique tel que imidazolium, indolium, ou pyridinium, éventuellement substitué préférentiellement par au moins un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle tel que méthyle ;

[0316] - Ar<sup>+</sup> représente un radical aryle, tel que phényle ou naphthyle, à charge cationique exocyclique préférentiellement ammonium particulièrement tri(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyl-ammonium

tel que triméthylammonium ;

- [0317] - Ar représente un groupement aryle, notamment phényle, éventuellement substitué, préférentiellement par un ou plusieurs groupement électrodonneurs tels que (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy éventuellement substitué, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino, et N-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyl-N-aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkylamino éventuellement substitué ou alors Ar représente un groupement julolidine ;
- [0318] - Ar'' représente un groupement (hétéro)aryle éventuellement substitué tel que phényle ou pyrazolyle éventuellement substitués, préférentiellement par un ou plusieurs groupements (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle, hydroxyle, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)(alkyl)amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy ou phényle ;
- [0319] - Ra et Rb, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué, préférentiellement par un groupement hydroxyle ;
- [0320] ou alors le substituant Ra avec un substituant de Het<sup>+</sup> et/ou Rb avec un substituant de Ar forment ensemble avec les atomes qui les portent un (hétéro)cycloalkyle ; particulièrement Ra et Rb, représentant un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ;
- [0321] - Q représente un contre-ion anionique organique ou minéral tel qu'un halogénure ou un alkylsulfate.
- [0322] Particulièrement on peut citer les colorants directs à charge cationiques endocycliques azoïques et hydrazono de formule (A) à (D) tels que définis précédemment. Plus particulièrement, les colorants directs cationiques à charge cationiques endocycliques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP-714954. Préférentiellement les colorants directs de formules (E) et (F) suivants :



Formule (E) ou (F) dans lesquelles :

- [0323] - R<sup>1</sup> représente un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ;  
 - R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ;
- [0324] - R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupement électrodonneur tels que (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alkyle éventuellement substitué, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)alcoxy éventuellement substitué, (di)(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)

)(alkyl)amino éventuellement substitué sur le ou les groupements alkyle par un groupement hydroxyle ; particulièrement R<sup>4</sup> 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.

- [0325] Particulièrement, les colorants de formule (E) et (F) sont choisis parmi le Basic Red 51, Basic Yellow 87 et Basic Orange 31 ou leurs dérivés avec Q- un contre ion anionique tel que défini précédemment, particulièrement halogénure tel que chlorure ou un alkylsulfate tel que méthylsulfate ou métytyle. Les colorants directs peuvent être choisis parmi les colorants directs anioniques. Les colorants directs anioniques de l'invention sont des colorants communément appelés colorants directs « acides » pour leur affinité avec les substances alcalines.
- [0326] Par « *colorants directs anioniques* » on entend tout colorant direct comportant dans sa structure au moins un substituant CO<sub>2</sub>R' ou SO<sub>3</sub>R' avec R' désignant un atome d'hydrogène ou un cation provenant d'un métal ou d'une amine, ou un ion ammonium.
- [0327] Les colorants directs anioniques peuvent être choisis parmi les colorants directs nitrés acides, les colorants azoïques acides, les colorants aziniques acides, les colorants triarylméthaniques acides, les colorants indoaminiques acides, les colorants anthraquinoniques acides, les indigoïdes et les colorants naturels acides.
- [0328] 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.
- [0329] De préférence, les colorants directs sont choisis parmi les colorants directs anioniques.
- [0330] Les matières colorantes, de préférence les pigments, peuvent être présents dans des concentrations allant de 0,01 % à 30 % en poids, de préférence de 0,02 % à 20 % en poids, plus particulièrement de 0,05 % à 15 % par rapport au poids total de la composition qui les contient.
- [0331] Le ou les colorants directs peuvent être présents dans des concentrations allant de 0,001 % à 10 % en poids du poids total de la composition, de préférence de 0,005 % à 5 % en poids du poids total de la composition qui les contient.
- [0332] De préférence, le ou les actifs cosmétiques, en particulier le ou les matières colorantes et plus particulièrement le ou les pigments sont introduits dans au moins des compositions C1, C2, C3, C4 ou C5.

### **Actifs de soin**

- [0333] Selon un mode de réalisation particulier le procédé de l'invention met en œuvre un ou plusieurs actifs de soin.
- [0334] Plus particulièrement dans le procédé de l'invention selon un mode de réalisation, au moins une des compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 mise en œuvre comprend un ou plusieurs actifs de soin, et de préférence à raison d'au moins 0,01 % en poids par rapport au poids total de la composition considérée. En particulier, l'actif de soin peut être au moins un actif hydrophile et/ou un actif lipophile, et de préférence un actif de soin hydrophile.
- [0335] On entend par « actif hydrophile », un actif hydrosoluble ou hydrodispersible capable de former des liaisons hydrogènes.
- [0336] Le ou les actif(s) cosmétique(s) de soin peut (peuvent) notamment être choisi(s) parmi : a) les vitamines et leurs dérivés, notamment leurs esters, en particulier le tocophérol (vitamine E) et ses esters (comme l'acétate de tocophérol), l'acide ascorbique (vitamine C) et ses dérivés ; b) les humectants, en particulier l'urée, les hydroxyurées, le glycérol, les polyglycérols, le glycérolglucoside, le diglycérolglucoside, les polyglycérylglucosides, et le xylitylglucoside, et en particulier le glycérol ; c) les composés de C-glycosides ; d) les composés antioxydants ; e) les actifs anti-âge, en particulier les composés d'acide hyaluronique, et notamment le hyaluronate de sodium, le rétinol et ses dérivés, les composés d'acide salicylique et en particulier l'acide n-octanoyl-5-salicylique (acide capryloyl salicylique), la caféine, l'adénosine, le c-beta-d-xylopyranoside-2-hydroxy-propane et le sel de sodium de l'acide 3-hydroxy-2-pentylcyclopentyl)acétique ; f) les agents de soins de la peau choisis parmi l'allantoïne, le panthénol et les hydrolysats de protéine g) les polyphénols, notamment l'escine, le ruscus, la diosmine, l'hespéridine, le resvératrol, et h) leurs mélanges.
- [0337] Selon une forme particulière de l'invention, le procédé de l'invention, au moins une des compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 mise en œuvre comprend un agent hydratant (également appelé agent humectant). De préférence, l'actif de soin est un agent hydratant, et en particulier est la glycérine (glycérol).
- [0338] Le ou les actif(s) de soin peuvent en particulier être présents, dans la composition le ou les contenant, en une teneur allant de 0.01% à 30 % en poids, par rapport au poids de la composition, et de préférence de 0.02 % à 25 % en poids.

### **Filtres UV**

- [0339] Selon un mode de réalisation de l'invention le procédé de l'invention, au moins une des compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 mise en œuvre comprend à titre d'actif cosmétique, au moins un filtre UV. Le ou les filtres UV est un filtre UV usuellement utilisé en cosmétique. Il peut être choisi dans la liste positive contenue dans l'Annexe VI du Règlement (CE) N°1223/2009, qui précise la liste des filtres UV autorisés en

cosmétique. Les filtres UV convenant à l'invention peuvent être de différentes natures. Ils peuvent être organiques lipophiles, hydrophiles ou insolubles.

- [0340] Par « *filtre UV lipophile* », on entend tout filtre cosmétique ou dermatologique susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire dans une phase grasse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase grasse liquide.
- [0341] Par « *filtre UV hydrophile* », on entend tout filtre cosmétique ou dermatologique susceptible d'être complètement dissous à l'état moléculaire dans une phase aqueuse liquide ou bien d'être solubilisé sous forme colloïdale (par exemple sous forme micellaire) dans une phase aqueuse liquide.
- [0342] Par « *filtre UV insoluble* », on entend tout filtre cosmétique ou dermatologique qui n'est ni défini comme filtre UV lipophile ni comme filtre UV hydrophile, et qui se présente sous forme de particules en phase aqueuse ou grasse liquide. Les filtres UV de la composition selon l'invention peuvent apporter une photoprotection UVA et/ou UVB.
- [0343] Selon un mode de réalisation préféré, les compositions selon l'invention, de préférence cosmétique, peuvent comprendre au moins un filtre UV organique et/ou minéral (filtres de rayonnements UV de la lumière solaire).
- [0344] En particulier, le ou les filtres UV sont choisis parmi les dérivés de bis-résorcinyll triazine, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés du benzylidène camphre, et leurs mélanges. Les filtres UV organiques peuvent également être choisis parmi les anthraniliques ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés salicyliques ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de phényl benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate, notamment ceux cités dans le brevet US 5 624 663 ; les dérivés de phényl benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés de 4,4-diarylbutadiènes ; les dérivés bisbenzoazole, tels que décrits dans les brevets EP 6 693 23 et US 2 463 264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis(hydroxyphényl benzotriazole), tels que décrits dans les demandes US 5 237 071, US 5 166 355, GB 2303549, DE 197 26 184 et EP 893 119 ; les dérivés de benzoxazole, tels que décrits dans les demandes de brevet EP 0 832 642, EP 1 027 883, EP 1 300 137 et DE 10162844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO 93/04665 ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE 19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP 0 967 200, DE 19746654, DE 19755649, EP 1 008 586, EP 1 133 980 et EP 133 981 ; les dérivés de mérocyanines autres tels que ceux décrits dans les demandes WO 04006878, WO 05058269 et WO 06032741 et leurs mélanges.
- [0345] Selon un mode de réalisation particulier, la concentration des filtres UV organiques dans les compositions selon l'invention varie de 1 % à 50 %, de préférence de 1 % à 40

% en poids, et encore par exemple va de 5 % à 35 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

- [0346] Le ou les filtres UV peuvent être des UV minéraux qui sont en général des pigments. Les pigments peuvent être enrobés ou non enrobés.
- [0347] Ainsi, les filtres UV minéraux peuvent être choisis parmi les pigments enrobés ou non, et en particulier parmi les pigments d'oxydes de titane enrobés, les oxydes de titane traités avec une silicone, les pigments d'oxyde de titane non enrobés, les pigments d'oxyde de zinc non enrobés, les pigments d'oxyde de zinc enrobés, les pigments d'oxyde de cérium non enrobés, les pigments d'oxyde de fer non enrobés, les pigments d'oxyde de fer enrobés, et leurs mélanges.
- [0348] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions C1 à C5 selon l'invention sont dénuées de filtres UV minéraux.
- [0349] Selon un mode de réalisation particulier, la quantité du ou des filtres UV minéral, présents dans les compositions selon l'invention, peut aller de 0,01 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition C1 à C5 qui les contiennent. Elle va par exemple de 1 % à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0350] Selon un mode de réalisation particulier, au moins une des compositions C1 à C5 selon l'invention comprend en outre un ou plusieurs filtres UV organiques et un ou plusieurs filtres UV minéraux.
- [0351] Selon un mode de réalisation particulier, les compositions selon l'invention comprennent une association de filtres UV telle que décrite dans le brevet FR 2 977 490, la demande WO 2013/004777 ou la demande US 2014/0134120.
- [0352] De préférence le procédé de traitement des matières kératiniques notamment de la peau, et les compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 mettent en œuvre ou comprennent une ou plusieurs matières colorantes choisies parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, de préférence les pigments ; plus préférentiellement le ou les pigments de l'invention sont choisis parmi le noir de carbone, les oxydes de fer notamment jaunes, rouges et 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, encore plus préférentiellement les oxydes de fer rouge, oxydes de fer jaune et les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7.
- [0353] Avantagusement, le procédé de traitement des matières kératiniques est un procédé de maquillage notamment de la peau en particulier un procédé de maquillage des lèvres, de mascara, d'eye-liner, de fard à paupières, de fond de teint.

#### **iv) Phase grasse – corps gras**

- [0354] Selon un mode de réalisation particulier le procédé de l'invention met en œuvre un

ou plusieurs corps gras, particulièrement une ou plusieurs huiles de préférence volatiles.

