

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 15.11.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.05.03 Bulletin 03/20.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : DE LA POTERIE VALERIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ EYE-LINER COMPRENANT UN POLYURETHANE.

⑤⑦ L'invention a pour objet un eye-liner comprenant une
matière colorante et une dis-pension aqueuse de particules
de polyuréthane filmogène susceptible d'être obtenu par po-
lycondensation d'un diol de polyoxyde de tétraméthylène et
d'un diisocyanate choisi parmi le diisocyanate d'isophorone
et le diisocyanate de tétraméthylxylène.

L'eye-liner permet d'obtenir un maquillage séchant rapi-
dement, présentant une bonne résistance à l'eau et qui ne
transfère pas.

FR 2 832 058 - A1



La présente invention a pour objet une composition cosmétique d'eye-liner comprenant, dans un milieu aqueux, un polymère filmogène et une matière colorante, destinée au maquillage du bord des paupières. L'invention concerne également un procédé de maquillage du bord des paupières d'être humain.

5

Les produits de maquillage du bord des paupières, appelés plus couramment eye-liners, contiennent généralement des corps gras tels que des cires et des huiles volatiles, des pigments et/ou charges et éventuellement des polymères filmogènes liposolubles. Ces produits gras sont généralement anhydres.

10 Il est connu par ailleurs connu des compositions aqueuses d'eye-liner comprenant un polymère filmogène acrylique sous forme de particules solides en dispersion aqueuse, telles que celles décrites dans les documents FR-A-1504440 et US-A-4423031.

15 Ces compositions sont appliquées sur le bord des paupières sous forme de couche mince conduisant à la formation d'un film après séchage.

Or lorsque le film de maquillage est en contact avec de l'eau, par exemple lors de la baignade ou de la douche, ou des larmes ou bien encore de la transpiration, le
20 film ne présente pas toujours une bonne résistance à l'eau et est ainsi fragilisé.

Par ailleurs, le film de maquillage ne présente pas toujours une bonne résistance aux frottements des doigts ou des tissus tels que les vêtements, les serviettes ou les mouchoirs et se désagrège en s'effritant ou en s'étalant.

25

La fragilisation du film au contact de l'eau ou l'effritement du film lors de frottements engendre une perte sensible de l'intensité de la couleur du maquillage, obligeant ainsi la consommatrice à renouveler l'application du produit de maquillage. L'étalement du film forme, quant à lui, une auréole très inesthétique autour
30 de la paupière maquillée.

De plus, pour les peaux à tendance grasse, la sécrétion de sébum accentue le transfert du film de maquillage sur un support venant en contact avec la paupière maquillée. Le film n'est donc pas non plus résistant au sébum. Par exemple, lorsque le bord inférieur de la paupière supérieure vient en contact des autres parties de la paupière, le maquillage transfère sur cette partie de peau, provoquant des salissures inesthétiques et une diminution, voire une disparition, du maquillage, ce qui oblige la consommatrice à renouveler l'application du produit d'eye-liner. Ces désagréments sont encore plus accentués lors de frottements avec les doigts ou
40 des tissus (serviettes, mouchoirs), provoquant une destruction importante, voire totale, du film déjà fragilisé.

En outre, les eye-liners anhydres après l'application sur les paupières sont assez long à sécher et transfèrent souvent sur la paupière supérieure mobile avant le séchage complet du maquillage.

- 5 Le film de maquillage ne présente plus globalement une bonne tenue dans le temps.

La présente invention a donc pour but de proposer un eye-liner présentant de bonnes propriétés de tenue, en particulier de résistance à l'eau et/ou au sébum,
10 de résistance aux frottements, ainsi que des propriétés de non-transfert satisfaisantes.

Le demandeur a constaté qu'un tel eye-liner pouvait être obtenu en utilisant un polyuréthane particulier en dispersion aqueuse. L'utilisation de ce polyuréthane
15 particulier permet d'obtenir un film de maquillage résistant à l'eau, présentant donc des propriétés waterproof, et résistant aux frottements. De plus, l'eye-liner sèche rapidement après l'application sur la paupière et permet donc d'éviter le problème de transfert du maquillage sur la paupière supérieure mobile juste après l'application du liner.

20 En outre, en raison des bonnes propriétés de tenue du film de maquillage, il est possible d'appliquer sur au moins une partie ou sur la totalité du film sec une autre composition filmogène additionnelle pour modifier l'aspect esthétique du liner (par exemple modifier la couleur ou la brillance du maquillage), sans détériorer ni dissoudre le film d'eye-liner.