- [0355] Plus particulièrement dans le procédé de l'invention au moins une des compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 mises en œuvre dans le procédé de l'invention contient une phase grasse.
- [0356] Particulièrement au moins une des compositions mises en œuvre dans le procédé C1, C2, C3, C4 ou C5 comprend un ou plusieurs corps gras, particulièrement une ou plusieurs huiles de préférence volatiles.
- [0357] Par « *huile* », on entend un corps gras liquide à température ambiante (20 °C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg).
- [0358] Par « *huile hydrocarbonée* », on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.
- [0359] Selon un mode de réalisation de l'invention la ou les huile(s) est(sont) choisie(s) parmi les huiles volatiles en particulier :
- [0360] \* les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment :
- [0361] - les alcanes ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme les isoalcanes comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) telles que les C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub> Isoparaffin, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls, seuls ou en mélanges, de préférence l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), plus préférentiellement l'isododécane ;
- [0362] - les alcanes linéaires par exemple en C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub>, seuls ou en mélanges, par exemple tels que l'hexane, le décane, l'undécane, le tridécane, les isoparaffines comme, ou le n-dodécane (C12) et le n-tétradécane (C14), le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13), et leurs mélanges ainsi que les mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13);
- [0363] - les alcanes cycliques, non aromatiques, en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> volatiles ;
- [0364] \* 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 ;
- [0365] \* les huiles hydrocarbonées carbonate de structure R'<sub>1</sub>-O-C(O)-O-R'<sub>2</sub> dans laquelle R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> désignent indépendamment un groupe alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, avantageusement, choisie parmi le dibutylcarbonate ou le dipentylcarbonate ;
- [0366] \* les huiles éthers de formule R<sub>1</sub>-O-R<sub>2</sub> dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent indépendamment un groupe alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> ;
- [0367] \*les huiles siliconées comprenant en particulier, de 2 à 7 atomes de silicium, ces

huiles siliconées comportant, éventuellement, des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, telles que les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, la cyclopentadimethylsiloxane, la dodécamethylpentasiloxane, la cyclohexadimethylsiloxane, 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 ;

[0368] plus préférentiellement la ou les huiles volatiles b) sont choisies parmi les alcanes en  $C_8-C_{16}$  de notamment ramifiés tels que l'isododécane.

[0369] Particulièrement au moins une des compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 mises en œuvre dans le procédé selon l'invention comprend une ou plusieurs huiles non volatile(s) notamment choisie(s) parmi :

[0370] \* les huiles fluorées non volatiles notamment choisies parmi les polyéthers fluorés, ainsi que parmi les huiles fluorosiliconées, les silicones fluorées ;

[0371] \* les huiles siliconées non volatiles notamment choisies parmi les silicones non volatiles de noms INCI suivants : diméthicone, diméthiconol, triméthyl pentaphényl trisiloxane, tétraméthyl tétraphényl trisiloxane, diphényl diméthicone, triméthylsiloxyphényl diméthicone, phényltriméthicone, diphénylsiloxy phényl triméthicone ; ainsi que leurs mélanges.

[0372] \* les huiles non volatiles hydrocarbonées apolaires notamment choisies parmi les composés linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique : i) l'huile de paraffine, ii) le squalane, l'isoeicosane, iii) les mélanges d'hydrocarbures linéaires, saturés, plus particulièrement en  $C_{15}-C_{28}$ , tels que les mélanges dont les noms INCI sont  $(C_{15}-C_{19})$ alkane,  $(C_{18}-C_{21})$ Alkane,  $(C_{21}-C_{28})$ alkane, iv) les polybutènes, hydrogénés ou non ; v) les polyisobutènes, hydrogénés ou non, de préférence hydrogénés, vi) les polydécènes, hydrogénés ou non, , vii) les copolymères décène/butène, les copolymères butène/isobutène et viii) leurs mélanges ;

[0373] \* les huiles hydrocarbonées non volatiles polaires pouvant être choisies parmi :

[0374] i) les alcools gras, saturés, insaturés, linéaires ou ramifiés, en  $C_{10}-C_{26}$ , de préférence les mono-alcools ; avantageusement, les alcools en  $C_{10}-C_{26}$  sont des alcools gras, de préférence ramifiés lorsqu'ils comprennent au moins 16 atomes de carbone ; de préférence, l'alcool gras comprend de 10 à 24 atomes de carbone, et plus préférentiellement de 12 à 22 atomes de carbone, comme notamment l'alcool laurique, isostéarylique, oléique, le 2-butyloctanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool 2-hexyldécylique, l'alcool isocétylique, l'octyldodécanol et leurs mélanges ;

[0375] ii) les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, en particulier dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variant de  $C_4$  à  $C_{36}$ , et notamment de  $C_{18}$  à  $C_{36}$ , ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou in-

saturées ; à titre d'exemples, on peut notamment citer les triglycérides héptanoïques ou octanoïques, les triglycérides d'acides caprylique/caprique ; les huiles végétales comme les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, de noyaux 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 courge, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat, d'arachide, de coco, d'argan, de passiflore, de kaya ; la fraction liquide du beurre de karité, et la fraction liquide du beurre de cacao ; ainsi que leurs mélanges ;

- [0376] iii) les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule R-C(O)-OR' dans laquelle R-C(O)-O- représente le reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, les esters hydrocarbonés aliphatiques d'alkylène glycol, en particulier l'éthylène glycol ou propylène glycol ; le nombre total d'atomes de carbone étant avantageusement d'au moins 10 ; notamment choisis parmi l'isoamyl laurate, l'octanoate de céstéaryle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate ou l'isostéarate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le stéarate d'octyle, l'heptanoate d'isostéaryle, les octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol, l'octanoate de cétyle, l'octanoate de tridécyle, le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le benzoate d'alkyle, le diheptanoate de polyéthylène glycol, le diéthyl 2-d'hexanoate de propylèneglycol et leurs mélanges, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque comme le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, le néopentanoate d'octyl-2-docécyle, les esters de l'acide isononanoïque comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, l'isononanoate d'octyle, l'érucate d'oléyle; l'isopropyl sarcosinate de lauroyle, le sébaçate de diisopropyle, isocétyl stéarate, isodécyl néopentanoate, l'isostéaryl béhénate, le myristyl myristate ;
- [0377] iv) les esters hydroxylés tels que le triisostéarate de polyglycérol-2 ;
- [0378] v) les esters aromatiques tels que le tridécyl trimellitate, le benzoate d'alcools en C<sub>12</sub> - C<sub>15</sub>, le 2-phényl éthyl ester de l'acide benzoïque, le butyl octyl salicylate ;
- [0379] vi) les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70 comme le tétrapélargonate de pentaérythrityle ;
- [0380] vii) les esters d'alcool gras ou d'acides gras ramifiés en C<sub>24</sub>-C<sub>28</sub> tels que le citrate de triisoarachidyle, le tétraisononanoate de pentaérythrityle, le triisostéarate de glycéryle, le tri décyl-2-tétradécanoate de glycéryle, le tétraisostéarate de pentaérythrityle, le tétraisostéarate de polyglycéryle-2 ou encore le tétradécyl-2 tétradécanoate de pentaérythrityle ;

- [0381] viii) les polyesters obtenus par condensation de dimère et/ou trimère d'acide gras insaturé et de diol tels que ceux de nom INCI dilinoleic acid / butanediol copolymer, dilinoleic acid / propanediol copolymer ; les polyesters obtenus par condensation de dimère d'acide gras et de dimer diol comme le dimer dilinoleyl dimer dilinoleate ;
- [0382] ix) les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone comme le dicaprylyl ether ;
- [0383] x) les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate ;
- [0384] xi) les copolymères de la vinylpyrrolidone tels que le copolymère vinylpyrrolidone/1-hexadecene ; et
- [0385] xii) leurs mélanges ;
- [0386] \* les huiles carbonates non volatiles peuvent être choisies parmi les carbonates de formule  $R_8-O-C(O)-O-R_9$ , avec  $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent une chaîne alkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$ , et préférentiellement de  $C_6$  à  $C_{10}$ , linéaire ou ramifiée ; les huiles carbonates peuvent être le dicaprylyl carbonate (ou dioctyle carbonate), le di(ethyl-2-hexyl) carbonate, le dipropylheptyle carbonate, le dibutyle carbonate ; le di-neopentyl carbonate ; dipentyl carbonate ; di neoheptyl carbonate ; di-heptyl carbonate ; di-isononyl carbonate ; ou di-nonyl carbonate ; et de préférence de dioctyle carbonate ;
- [0387] \* les huiles appelées huile éther non volatiles de formule  $R_1-O-R_2$  dans laquelle  $R_1$  et  $R_2$  désignent indépendamment un groupe alkyle en  $C_6-C_{24}$  linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en  $C_6-C_{18}$ , et de manière préférée un groupe alkyle en  $C_8-C_{12}$ . Il peut être préférable que  $R_1$  et  $R_2$  soient identiques. Comme groupe alkyle linéaire, on peut citer un groupe hexyle, un groupe heptyle, un groupe octyle, un groupe nonyle, un groupe décyle, un groupe undodyle, un groupe dodécyle, un groupe tridécyle, un groupe tétradécyle, un groupe pentadécyle, un groupe hexadécyle, un groupe heptadécyle, un groupe octadécyle, un groupe nonadécyle, un groupe éicosyle, un groupe béhényle, un groupe docosyle, un groupe tricosyle et un groupe tétracosyle. Comme groupe alkyle ramifié, on peut citer un groupe 1,1-diméthylpropyle, un groupe 3-méthylhexyle, un groupe 5-méthylhexyle, un groupe éthylhexyle, un groupe 2-éthylhexyle, un groupe 5-méthyl-octyle, un groupe 1-éthylhexyle, un groupe 1-butylpentyle, un groupe 2-butyl-octyle, un groupe isotridécyle, un groupe 2-pentyl-nonyle, un groupe 2-hexyl-décyle, un groupe isostéaryle, un groupe 2-heptyl-décyle, un groupe 2-octyl-décyle, un groupe 1,3-diméthylbutyle, un groupe 1- (1-méthyléthyle)-2-méthylpropyle, un groupe 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, un groupe 3,5,5-triméthylhexyle, un groupe 1- (2-méthylpropyl) -3-méthylbutyle, un groupe 3,7-diméthyl-octyle, et un groupe 2- (1,3,3-triméthylbutyl) - 5,7,7-triméthyl-octyle. Comme groupe alkyle cyclique, on peut citer un groupe cy-

- clohexyle, un groupe 3-méthylcyclohexyle et un groupe 3,3,5-triméthylcyclohexyle., le dilauryléther, le diisostéaryléther, le dioctyléther, le nonylphényléther, le dodécyl diméthylbutyléther, le cétyl diméthylbutyléther, le cetyl isobutyl ether et leurs mélanges ;
- [0388] plus préférentiellement c) la ou les huiles(s) non volatile(s) est(sont) choisie(s) parmi les polyisobutènes, hydrogénés ou non, de préférence hydrogénés tels que par exemple les composés non volatiles de la gamme Parléam® ; les mélanges de C<sub>15</sub>-C<sub>19</sub> Alkane, et parmi les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule R-C(O)-OR' dans laquelle R-C(O)-O représente un reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, tels que définis précédemment notamment l'isononanoate d'isononyle.
- [0389] Très préférentiellement le procédé de l'invention met en œuvre une ou plusieurs huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment les alcanes ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme les iso-alcanes telles que les C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub> Isoparaffin, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, seuls ou en mélanges, de préférence l'isododécane.
- [0390] Particulièrement la quantité en huile(s) dans au moins une des compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 mises en œuvre dans le procédé est comprise entre 1 et 99% en poids par rapport au poids total de la composition, plus particulièrement entre 10 % et 90% en poids, préférentiellement entre 25 % et 75%, mieux entre 30% et 70% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0391] Les compositions:
- [0392] Selon un mode de réalisation, le procédé de traitement des matières kératiniques met en œuvre de l'eau et la ou les compositions C1 à C5 mises en œuvre dans le procédé de l'invention comprennent de l'eau.
- [0393] Selon une variante avantageuse C1 est aqueuse ou hydroalcoolique,
- [0394] Selon une variante avantageuse C2 est aqueuse ou hydroalcoolique.
- [0395] Selon une variante avantageuse C3 est aqueuse ou hydroalcoolique.
- [0396] Selon une variante avantageuse C4 est aqueuse ou hydroalcoolique.
- [0397] Selon une variante avantageuse C5 est aqueuse ou hydroalcoolique.
- [0398] Selon un autre mode particulier de l'invention C1 est une composition anhydre. Selon une autre variante C2 est anhydre. Selon une autre variante C3 est anhydre. Selon encore une autre variante C4 est anhydre. Selon une autre variante C5 est anhydre. En particulier C1 et/ou C4 est(sont) anhydre(s). Particulièrement C4 est anhydre et comprend au moins une huile notamment volatile telle que l'isododécane.
- [0399] Les compositions C1 à C5 mises en œuvre dans le procédé de l'invention peuvent comprendre en outre un ou plusieurs solvants organiques.
- [0400] Par « *solvant organique* », on entend une substance organique capable de dissoudre

une autre substance sans la modifier chimiquement.

- [0401] A titre de solvant organique, on peut par exemple citer a) les alcanols en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; b) les polyols miscibles à l'eau à la température ambiante (25 °C) notamment choisis parmi les polyols ayant notamment de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence ayant de 2 à 6 atomes de carbone, tels que la glycérine, le propylène glycol, le 1,3-propanediol, le butylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, la diglycérine ; c) les éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le monométhyléther de propylène glycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylène glycol, ainsi que d) les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.
- [0402] Selon un mode de réalisation particulier la composition comprend en outre un ou plusieurs polyols, notamment choisis parmi les polyols ayant notamment de 2 à 10 atomes de carbones, de préférence ayant de 2 à 6 atomes de carbone, tels que la glycérine.
- [0403] Particulièrement les compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 (de préférence C2 ou C3) sont aqueuses ou hydroalcooliques (mélange éthanol/eau en particulier en rapport en volume compris entre 1/99 à 99/1, plus particulièrement entre 10/90 à 90/10, encore plus particulièrement entre 20/80 et 80/20, de préférence 40/60 à 60/40 tel que 50/50).
- [0404] Les compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 peuvent être sous forme anhydres, d'émulsion eau-dans huile ou d'émulsion huile-dans-eau.
- [0405] *Les adjuvants*
- [0406] Les compositions C1, C2, C3, C4 ou C5 mises en œuvre dans le procédé de l'invention peuvent comprendre en outre un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les parfums, les conservateurs, les charges, les agents anti radicaux libres, les polymères, les épaississants ou agents filmogènes, les tensioactifs, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, et les agents propulseurs.
- [0407] Un autre objet de l'invention est une composition C1, de préférence aqueuse ou hydroalcoolique, qui comprend i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) et iii) éventuellement au moins un actif tel que défini précédemment, de préférence au moins une matière colorante, tel qu'au moins un pigment tel que défini précédemment ; et éventuellement iv) un ou plusieurs corps gras tel(s) que défini(s) précédemment.
- [0408] Un autre objet de l'invention est une composition C2, de préférence aqueuse ou hydroalcoolique, qui comprend i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) tel que défini précédemment, ii) au moins un réticulant tel que défini précédemment et iii) éventuellement au moins un actif tel que défini précédemment ; et éventuellement iv) un ou plusieurs corps gras tel(s) que défini(s) précédemment.
- [0409] Un autre objet de l'invention est une composition C3, de préférence aqueuse ou hy-

droalcoolique, qui comprend i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) tel que défini précédemment, ii) au moins un réticulant tel que défini précédemment et iii) au moins un actif tel que défini précédemment ; et éventuellement iv) un ou plusieurs corps gras tel(s) que défini(s) précédemment.

[0410] Un autre objet de l'invention est l'utilisation cosmétique de la composition C1 C2 ou C3 qui comprend iii) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) tel(s) que défini(s) précédemment et éventuellement iv) un ou plusieurs corps gras tel(s) que défini(s) précédemment, notamment pour le traitement des matières kératiniques, en particulier pour le maquillage des matières kératiniques notamment la peau telles que des lèvres, des cils ou des sourcils.

### **Kit**

[0411] Selon encore un autre de ses aspects, la présente invention vise également un kit ou dispositif à plusieurs compartiments notamment cosmétique pour les matières kératiniques, en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau et/ou des lèvres, des cils, des sourcils comprenant :

[0412] - au moins un compartiment contenant au moins un ingrédient i) de formule (I) ou (Ia) tel que défini précédemment et éventuellement au moins iii) un actif cosmétique, en particulier comprenant la composition C1 telle que définie précédemment ;

[0413] - au moins un compartiment distinct de celui qui contient i) et contenant ii) au moins un agent réticulant tel que défini précédemment, et éventuellement iii) au moins un actif cosmétique, en particulier contenant la composition C4 ; et

[0414] - optionnellement, au moins un compartiment distinct de ceux qui contiennent i) et ii) et contenant iii) au moins un actif cosmétique, identique ou différent de celui/ceux éventuellement contenu(s) dans les compartiments comprenant i) et ii) et tel que défini précédemment, en particulier contenant la composition C5.

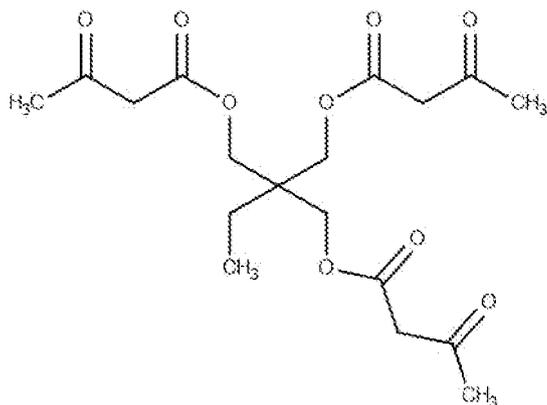
[0415] L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les quantités sont indiquées en pourcentage pondéral.

[0416] Exemples

[0417] Composé 1 : KLEX 7301 commercialisé par KING industrie

[0418] [Chem. 5] :

[0419]

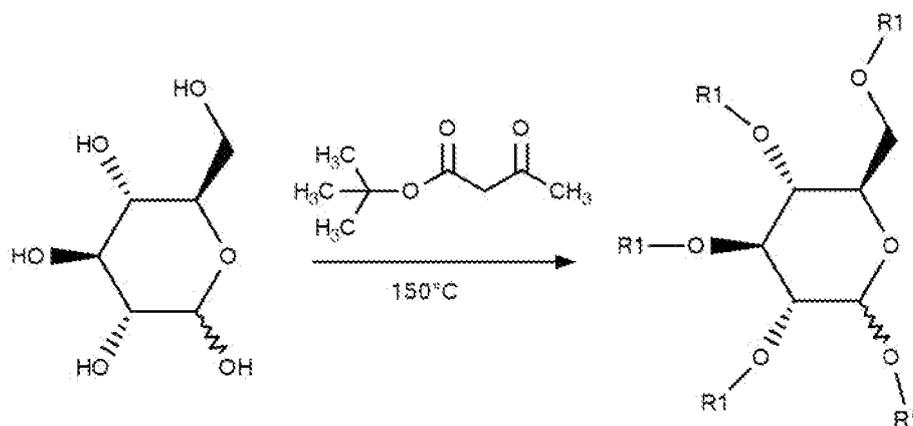


### Composé 2 Glucose à fonction acétoacétate(5eq)

[0420] Le composé 2 a été synthétisé selon le schéma suivant :

[0421] [Chem. 6] :

[0422]

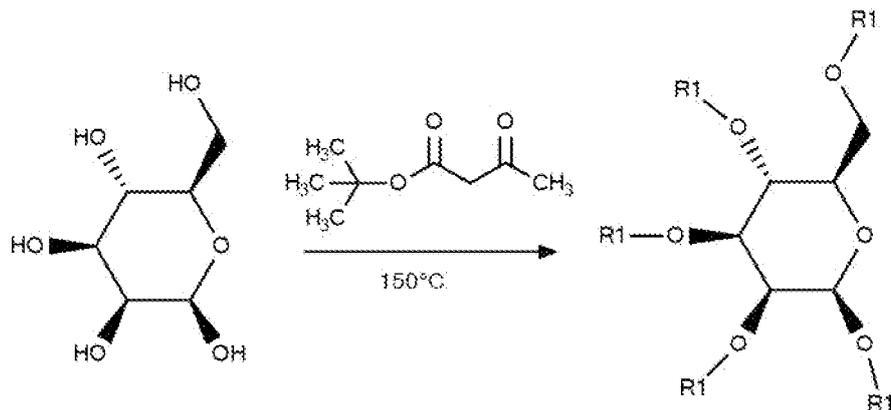


[0423] Schéma dans lequel R1 identique ou différent représente un atome d'hydrogène ou un groupe -méthylcarbonylméthylcarbonyle  $-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$ , étant entendu qu'au moins deux radicaux R1 représentent  $-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$ .

[0424] Dans un tricol 1 litre munit d'une agitation mécanique et d'une colonne à distillée, 100 g de D-glucose et 482,90 g de tertibutyl acétoacétate sont introduits. Le milieu réactionnel est chauffé à l'aide d'un bain d'huile (température du bain d'huile 140 °C-150 °C) durant 5 h. Après 5 h la RMN confirme le greffage de la fonction acétoacétate. Le milieu réactionnel est ensuite concentré au rotavapor 150 °C sous vide continu. On obtient un liquide très visqueux brun foncé correspondant après analyse au produit attendu.

### Composé 3 Mannose à fonction acétoacétate (5 eq)

[0425]

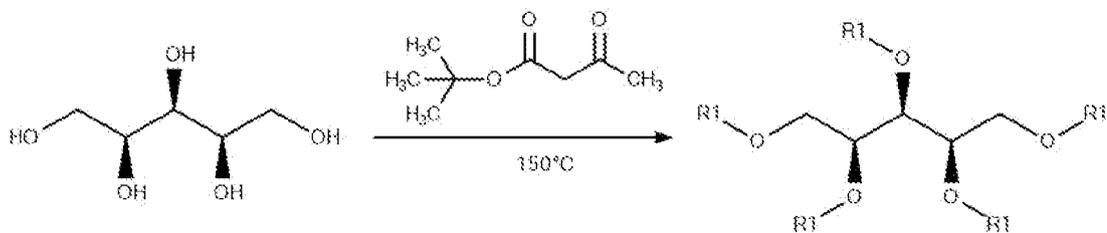


[0426] Schéma dans lequel R1 identique ou différent représente un atome d'hydrogène ou un groupe  $-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$ , étant entendu qu'au moins deux radicaux R1 représentent  $-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$ .

[0427] Dans un tricol 1 litre munit d'une agitation mécanique et d'une colonne à distillée, 100 g de D-mannose et 482,90 g de tertibutyl acétoacétate sont introduits. Le milieu réactionnel est chauffé à l'aide d'un bain d'huile (température du bain d'huile 140 °C-150 °C) durant 5 h. Après 5 h la RMN confirme le greffage de la fonction acétoacétate. Le milieu réactionnel est ensuite concentré au rotavapor 150 °C sous vide continu. On obtient un liquide visqueux jaune correspondant après analyse au produit attendu.

#### Composé 4 Xylitol à fonction acétoacétate (5eq)

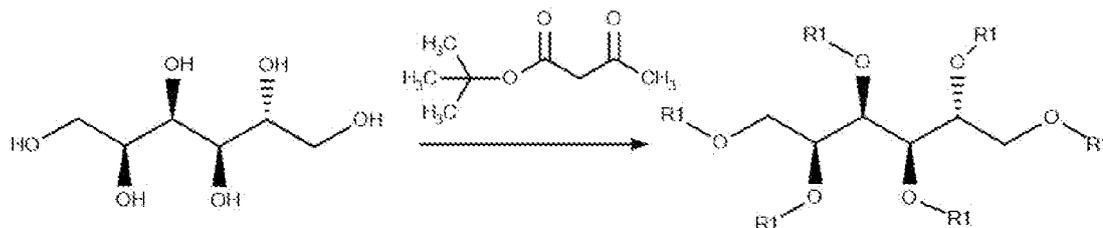
[0428]



[0429] Schéma dans lequel R1 identique ou différent représente un atome d'hydrogène ou un groupe  $-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$ , étant entendu qu'au moins deux radicaux R1 représentent  $-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$ .