25 L'eye-liner selon l'invention permet donc d'obtenir un maquillage de longue tenue, qui se maintient après une journée sans s'user, ni se détériorer.

De façon plus précise, l'invention a pour objet un eye-liner comprenant une matière colorante et une dispersion aqueuse de particules solides de polyuréthane
30 filmogène, le polyuréthane étant susceptible d'être obtenu par polycondensation d'au moins un diol de polyoxyde de tétraméthylène et d'au moins un diisocyanate choisi parmi le diisocyanate de tétraméthylxylène et le diisocyanate d'isophorone.

35 L'invention a également pour objet un procédé de maquillage du bord des paupières comprenant l'application sur le bord des paupières d'au moins une couche de l'eye-liner défini précédemment.

40 L'invention a encore pour objet l'utilisation d'un eye-liner tel que défini précédemment pour obtenir un maquillage du bord des paupières présentant une bonne résistance à l'eau et/ou aux frottements et/ou séchant rapidement et/ou ayant des propriétés de non-transfert.

L'invention a pour autre objet l'utilisation d'un polyuréthane filmogène sous forme de particules solides en dispersion aqueuse, le polyuréthane étant susceptible d'être obtenu par polycondensation d'au moins un diol de polyoxyde de tétraméthylène et d'au moins un diisocyanate choisi parmi le diisocyanate de tétraméthylxylylène et le diisocyanate d'isophorone, dans une composition d'eye-liner comprenant une matière colorante, pour obtenir un maquillage du bord des paupières présentant une bonne résistance à l'eau et/ou aux frottements et/ou séchant rapidement et/ou ayant des propriétés de non-transfert.

- 10 Par "milieu aqueux cosmétiquement acceptable", on entend un milieu compatible avec les matières kératiniques, en particulier la peau.

Le milieu aqueux de la composition peut comprendre également un solvant organique miscible à l'eau, comme par exemple des monoalcools en C₂-C₆ tels que l'éthanol, l'isopropanol. Le solvant organique miscible à l'eau, tels que les monoalcools en C₂-C₆, peut être présent en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La composition comprenant un milieu aqueux, elle se présente de préférence sous forme d'une composition fluide, c'est à dire sous forme d'une composition qui s'écoule sous son propre poids, contrairement aux crayons de maquillage dont la composition sous forme de mine est rigide.

Par "polymère filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérent sur un support, notamment sur la peau.

Le polyuréthane présent dans la composition selon l'invention est susceptible d'être obtenu, ou est obtenu, par polycondensation d'au moins un diol de polyoxyde de tétraméthylène et d'au moins un diisocyanate choisi parmi le diisocyanate de tétraméthylxylylène et le diisocyanate d'isophorone. Le polyuréthane peut être préparé selon les méthodes de polycondensation bien connues de l'homme du métier.

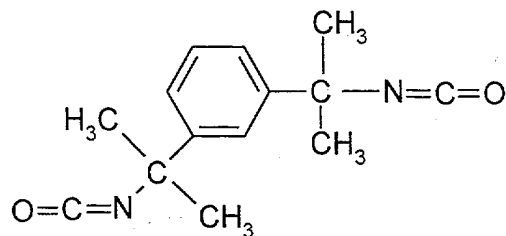
Le diol de polyoxyde de tétraméthylène peut avoir un poids moléculaire moyen en poids allant de 500 à 20 000, et de préférence allant de 500 à 15 000, et plus préférentiellement allant de 1000 à 10 000.

Ledit diisocyanate de tétraméthylxylylène, appelé également le bis-(1-isocyanato-1-méthyléthyl) benzène (ayant pour Registry Number 58067-42-8) peut être le diisocyanate de méta-tétraméthylxylylène (méta-TMXDI), appelé également méta-bis-(1-isocyanato-1-méthyléthyl) benzène, ou le diisocyanate de para-

tétraméthylxylène (para-TMXDI), appelé également para-bis-(1-isocyanato-1-méthyléthyl) benzène, et de préférence est le méta-TMXDI.

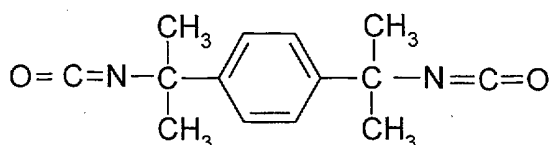
Le diisocyanate de méta-tétraméthylxylène a pour formule :

5



Le diisocyanate de para-tétraméthylxylène a pour formule :

10



Ledit diisocyanate peut comprendre, de préférence, un mélange de diisocyanate d'isophorone et de diisocyanate de tétraméthylxylène.