[0430] Dans un tricol 500 ml munit d'une agitation mécanique et d'une colonne à distillée, 25 g de xylitol et 142,69 g de tertibutyl acétoacétate sont introduits. Le milieu réactionnel est chauffé à l'aide d'un bain d'huile (température du bain d'huile 140 °C-150 °C) durant 5 h. Après 5 h la RMN confirme le greffage de la fonction acétoacétate. Le milieu réactionnel est ensuite concentré au rotavapor 150 °C sous vide continu. On obtient un liquide très visqueux brun correspondant après analyse au produit attendu.

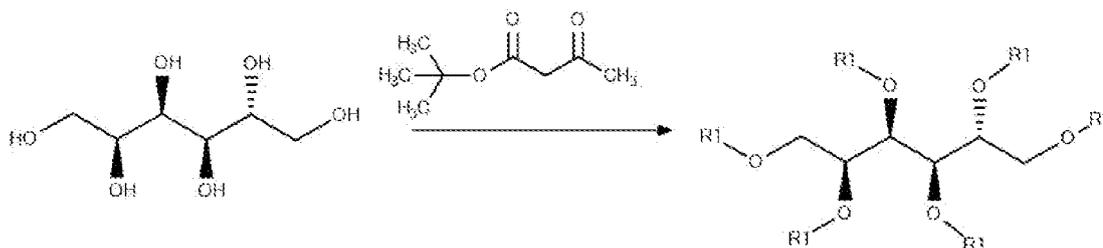
[0431] Composé n°5 Sorbitol à fonction acétoacétate (6eq)



[0432] Schéma dans lequel R1 identique ou différent représente un atome d'hydrogène ou un groupe  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ , étant entendu qu'au moins deux radicaux R1 représentent  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$ .

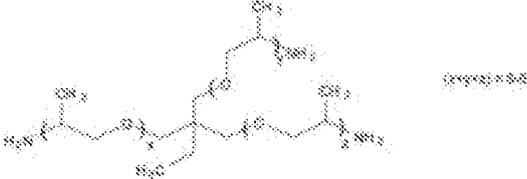
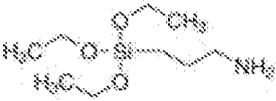
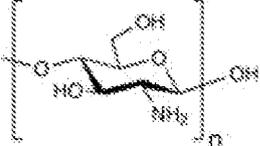
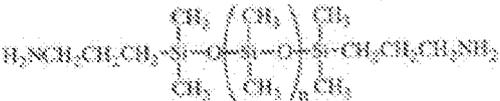
[0433] Dans un tricol 1litre munit d'une agitation mécanique et d'une colonne à distillée, 100 g de sorbitol et 573,20 g de tertibutyl acétoacétate sont introduits. Le milieu réactionnel est chauffé à l'aide d'un bain d'huile (température du bain d'huile 140°C-150 °C) durant 5 h. Après 5 h la RMN confirme le greffage de la fonction acétoacétate. Le milieu réactionnel est ensuite concentré au rotavapor 150 °C sous vide continu. On obtient un liquide visqueux jaune orangé correspondant après analyse au produit attendu.

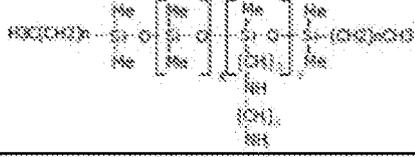
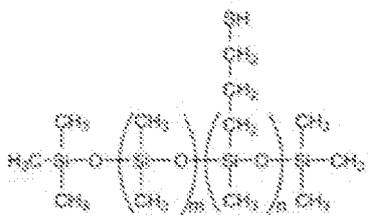
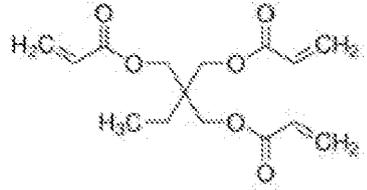
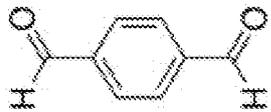
[0434] Composé n°6 Sorbitol à fonction acétoacétate (3eq)



[0435] Schéma dans lequel R1 identique ou différent représente un atome d'hydrogène ou un groupe  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ , étant entendu qu'au moins deux radicaux R1 représentent  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ .

[0436] Dans un tricol 1litre munit d'une agitation mécanique et d'une colonne à distillée, 100 g de sorbitol et 260,54 g de tertibutyl acétoacétate sont introduits. Le milieu réactionnel est chauffé à l'aide d'un bain d'huile (température du bain d'huile 140°C-150°C) durant 5 h. Après 5 h la RMN confirme le greffage de la fonction acétoacétate. Le milieu réactionnel est ensuite concentré au rotavapor 150 °C sous vide continu. On obtient un liquide visqueux jaune correspondant après analyse au produit

Réticulant 1 aminé	Réticulant 2 aminé
<p>Jeffamine T403 Polyetheramine (Mw=440g/mol) AHEW (81 g/eq)</p>	<p>(3-Aminopropyl) triethoxysilane <u>commercialisé</u> par Sigma-Aldrich (APTES) N° CAS : 919-30-2</p>
	
Réticulant 3 aminé	Réticulant 4 aminé
<p>4,7,10-Trioxa-1,1-tridecanediamine <u>commercialisé</u> par Sigma-Aldrich N°CAS 4246-51-9</p>	<p>VEGETABLE CHITOSAN ; POLY(D-GLUCOSAMINE) Référence commerciale: KIONUTRIME CSG</p>
	
Réticulant 5 aminé	Réticulant 6 aminé
<p>Poly(dimethylsiloxane) bis(3-aminopropyl) terminated (PDMS-dNH<sub>2</sub>) N° CAS: 106214-84-0 Mn = 50 000g/mol</p>	<p>Bis-cetearyl amodimethicone <u>commercialisé</u> par Momentive Performance Materials</p>
	

	
<i>Réticulant 7 thiole</i>	<i>Réticulant 8 polyacrylate</i>
[4-6% (MERCAPTOPROPYL)METHYLSILOXANE] - DIMETHYLSILOXANE COPOLYMER commercialisé par Gelest (N°CAS: 102783-03-9) Molecular weight : 6.000-8.000	Triméthylolpropane triacrylate commercialisé par Sigma-Aldrich Numéro CAS: 15625-89-5
	
	<i>Réticulant 9 dicarboxylé</i>
	Terephthalaldehyde commercialisé par Sigma-Aldrich N° CAS :623-27-8
	

### Mise en œuvre de l'invention

[0437] *Mise en œuvre en 1 geste :*

[0438] Les composés de formule (I) 1 à 6 à fonctions acétoacétates et les agents réticulants 1 à 10 sont mélangés ensemble avant application sur de la peau synthétique Bioskin de chez Maprecos (Bioskin plate #10) (Support équivalent de peau en élastomère). Le système reste fluide suffisamment longtemps pour permettre une application sur le substrat. Après application sur un échantillon de peau synthétique Bioskin et évaporation des solvants volatils, on obtient des dépôts non-transferts, non collants et résistants aux huiles alimentaires, au sébum et à l'eau pour une application sur ladite peau synthétique.

[0439] *Mise en œuvre en 2 gestes : application de base coat A puis top coat A ou application de base coat B puis top coat B*

[0440] *La composition, de type « base coat », contenant un composé à fonctions acétoacétates est réalisée à l'aide d'un Speed Mixer (2 minutes à 3500 tours par minute). Ce « base coat » est appliqué sur un support vitro de type Bioskin (support simulant une peau en élastomère) à l'aide d'un tire film (épaisseur humide 100 µm). Le dépôt est laissé à sécher pendant 24 heures.*

- [0441] *Une composition, de type « top coat », contenant un composé réticulant est ensuite appliquée. Après 24 heures de séchage, les dépôts obtenus sont évalués*
- [0442] Base coat A : dépôt d'un composé 1 à 6 à fonctions acétoacétate seul ou dilué dans des solvants volatils comme l'éthanol, l'eau, l'isododécane ou un mélange l'isododécane/Ethanol ou Ethanol/eau. Optionnellement un réticulant peut-être introduit dans cette phase pour faire une pré-réticulation.
- [0443] OU
- [0444] Base Coat B : dépôt d'un agent réticulant 1 à 10.
- [0445] Top coat A: dépôt avec un agent réticulant 1 à 10.
- [0446] OU
- [0447] Top coat B : dépôt d'un composé 1 à 6 à fonctions acétoacétate seul ou diluée dans des solvants volatils comme l'éthanol, l'eau, l'isododécane ou un mélange l'isododécane/Ethanol ou Ethanol/eau.
- [0448] Les compositions base coat comprenant le ou les composés 1 à 6 à fonctions acétoacétate (base coat A) ou le ou les agents réticulants 1 à 10 (base coat B) ont été appliqués sur un support *in vitro* de type Bioskin à l'aide d'un tire film (Epaisseur humide 100µm). Le dépôt est laissé sécher pendant 24h.
- [0449] Le nouveau matériau généré permet d'obtenir après évaporation des solvants volatils des dépôts non-transferts, non collants et résistants aux huiles alimentaires, au sébum et à l'eau pour une application peau.
- [0450] *Résistance au scotch*
- [0451] Un morceau de scotch (Scotch® Magic™ 810 de chez 3M ; l = 19 mm L = 5 cm) est appliqué sur le dépôt. Un poids d'environ 1070 g est appliqué sur le morceau de scotch pendant 30 secondes. Le morceau de scotch est ensuite retiré et appliqué sur une lame porte objet afin de bien observer le résultat. L'adhérence du film sur le support est ainsi évaluée.
- [0452] *Résistance à l'huile d'olive/Eau/Sébum*
- [0453] 0,5 mL d'huile d'olive ou d'eau est appliquée sur le film de formulation. Après 5 minutes, l'huile d'olive, eau et sébum est retirée grâce à 15 passages avec un coton. On regarde ainsi la détérioration du film suite à une mise en contact avec la goutte d'agresseurs.
- [0454] *Test de fragmentation des formulations sur Bioskin*
- [0455] Comme pour les tests de résistance à l'huile d'olive et au scotch, des films sont appliqués sur un échantillon de Bioskin. Après une journée de séchage, la plaque de bioskin est étirée à 10 reprises à la force des mains.
- [0456] Ensuite le résultat peut être observé sur le film de formulation (fragmentation ou non).
- [0457] Pour chaque association, les évaluations ont été conduites pour la base coat seul

après séchage et sur le système [Base coat] + [Top coat] après séchage.

[0458] L'évaluation est faite de la façon suivante :

[0459] +++ : Propriété cosmétique évaluée très performante

[0460] ++ : Propriété cosmétique évaluée moyennement performante

[0461] + : Propriété cosmétique évaluée peu performante

[0462] 0 : Propriété cosmétique évaluée non performante

[0463] Résistance à l'huile d'olive, sébum et à l'eau

[0464] 0,5 mL d'huile d'olive ou d'eau est appliqué sur le dépôt. Après 5 minutes, l'huile d'olive ou l'eau est retirée grâce à 15 passages avec un coton. La détérioration du dépôt résultant de sa mise en contact avec l'huile d'olive ou l'eau est ainsi observée.

[0465] La résistance est évaluée selon l'échelle suivante :

+++ : aucune agression du dépôt qui est comme à l'origine ;

++ : un peu de transfert mais le dépôt est comme à l'origine ;

+ : le dépôt est un peu altéré et il est constaté un peu de transfert ;

0 : le dépôt est complètement dégradé et on constate beaucoup de transfert sur le coton.

[0466] *Exemple 1 : Composé 1 à fonctions ACAC avec le réticulant 1 aminé dans l'éthanol – 1 geste*

[0467] [Tableau 1] :

Ingrédients	Composition A° (% m.a.*)	Composition A (% m.a.*)
Composé 1 à fonction ACAC	10	10
Réticulant 1 aminé	-	10
Pigment : oxyde de fer	3	3
Ethanol	87	77

\* *matière active*

[0468] *Résultat après application en 1 geste :*

[0469] [Tableau 2] :

Propriétés	Fragmentation	Résistance Huile d'olive	Résistance Eau	Résistance Sébum
Comp. A	0	0	0	0
Comp. A'	+++	+++	+++	+++

[0470] Il apparaît que l'application de la composition A selon le procédé de l'invention permet d'améliorer significativement la rémanence *vis-à-vis* de l'huile d'olive, du

sébum et de l'eau. En outre le test de fragmentation est significativement meilleur que celui obtenu avec la composition de référence A°.

[0471] *Exemple 2 : Molécule 1 réticulée avec composé aminé 1 dans isododécane/éthanol – 1 geste*

[0472] [Tableau 3] :

Ingrédients	Composition B (% m.a.*)
Composé 1 à fonction ACAC	20
Réticulant 1 aminé	20
Pigment : oxyde de fer	3
Isododécane	15
Ethanol	42

\* *matière active*

[0473] *Résultat après application en 1 geste :*

[0474] [Tableau 4] :

Propriétés	Fragmentation	Résistance Huile d'olive	Résistance Eau	Résistance Sébum
Comp. B	+++	+++	+++	+++

[0475] Il apparaît que l'application de la composition B selon le procédé de l'invention permet d'obtenir des performances cosmétiques très performantes.

[0476] *Exemple 3 : Composé 1 avec le réticulant 2 aminé dans solvant hydroalcoolique – 1 geste*

[0477] [Tableau 5] :

Ingrédients	Composition C (% ma)
Composé 1 à fonction ACAC	20
Réticulant 2 aminé APTES	20
Pigment : oxyde de fer	3
Eau (pH = 1)	6
Ethanol	51

*Résultat après application en 1 geste :*

[0478] [Tableau 6] :

Propriétés	Résistance Huile d'olive	Résistance Eau	Résistance Sébum
------------	-----------------------------	----------------	------------------

Comp. C	+++	+++	+++
---------	-----	-----	-----

[0479] Il apparaît que l'application de la composition C selon le procédé de l'invention permet d'obtenir une rémanence à l'eau, l'huile d'olive et au sébum très performantes.

[0480] *Exemple 4 : Composé 6 à fonction ACAC avec le réticulant 8 Polyacrylate + catalyseur – 1 geste*

[0481] [Tableau 7] :

Ingrédients	Composition D° (% m.a.*)	Composition D (% m.a.*)
Composé 6 à fonction ACAC	25	25
Réticulant 8 polyacrylate	-	17
Pigment : oxyde de fer jaune	5	5
1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-ene	-	0,5
eau/éthanol 50/50 v/v	70	52,5

\* matière active,

[0482] *Résultat après application en 1 geste :*

[0483] [Tableau 8] :

Propriétés	Test du scotch	Fragmentation	Résistance Huile d'olive	Résistance Eau
Comp. D°	0	0	0	0
Comp. D	+++	+++	+++	+++

[0484] Il apparaît que l'application de la composition D selon le procédé de l'invention permet d'améliorer significativement la rémanence *vis-à-vis* de l'huile d'olive, et de l'eau. En outre les tests du scotch et de fragmentation sont significativement meilleurs que ceux obtenus avec la composition de référence D°.

[0485] *Exemple 5 : Composé 6 avec le réticulant 9 dicarboxylé + catalyseur – 1 geste*

[0486] [Tableau 9] :

Ingrédients	Composition E° (% m.a.*)	Composition E (% m.a.*)
Composé 6 à fonction ACAC	25	25
Réticulant 9 dicarboxylé	-	11,6
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene	-	0,5

Pigment : oxyde de fer jaune	5	5
Eau/éthanol 50/50 v/v	70	57,9

\* *matière active,*

[0487] *Résultat après application en 1 geste :*

[0488] [Tableau 10] :

Propriétés	Test du scotch	Fragmentation	Résistance Huile d'olive	Résistance Eau
Comp. E°	0	0	0	0
Comp. E	+++	+++	+++	+++

[0489] Il apparaît que l'application de la composition E selon le procédé de l'invention permet d'obtenir une rémanence à l'huile d'olive très performante, et les tests du scotch et de fragmentation sont également très performants.

[0490] *Exemple 6: Composé 3 à fonction ACAC avec le réticulant 3 aminé puis avec le réticulant 6 aminé – 2 gestes*

[0491] [Tableau 11] :

Ingrédients	Composition F° (% g m.a.*)	Composition F (% g m.a.*)
Composé 3 à fonction ACAC	25	25
D&C Red 7	5	5
Réticulant 3 aminé	-	5
Solvant : Eau/éthanol	70	65

\* *matière active*

[0492] [Tableau 12] :

Ingrédients	Composition G (% m.a.*)
2 <sup>ème</sup> GESTE	
Réticulant 6 aminé	5
Isododécane	95

\* *matière active*

[0493] *Résultat après application en 1 ou 2 gestes :*

Propriétés	Test du scotch	Fragmentation	Résistance sébum

Composition F puis G (2 gestes)	+++	++	++
Composition F° (1 geste)	0	+	0

Il apparait que l'application de la composition F puis G en 2 gestes selon le procédé de l'invention permet d'obtenir une rémanence à l'huile d'olive, et au sébum très performante. Il en est de même pour les tests du scotch et de fragmentation qui sont performants.

[0494] *Exemple 7: Composé 3 à fonction ACAC avec le réticulant 3 aminé puis le réticulant aminé 4 – 2 gestes*

[0495] [Tableau 13] :

Ingrédients	Composition F (% g m.a.*)
1 <sup>er</sup> GESTE	
Composé 3 à fonction ACAC	25
D&C Red 7	5
Réticulant 3 aminé	5
Solvant : Eau/éthanol	65

[0496] [Tableau 14] :

[0497] [Tableau 15] :

Ingrédients	Composition H (% m.a.*)
2 <sup>ème</sup> GESTE	
Réticulant 4 aminé	5
Eau	95

\* *matière active*

[0498] *Résultat après application en 2 gestes :*

[0499] [Tableau 16] :

Propriétés	Fragmentation	Résistance Huile d'olive	Résistance sébum
Composition F puis H	++	+++	++

Il apparait que l'application de la composition F puis H en 2 gestes selon le procédé de l'invention permet d'obtenir une rémanence à l'huile d'olive, et au sébum performante. Il en est de même pour le test de fragmentation.

[0500] *Exemple 8: Composé 3 à fonction ACAC avec le réticulant 3 aminé puis le réticulant 7 thiolé – 2 gestes*

[0501] Le procédé a été réalisé comme lors de l'exemple 7 avec un premier geste effectué

avec la composition F à ceci près que le deuxième geste a été effectué avec la composition I à la place de la composition H.

[0502] [Tableau 17] :

Ingrédients	Composition I (% m.a.*)
2 <sup>ème</sup> GESTE	
Réticulant 7 thiolé	5
Isododécane	95

\* *matière active*

[0503] *Résultat après application en 2 gestes :*

[0504] [Tableau 18] :

Propriétés	Test du scotch	Fragmentation	Résistance Huile d'olive	Résistance sébum	Résistance eau
Composition F puis I	+++	++	+++	+++	+++

*Exemple 9: Composé 1 à fonctions ACAC avec réticulant 3 aminé puis puis réticulant 3 aminé – 2 gestes*

[0505] [Tableau 19] :

Ingrédients	Composition J° (% g m.a.*)
Composé 1 à fonction ACAC	25
D&C Red 7	5
Solvant : Eau/éthanol	70

[0506] [Tableau 20] :

Ingrédients	Composition J (% g m.a.*)
1 <sup>er</sup> GESTE	
Composé 1 à fonction ACAC	25
D&C Red 7	5
Réticulant 3 aminé	12
Eau/éthanol	63

[0507] [Tableau 21] :

Ingrédients	Composition K (% m.a.*)
-------------	-------------------------

2 <sup>ème</sup> GESTE	
Réticulant 3 aminé	5
Eau	95

\* *matière active*

[0508] *Résultat après application en 1 geste et 2 gestes :*

[0509] [Tableau 22] :

Propriétés	Test du scotch	Fragmentation	Résistance huile d'olive	Résistance sébum	Résistance eau
Compositions J puis K (2 gestes)	+++	+++	++	+++	++
Composition J°	0	0	0	0	0

Il apparaît que l'application de la composition J puis K en 2 gestes selon le procédé de l'invention permet d'obtenir une rémanence à l'huile d'olive, au sébum et à l'eau significativement plus performante que le procédé en un geste mettant en œuvre la composition J°. Il en est de même pour les tests de fragmentation et du scotch.

### **Rémanence de la brillance**

[0510] *Test de rémanence de la brillance*

[0511] Les compositions comprenant d'un composé à fonctions acétoacétate, un réticulant et un solvant sont appliquées à l'aide d'un applicateur épaisseur 100 µm humide sur une plaque lénéta. A l'aide d'un brillancemètre on mesure la brillance à 20 ° (angle d'incidence) de la carte puis la brillance du dépôt 2 h après application, 24 h après application, ensuite sur le dépôt 0,5 ml d'eau sont déposés durant 5 minutes ensuite on frotte à l'aide d'un coton (15 passages) on mesure la brillance sur la zone agressée.

[0512] *Exemple 10 : Composé 1 à fonctions ACAC avec un réticulant aminé 3*

[0513] [Tableau 23] :

Composition L	% m.a.
Composé 1 à fonctions ACAC	20
Réticulant 3 aminé	17
Ethanol	63

\* *m.a. matière active*

[0514] [Tableau 24] :

Composition L	Brillance carte lénéta (UB)	Brillance après 2H (UB)	Brillance après 24H (UB)	Brillance après frottement (UB)
Résultat	45,2	65,3	64,4	62,2
Vs. Echelle de brillance	Faiblement brillant	Brillant	Brillant	Brillant

(UB) = Unité de brillance

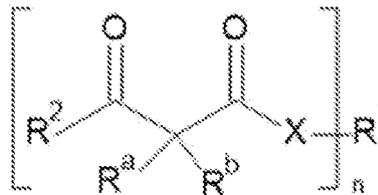
[0515] On constate une rémanence de la brillance du film après agression avec l'eau, ou après frottement est performant.

## Revendications

[Revendication 1]

Procédé de traitement des matières kératiniques, en une ou plusieurs étapes par application sur lesdites matières de :

i) un ou plusieurs composés de formule (I) ainsi que ses isomères optiques, isomères géométriques, ses sels, et ses solvates tels que les hydrates :



Formule (I) dans laquelle :

- R<sup>1</sup> représente un radical polyvalent hydrocarboné en C<sub>2</sub> à C<sub>14</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, conjugué ou non, acyclique ou cyclique, aromatique ou non,

R<sup>1</sup> étant en outre :

a) éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy OH, amine -N(R)<sub>2</sub>, avec R représentant un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyl, ou carboxy -C(O)-OH, un groupe vinylique, et/ou

b) éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, carbonyle -C(O)-, amine -N(R'), ou leurs associations, dans lequel R' représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone éventuellement substitué par au moins un groupe hydroxyle (OH), ou éventuellement substitué par -X-C(O)-C(R<sub>a</sub>)(R<sub>b</sub>)-C(O)-R<sup>2</sup> ;

- R<sup>2</sup> représente un radical monovalent hydrocarboné en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, de préférence un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ou *tert*-butyle plus préférentiellement méthyle ;
- R<sup>a</sup>, et R<sup>b</sup>, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle, de préférence hydrogène ;
- X est un hétéroatome ou groupe choisi parmi O, S, N(R') ou , -S-CH<sub>2</sub>-C(O)-O-, -O-C(O)-CH<sub>2</sub>-S-, -O-C(O)-N(R')-, -N(R')-C(O)-O-, -N(R')-C(O)-N(R')-;

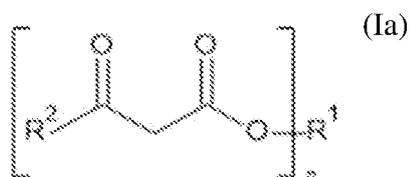
- n désigne un nombre entier allant de 2 à 10, particulièrement de 3 à 8; et

ii) au moins un agent réticulant ; et

iii) éventuellement au moins un actif cosmétique.

[Revendication 2]

Procédé selon la revendication précédente dans lequel le ou les composés de formule (I) est(sont) choisi(s) parmi ceux de formule (Ia) ainsi que leurs isomères optiques, isomères géométriques, leurs sels, et leurs solvates tels que les hydrates :



Formule (Ia) dans laquelle :

- R<sup>1</sup> est tel que défini dans la revendication 1, particulièrement représente un radical polyvalent hydrocarboné en C<sub>2</sub> à C<sub>14</sub>, de particulièrement en en C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, conjugué ou non, acyclique ou cyclique, aromatique ou non, R<sup>1</sup> étant en outre :

a) éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy OH, et/ou

b) éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, -N(R'), de préférence interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène dans lequel R' est tel que défini dans la revendication 1 ;

- R<sup>2</sup> est tel que défini dans la revendication 1, de préférence R<sup>2</sup> représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ou t-Butyle de préférence méthyle; et
- n étant tel que défini dans la revendication 1, de préférence n désigne un nombre entier allant de 2 à 8.

[Revendication 3]

Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les composés de formule (I) ou (Ia) est(sont) tel(s) que : R<sup>1</sup> représente radical polyvalent hydrocarboné en C<sub>6</sub> à C<sub>8</sub>, linéaire ou

ramifié, insaturé monocyclique ou bicyclique, de préférence monocyclique, et aromatique tel que phényle, ou

R<sup>1</sup> représente radical polyvalent hydrocarboné en C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>, saturé monocyclique ou bicyclique, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes un ou plusieurs hétéroatomes ou groupes choisis parmi O, S, -N(R'), dans lequel R' représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène ; de préférence R<sup>1</sup> représente un motif mono-saccharide ou polysaccharide, notamment disaccharide sur lesquels n groupes hydroxy ont été substitués par n groupes -O-C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-R<sup>2</sup> avec R<sup>2</sup> et n tels que définis dans une quelconque revendication précédente, ou

R<sup>1</sup> représente un radical polyvalent hydrocarboné acyclique en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub>, de préférence en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé de préférence saturé ;

de préférence R<sup>1</sup> représente un motif mono-saccharide ou polysaccharide, notamment disaccharide sur lesquels n groupes hydroxy ont été substitués par n groupes -O-C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-R<sup>2</sup> avec R<sup>2</sup> tels que définis précédemment et n tel que défini précédemment.

[Revendication 4]

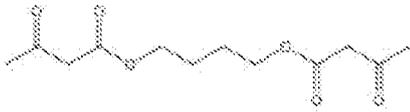
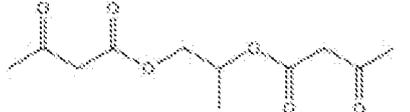
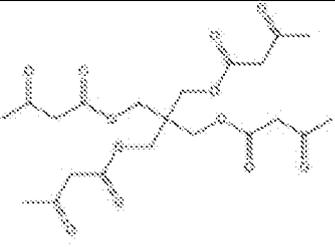
Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les composés de formule (I) ou (Ia) est(sont) tel(s) que : n désigne un nombre entier allant de 2 à 8, plus particulièrement n désigne un nombre entier allant de 3 à 6, plus particulièrement de 3 à 5.

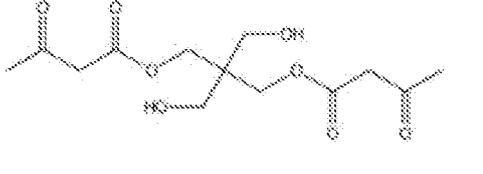
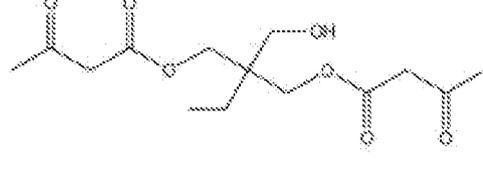
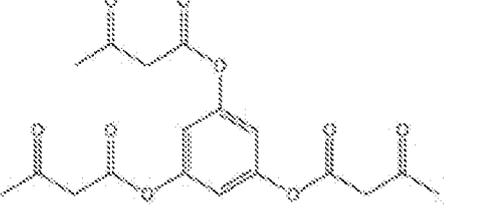
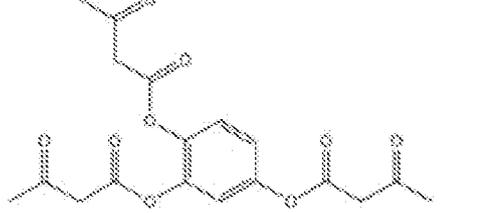
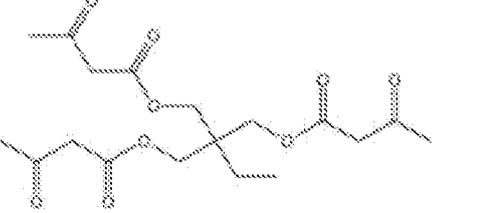
[Revendication 5]

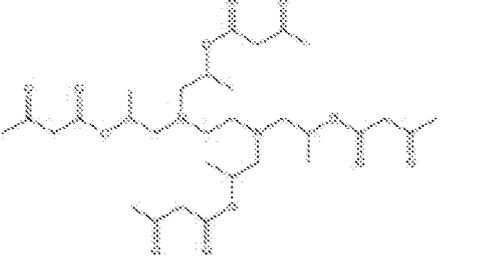
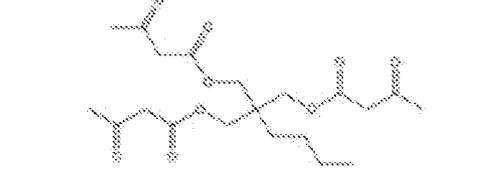
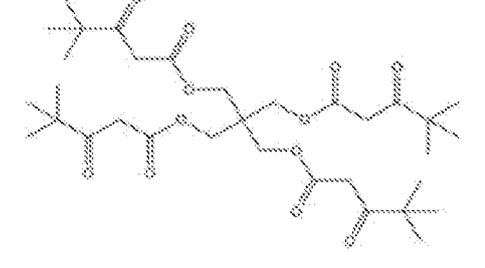
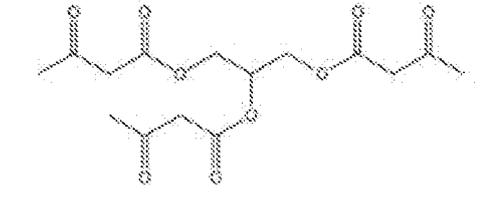
Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les composés de formule (I) ou (Ia) est(sont) choisi(s) parmi :

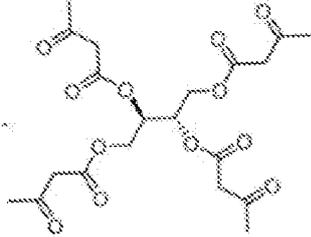
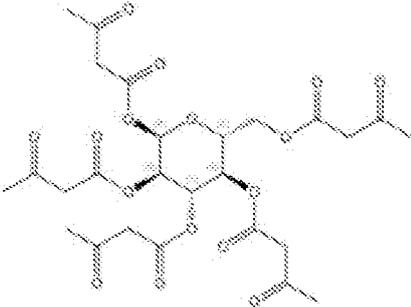
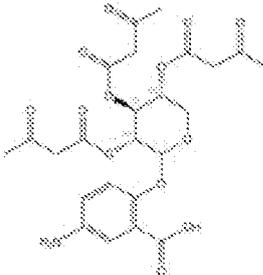
(composé) N° CAS	Nom chimique	Structure chimique
(1) 700865-73-2	3-oxo-1,1'-(1,7-heptanediyloxy) ester d'acide butanoïque	
(2) 632336-20-0	3-oxo-1,1'-(1,8-octanediyloxy) ester d'acide butanoïque	
(3) 501426-98-8	3-oxo-1,1'-(1,10-décanediyloxy) ester d'acide butanoïque	

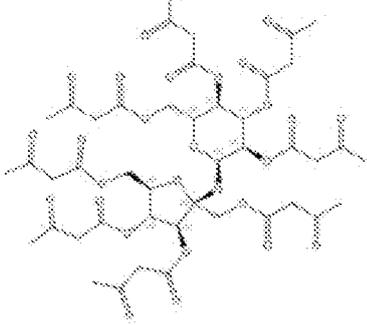
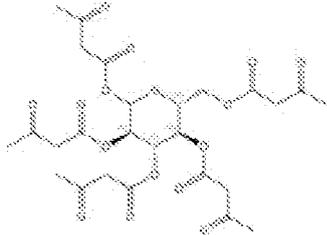
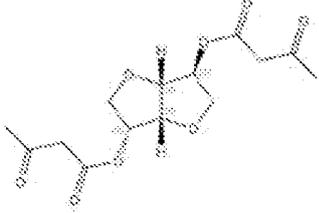
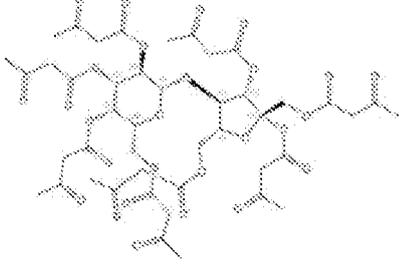
(composé) N° CAS	Nom chimique	Structure chimique
(4) 174498-06-7	3-oxo-1,1'-(1,3-propanediyl) d'acide butanoïque	
(5) 160187-52-0	3-oxo-1,2-diméthyl-1,2-éthanediyl ester d'acide butanoïque	
(6) 145020-19-5	3-oxo-2-butyl-2-éthyl-1,3-propanediyl ester d'acide butanoïque	
(7) 87530-36-7	3-oxo-1,1,2,2-tétraméthyl-1,2-éthanediyl ester d'acide butanoïque	
(8) 58213-75-5	3-oxo-1,1'-(1-méthyl-1,3-propanediyl) ester d'acide butanoïque	
(9) 58213-74-4	3-oxo-1,1'-(2,2-diméthyl-1-(1-méthyléthyl)-1,3-propanediyl) ester d'acide butanoïque	
(10) 39564-28-8	3-oxo-1,1'-(1,5-pentanediy) ester d'acide butanoïque	

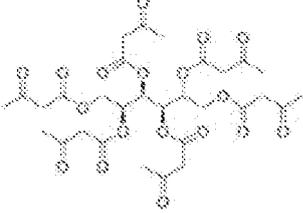
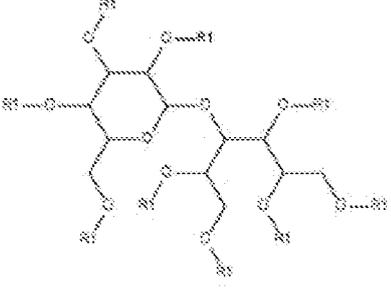
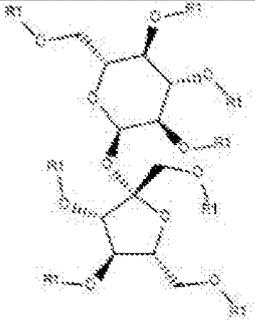
(composé) N° CAS	Nom chimique	Structure chimique
(11) 14276-67-6	3-oxo-1,1'-(2,2-diméthyl-1,3-propanediyl) ester d'acide butanoïque	
(12) 13018-41-2	3-oxo-1,4-butanediyl ester d'acide butanoïque	
(13) 6079-90-9	3-oxo-1-méthyl-1,2-éthanediyl ester d'acide butanoïque	
(14) 5459-04-1	3-oxo-1,2-éthanediyl ester d'acide butanoïque	
(15) 2380-18-3	3-oxo-1,1'-(1,6-hexanediyl) ester d'acide butanoïque 3-oxo-1,6-hexanediyl ester d'acide butanoïque (9Cl)	
(16) 32818-60-3	bis(3-oxobutanoate) de 1,1'-(2,2-Bis[(1,3-dioxobutoxy)méthyl]-1,3-propanediyl)	

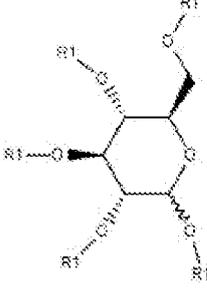
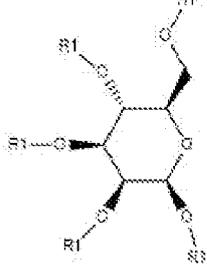
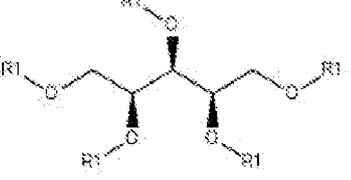
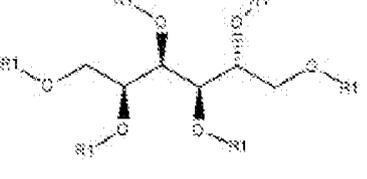
(composé) N° CAS	Nom chimique	Structure chimique
(17) 51980-20-2	bis(3-oxobutanoate) de 1,1'-[2,2- Bis(hydroxyméthyl)- 1,3-propanediyl]	
(18)		
(19) 130973-05-6	3-oxo-1,3,5- benzénetriyl ester d'acide butanoïque	
(20) 139264-86-1	3-oxo-1,2,4- benzénetriyl ester d'acide butanoïque	
(21) 22208-25-9	Triacétoacétate de triméthylolpropane KFLEX 7301	

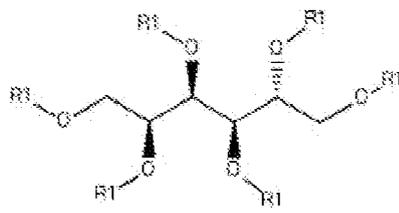
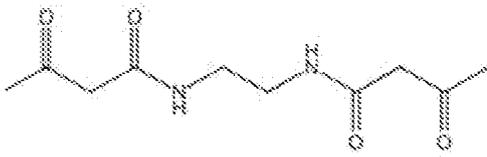
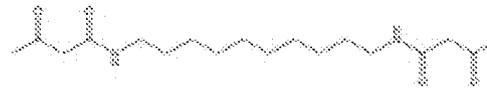
(composé) N° CAS	Nom chimique	Structure chimique
(22) 2360524-48-5	-	
(23) 66229-33-2	3-oxo-2-butyl-2-[(1,3-dioxobutoxy)méthyl]-1,3-propanediyl ester d'acide butanoïque	
(24) 1579231-50-7	4,4-diméthyl-3-oxo-, 1,1'-[2,2-bis[(4,4-diméthyl-1,3-dioxopentyl]oxy)méthyl]-1,3-propanediyl ester d'acide pentanoïque.	
(25) 6079-98-7	tris(3-oxobutanoate) de 1,1',1''-(1,2,3-propanetriyl)	

(composé) N° CAS	Nom chimique	Structure chimique
(26)	tetra-acétoacétate de meso-erythritol	 <p>The structure shows a central meso-erythritol molecule with four acetoacetyl groups attached to its hydroxyl groups. Each acetoacetyl group consists of an acetyl group (CH<sub>3</sub>-C(=O)-) linked to an acetate group (-O-C(=O)-CH<sub>3</sub>).</p>
(27) 169533-29-3	α-D-Glucopyranose, 1,2,3,4,6-pentakis(3-oxobutanoate)	 <p>The structure shows an α-D-glucopyranose molecule with five 3-oxobutanoate groups attached to its hydroxyl groups at positions 1, 2, 3, 4, and 6. Each 3-oxobutanoate group consists of a 3-oxobutanoic acid moiety (CH<sub>3</sub>-C(=O)-CH<sub>2</sub>-C(=O)-) linked to the sugar ring via an ester bond.</p>
(28) 2254710-55-7	5-amino-2-[[2,3,4-tris-O-(1,3-dioxobutyl)-D-xylopyranosyl]oxy]-D-acide benzoïque	 <p>The structure shows a 5-amino-2-[[2,3,4-tris-O-(1,3-dioxobutyl)-D-xylopyranosyl]oxy]-D-acide benzoïque molecule. It features a central D-xylopyranose ring with three 1,3-dioxobutyl groups attached to its hydroxyl groups at positions 2, 3, and 4. The xylose ring is linked to a benzoic acid moiety at position 5 via an ester bond.</p>

(composé) N° CAS	Nom chimique	Structure chimique
(29) 1236300-10-9	2,3,4,6-tetrakis(3-oxobutanoate) de $\alpha$ -D-Glucopyranoside, 1,3,4,6-tetrakis-O-(1,3-dioxobutyl)- $\beta$ -D-fructofuranosyl.	
(30) 96481-26-4	D-Glucopyranose, pentakis(3-oxobutanoate)	
(31) 944473-12-5	D-Glucitol, 1,4,3,6-dianhydro-, 2,5-bis(3-oxobutanoate)	
(32) 2254710-49-9	-	

(composé) N° CAS	Nom chimique	Structure chimique
(33)	hexa-acetoacetate de sorbitol	 <p>The structure shows a central sorbitol molecule with six hydroxyl groups, each esterified with an acetyl group (CH<sub>3</sub>CO-).</p>
(35)	D-Glucitol, 4-O-β-D-galactopyranosyl-, polyacetoacetate	 <p>The structure shows a D-glucitol molecule with a galactopyranosyl group attached to the 4th carbon and multiple acetoacetate groups attached to the other carbons.</p>
(38)	Sucrose, polyacetoacetate	 <p>The structure shows a sucrose molecule with multiple acetoacetate groups attached to various carbons on both the glucose and fructose rings.</p>

(composé) N° CAS	Nom chimique	Structure chimique
(40)	Glucose polyacétoacétate	 <p>The structure shows a six-membered pyranose ring with an oxygen atom at the top-right vertex. The substituents are: C1 (top-right) has an OR1 group pointing up; C2 (right) has an OR1 group pointing down; C3 (bottom-right) has an OR1 group pointing down; C4 (bottom-left) has an OR1 group pointing up; C5 (left) has an OR1 group pointing up; C6 (top-left) has an OR1 group pointing up.</p>
(41)	Mannose polyacétoacétate	 <p>The structure shows a six-membered pyranose ring with an oxygen atom at the top-right vertex. The substituents are: C1 (top-right) has an OR1 group pointing up; C2 (right) has an OR1 group pointing up; C3 (bottom-right) has an OR1 group pointing down; C4 (bottom-left) has an OR1 group pointing up; C5 (left) has an OR1 group pointing up; C6 (top-left) has an OR1 group pointing up.</p>
(42)	Xylitol polyacétoacétate	 <p>The structure shows a five-carbon chain with hydroxyl groups on C2, C3, and C4. The substituents are: C1 (left) has an OR1 group pointing up; C2 has an OR1 group pointing down; C3 has an OR1 group pointing up; C4 has an OR1 group pointing down; C5 (right) has an OR1 group pointing up.</p>
(43)	Sorbitol polyacétoacétate	 <p>The structure shows a six-carbon chain with hydroxyl groups on C2, C3, C4, and C5. The substituents are: C1 (left) has an OR1 group pointing up; C2 has an OR1 group pointing down; C3 has an OR1 group pointing up; C4 has an OR1 group pointing down; C5 has an OR1 group pointing up; C6 (right) has an OR1 group pointing up.</p> <p>R1 = H ou -C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub> étant entendu qu'au moins deux des radicaux R1 représentent -C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub>, de préférence les 6 radicaux R1 sont identiques et représentent -C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub></p>

(composé) N° CAS	Nom chimique	Structure chimique
(44)		 <p>R1 = H ou -C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub> étant entendu qu'au moins deux des radicaux R1 représentent -C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub>, de préférence les 6 radicaux R1 sont identiques et représentent -C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub></p>
(45)	1471-94-9	
(46)	2552-36-5	
(47)	139614-56-5	
(48)	96169-30-1	
(49)	75639-01-9	

dans lequel R1 identique ou différent représente un atome d'hydrogène ou un groupe -C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub>, étant entendu qu'au moins deux radicaux R1 représentent -C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub>, de préférence au moins trois radicaux R1 représentent -C(O)-CH<sub>2</sub>-C(O)-CH<sub>3</sub>,

Plus préférentiellement les composés choisis parmi (18), (41) et (44).

[Revendication 6]

Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les agent(s) réticulant(s) ii) est(ont) choisi(s) parmi les composés :

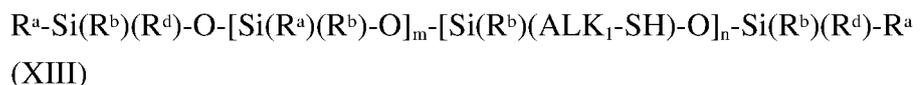
(poly)aminés, (poly)thiolés, (poly)carbonylés, (poly)acrylates, et/ou alcoxyde métallique, (et leurs mélanges, et de préférence choisis parmi les composés (poly)aminés, (poly)thiolés et (poly)acrylates et leurs

mélanges.

[Revendication 7]

Procédé selon une quelconque des revendications précédentes dans lequel le ou les agent(s) réticulant(s) est(sont) choisi(s) parmi les composés

- (poly)aminés choisis parmi a) les chitosanes tels que la poly(D-Glucosamine), b) les polyéthers diamines particulièrement les polyéthylèneglycol  $\alpha$ ,  $\omega$ -diamine (à fonction amine en bout de chaîne) et le 4,7,10-Trioxa-1,1-tridecanediamine, c) les polyéthers triamines tels que Polyetheramine (ou jeffamine), d) les aminoalcoxysilanes tels que l'APTES et e) les polydialkylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires en bout de chaîne ou sur des chaînes latérales particulièrement les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes amines primaires telles que la poly(diméthoxysiloxane) terminée par bis(3-aminopropyl) (PDMS-diNH<sub>2</sub>) et les amodiméthicones comprenant des groupes amines sur des chaînes latérales telles que la bis-cetearyl amodiméthicone ; et
- (poly)thiolés choisis parmi les a) polydialkylsiloxanes à fonctions thiols, et b) les alcoxysilanes à fonctions thiols, particulièrement sont choisis parmi les a) polydialkylsiloxanes à fonctions thiols préférentiellement les polydiméthylsiloxanes comprenant des groupes thiols sur la chaîne latérale (tel que mercaptopropyle) notamment ceux de formule (XIII)



Formule (XIII) dans laquelle :

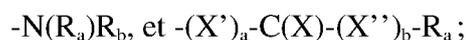
- R<sup>a</sup>, et R<sup>b</sup>, sont tels que définis dans la formule (XI) et R<sup>d</sup> est tel que défini pour R<sup>a</sup> et R<sup>b</sup>, de préférence R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, et R<sup>d</sup>, identiques, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que méthyle,
- R<sup>d</sup> peut également représenter un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle substitué par un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylamino ou amino, ou thiol, préférence (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle ;
- ALK<sub>1</sub> représente une chaîne hydrocarbonée divalente 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<sub>1</sub> représente un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkylène, plus préférentiellement (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)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 dudit polyorganosiloxane est compris entre 1000 et 55000 g.mol<sup>-1</sup> ;
  - (poly)acrylate de formule (XIV) L[-Y-C(O)-C(R<sup>e</sup>)=CH<sub>2</sub>]<sub>q</sub>  
(XIV)

Formule (XIV) dans laquelle :

- q, représente un nombre entier supérieure ou égal à 2, de préférence n est compris 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<sub>c</sub>)(R<sub>d</sub>)-O- avec R représentant un atome d'hydrogène ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle tel que méthyle ; et/ou

L étant éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi :



avec X, X' et X'', identiques ou différents, représentent un atome d'oxygène, de soufre, ou un groupe N(R<sub>b</sub>) ; a, et b valant 0 ou 1, de préférence la somme de a + b vaut 1 ;

R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, ou un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, ou aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que benzyle, de préférence R<sub>a</sub> et R<sub>b</sub> représentent un atome d'hydrogène ; et R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>, identiques ou différents, représentent un groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alkyle, aryl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle ou (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alcoxy.

- R<sup>e</sup> représentant un atome d'hydrogène ou groupe (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle tel que méthyle, de préférence R<sup>e</sup> représente un atome d'hydrogène, et
- Y représentant un atome d'oxygène ou un groupe amino - N(H)-, de préférence O étant tels que définis précédemment, de préférence Y = O et R<sup>e</sup> = H, de préférence L représente une chaîne hydrocarbonée di ou trivalente, de préférence trivalente, comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, q vaut 2 ou 3, de préférence 3, Y représente O, et R<sup>e</sup> représente un atome d'hydrogène ;

de préférence les composés de formule (XIV) sont le triméthylolpropane triacrylate.

[Revendication 8]

Procédé selon une quelconque des revendications précédentes qui met en oeuvre iii) un ou plusieurs agent(s) cosmétique(s) choisi(s) parmi a) les matières colorantes telles que les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, b) les actifs de soin des matières kératiniques, de préférence de la peau, c) les filtres UV, et d) leurs mélanges ; de préférence l'au moins un agent cosmétique est choisi parmi les matières colorantes, de préférence choisies parmi les pigments, les colorants directs et leurs mélanges, plus préférentiellement le ou les pigments de l'invention sont choisis parmi le noir de carbone, les oxydes de fer notamment jaunes, rouges et 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, encore plus préférentiellement les oxydes de fer rouge, oxydes de fer jaune et les pigments azoïques notamment rouges tels que le D&C RED 7.

- [Revendication 9] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes qui met en oeuvre iv) un ou plusieurs corps gras, particulièrement une ou plusieurs huiles de préférence volatiles.
- [Revendication 10] Procédé selon une quelconque des revendications précédentes qui met en oeuvre iv) une ou plusieurs huile(s) volatile(s) choisie(s) parmi :
- \* les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone, et notamment :
    - les alcanes ramifiés en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme les isoalcanes comme les isoalcanes telles que les C<sub>13</sub>-C<sub>16</sub> Isoparaffin, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, seuls ou en mélanges, de préférence l'isododécane, plus préférentiellement l'isododécane ;
    - les alcanes linéaires par exemple en C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub>, seuls ou en mélanges, par exemple tels que l'hexane, le décane, l'undécane, le tridécane, les isoparaffines comme, ou le n-dodécane (C12) et le n-tétradécane (C14), le mélange undécane-tridécane, les mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13), et leurs mélanges ainsi que les mélanges de n-undécane (C11) et de n-tridécane (C13);
    - les alcanes cycliques, non aromatiques, en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> volatiles ;
  - \* 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 carbonate de structure R'<sub>1</sub>-O-C(O)-O-R'<sub>2</sub> dans laquelle R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub> désignent indépendamment un groupe alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, avantageusement, choisie parmi le dibutylcarbonate ou le dipentylcarbonate ;
  - \* les huiles éthers de formule R<sub>1</sub>-O-R<sub>2</sub> dans laquelle R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent indépendamment un groupe alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> linéaire, ramifié ou cyclique, de préférence un groupe alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> ;
  - \* les huiles siliconées comprenant en particulier, de 2 à 7 atomes de silicium, ces huiles siliconées comportant, éventuellement, des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone, telles que les diméthicones de viscosité 5 et 6 cSt, la cyclopentadimethylsiloxane, la dodécamethylpentasiloxane, la cyclohexadimethylsiloxane, l'octaméthyl cyclo tétrasiloxane, 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 ;

plus préférentiellement la ou les huiles volatiles iv) sont choisies parmi les alcanes en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> de notamment ramifiés tels que l'isododécane.

[Revendication 11]

Procédé selon une quelconque des revendications précédentes en particulier pour le soin et/ou le maquillage de la peau, des lèvres, des cils et/ou des sourcils qui met en œuvre :

- une composition, dite « C1 », comprenant i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) tel que défini dans une quelconque des revendications 1 à 5 et éventuellement iii) au moins un actif cosmétique tel que défini dans une quelconque des revendications 1 ou 8;
- une composition, dite « C2 », comprenant i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) tel que défini dans une quelconque des revendications 1 à 5 et ii) au moins un agent réticulant tel que défini dans une quelconque des revendications 1, 6 ou 7 et éventuellement iii) au moins un actif tel que défini dans une quelconque des revendications 1 ou 8;
- une composition, dite « C3 », comprenant i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) tel que défini dans une quelconque des revendications 1 à 5, ii) au moins un agent réticulant tel que défini dans une quelconque des revendications 1, 6 ou 7 et iii) au moins un actif cosmétique tel que défini dans une quelconque des revendications 1 ou 8; et/ou
- une composition « C4 » comprenant ii) au moins agent réticulant tel que défini tel que défini dans une quelconque des revendications 1, 6 ou 7 et éventuellement iii) au moins un actif cosmétique tel que défini dans une quelconque des revendications 1 ou 8;
- une composition « C5 » comprenant iii) au moins un actif cosmétique tel que défini dans une quelconque des revendications 1 ou 8 et ci après ;

étant entendu que :

- le procédé met en œuvre ensemble ou séparément i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) tel que défini dans une quelconque des revendications 1 à 5 et ii) au moins un agent réticulant tel que défini dans une quelconque des reven-

dications 1, 6 ou 7 ; et

- les compositions C1, C2, C3, C4 et C5 peuvent être anhydres, aqueuses telles qu'hydroalcooliques et/ou comprendre un ou plusieurs corps gras iv) tels que définis dans les revendications 9 ou 10.

- [Revendication 12] Procédé selon la revendication 11 qui est réalisé en un geste par application de la composition C2 ou C3 telles que définies dans la revendication 11 sur les matières kératiniques.
- [Revendication 13] Procédé selon la revendication 11 qui est réalisé en deux gestes par application successive, sur les matières kératiniques, de deux compositions différentes par exemple C1 et C4, ou C2 et C4, ou C3 et C4, de préférence C1 puis C4, C2 puis C4, ou C3 puis C4 telles que définies dans la revendication 11.
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 11 qui est réalisé en trois gestes par applications successives, sur les matières kératiniques,
- soit  $\alpha$ ) d'une composition C1, puis  $\beta$ ) d'une composition C4, puis  $\gamma$ ) d'une composition C5 telles que définies dans la revendication 11, de préférence C1 puis C4 respectivement C5 puis C5 respectivement C4 ;
  - soit  $\alpha$ ) d'une composition C4, et  $\beta$ ) d'une composition C1 ou C2, et puis  $\gamma$ ) d'une composition C5 telles que définies dans la revendication 11, de préférence la composition C4 est appliquée avant la composition C1.
- [Revendication 15] Procédé selon la revendication 11 ou 13 qui est un procédé de maquillage des matières kératiniques en particulier de la peau notamment des lèvres, des cils ou des sourcils, comprenant l'application séquentielle :
- d'une composition C1 telle que définie dans la revendication 11 ; puis
  - d'une composition C4 telle que définie dans la revendication 11 ;
- étant entendu que les compositions C1 et/ou C4 contiennent au moins une matière colorante telle que définie dans la revendication 8, de préférence au moins un pigment. plus préférentiellement la composition C1 comprend au moins un pigment ;
- ou

- d'une composition C1 telle que définie dans la revendication 11; puis  
 - d'une composition C4 telle que définie dans la revendication 11; puis  
 - d'une composition C5 telle que définie dans la revendication 11;  
 étant entendu que les compositions C1 et/ou C4 et/ou C5 contiennent au moins une matière colorante telle que définie dans la revendication 8, de préférence au moins un pigment, plus préférentiellement la composition C5 comprend au moins un pigment.

- [Revendication 16] Composition C1, telle que définie dans la revendication 11, de préférence aqueuse ou hydroalcoolique, qui comprend i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) tels que définis dans une quelconque des revendications 1 à 5 et iii) éventuellement au moins un actif tel que défini dans la revendication 1 ou 8, de préférence au moins une matière colorante, tel qu'au moins un pigment; et éventuellement iv) un ou plusieurs corps gras tel(s) que défini(s) dans la revendication 9 ou 10.
- [Revendication 17] Composition C2, telle que définie dans la revendication 11, de préférence aqueuse ou hydroalcoolique, qui comprend i) au moins un composé de formule (I) ou (Ia) tel que défini dans une quelconque des revendications 1 à 5, ii) au moins un réticulant tel que défini dans une quelconque des revendications 1, 6 ou 7 et iii) éventuellement au moins un actif tel que défini dans la revendication 1 ou 8; et éventuellement iv) un ou plusieurs corps gras tel(s) que défini(s) dans la revendication 9 ou 10.
- [Revendication 18] Composition C3 telle que définie dans la revendication 11, qui comprend iii) un ou plusieurs actif(s) cosmétique(s) tel(s) que défini(s) dans la revendication 1 ou 8 et éventuellement iv) un ou plusieurs corps gras tel(s) que défini(s) dans la revendication 9 ou 10.
- [Revendication 19] Utilisation cosmétique de la composition C1, C2 ou C3 selon la revendication 16 à 18, notamment pour le traitement des matières kératiniques, en particulier pour le maquillage des matières kératiniques notamment la peau telles que des lèvres, des cils ou des sourcils.
- [Revendication 20] Kit à plusieurs compartiments notamment cosmétique comprenant :  
 - au moins un compartiment contenant au moins un ingrédient i) de formule (I) ou (Ia) tel que défini dans une quelconque des revendications 1 à 5 et éventuellement au moins iii) un actif cosmétique tel que défini dans une quelconque des revendications 1 ou 8, en particulier comprenant la composition C1 telle que définie dans la revendication 11;  
 - au moins un compartiment distinct de celui qui contient i) et contenant

ii) au moins un agent réticulant tel que défini dans une quelconque des revendications 1, 6, et 7 éventuellement iii) au moins un actif cosmétique tel que défini dans une quelconque des revendications 1 ou 8, en particulier contenant la composition C4 telle que définie dans la revendication 11 ; et

- optionnellement, au moins un compartiment distinct de ceux qui contiennent i) et ii) et contenant iii) au moins un actif cosmétique tel que défini dans une quelconque des revendications 1 ou 8, identique ou différent de celui/ceux éventuellement contenu(s) dans les compartiments comprenant i) de formule (I) ou (Ia) tel que défini dans une quelconque des revendications 1 à 5 et ii) au moins un agent réticulant tel que défini dans une quelconque des revendications 1, 6, et 7.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

**FA 916011**  
**FR 2213272**

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	WO 2022/136114 A1 (OREAL [FR]) 30 juin 2022 (2022-06-30) * page 1 * * exemple B * * exemple 1 * * page 113, lignes 19-26 * -----	1-20	A61K 8/31 A61K 8/34 A61K 8/37 A61K 8/41 A61K 8/45 A61K 8/49 A61K 8/58
X	US 2016/220466 A1 (HANSELMANN PAUL [CH] ET AL) 4 août 2016 (2016-08-04)	16-18	A61K 8/60 A61K 8/73
Y	* alinéa [0009] * * exemple 1 * -----	1-20	A61K 8/896 A61Q 1/02 A61Q 1/12
A	FR 2 838 960 B1 (OREAL [FR]) 23 juin 2006 (2006-06-23) * page 1 * * exemple 1 * * page 6, lignes 22-27 * -----	1-20	A61Q 19/04
A	DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 20 juillet 2016 (2016-07-20), anonymous: "Temporary Hair Color", XP093063880, Database accession no. 4156581 * abrégé * -----	1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 juillet 2023		Durand-Oral, Ilknur	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		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.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213272 FA 916011**

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 **25-07-2023**  
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
<b>WO 2022136114 A1</b>	<b>30-06-2022</b>	<b>AUCUN</b>	
-----			
<b>US 2016220466 A1</b>	<b>04-08-2016</b>	<b>EP 3250177 A1</b>	<b>06-12-2017</b>
		<b>US 2016220466 A1</b>	<b>04-08-2016</b>
		<b>WO 2016120851 A1</b>	<b>04-08-2016</b>
-----			
<b>FR 2838960 B1</b>	<b>23-06-2006</b>	<b>AUCUN</b>	
-----			