Ce mélange de diisocyanates peut comprendre de 1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de diisocyanates, de diisocyanate d'isophorone, et de préférence de 10 % à 90 % en poids, et mieux de 20 % à 80 % en poids, le complément à 100 % étant le diisocyanate de tétraméthylxylène.

De préférence, le polyuréthane peut être un polyuréthane susceptible d'être obtenu, ou est obtenu, par polycondensation d'au moins un diol de polyoxyde de tétraméthylène, d'au moins un diisocyanate choisi parmi le diisocyanate de tétraméthylxylène et le diisocyanate d'isophorone, et d'au moins un diol anionique comme l'acide diméthylol propionique.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, le polyuréthane consiste essentiellement en un polyuréthane susceptible d'être obtenu, ou obtenu, par polycondensation d'un diol de polyoxyde de tétraméthylène, de diisocyanate de tétraméthylxylène, de diisocyanate d'isophorone et d'acide diméthylol propionique.

Avantageusement, le polyuréthane est obtenu par polycondensation de 55 % à 65 % en poids de diol de polyoxyde de tétraméthylène, de 30 % à 40 % en poids de mélange de diisocyanate de tétraméthylxylène et de diisocyanate d'isophorone, et de 2 % à 10 % en poids d'acide diméthylol propionique, par rapport au poids total de monomères.

35

De préférence, le polyuréthane en dispersion aqueuse a une température de transition vitreuse pouvant aller de -70°C à 10°C , et de préférence allant de -70°C à -10°C .

- 5 La mesure de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère peut être effectuée par DMTA (Dynamical and Mechanical Temperature Analysis ou Analyse dynamique et mécanique de température).

Pour mesurer la température de transition vitreuse (T_g) d'un polymère, on effectue des essais de viscoélasticimétrie avec un appareil DMTA de TA instruments, sur
10 un échantillon de film de polymère ayant par exemple une épaisseur d'environ $100\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, une largeur d'environ 5 mm et une longueur d'environ 10 mm , obtenu notamment après séchage pendant 24 heures à 30°C , sous 50 % d'humidité relative. On impose à cet échantillon une sollicitation de traction. L'échantillon subit une force statique de $0,01\text{ N}$ à laquelle se superpose un déplacement
15 sinusoïdal de $\pm 8\text{ }\mu\text{m}$ à la fréquence de 1 Hz . On travaille ainsi dans le domaine linéaire, sous de faibles niveaux de déformation. Cette sollicitation de traction est effectuée sur l'échantillon à des températures variant de -150°C à $+220^{\circ}\text{C}$, avec une variation de température de 3°C par minute.

On mesure alors le module complexe $E^* = E' + iE''$ du polymère testé en fonction
20 de la température.

De ces mesures, on déduit les modules dynamiques E' , E'' et le pouvoir amortissant : $\text{tg}\delta = E''/E'$.

Puis on trace la courbe des valeurs de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température ; cette courbe présente au moins un pic. La température de transition vitreuse T_g du polymère correspond à la température à laquelle se situe le sommet de ce pic.
25

Les particules de polyuréthane en dispersion aqueuse peuvent avoir une taille moyenne allant de 10 nm à 500 nm , et de préférence allant de 20 nm à 250 nm .

- 30 Comme polyuréthane en dispersion aqueuse utilisable dans la composition selon l'invention, on peut utiliser celui vendu sous la dénomination « AVALURE® UR-460 » par la société NOVEON.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition comprend
35 comme unique polymère filmogène sous forme de particules solides en dispersion aqueuse ledit polyuréthane décrit précédemment.

Le polyuréthane filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,5 % à 35 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 1 % à 25 % en poids.
40

Pour améliorer les propriétés filmogènes de la composition, un agent auxiliaire de filmification peut être présent dans la composition. Un tel agent auxiliaire de filmifi-

cation peut être choisi parmi tous les composés connus de l'homme du métier comme étant susceptibles de remplir la fonction recherchée, et notamment parmi les agents plastifiants et les agents de coalescence.

5 Comme exemple de plastifiant, on peut citer :

les adipates tels que l'adipate de diéthyle, l'adipate de dibutyle, l'adipate de diisobutyle, l'adipate de diisopropyle,
les sébacates tels que le sébacate de diméthyle, le sébacate de diéthyle, le sébacate de dibutyle,

10 les citrates tels que le citrate de triéthyle, le citrate d'acétyl triéthyle, le citrate d'acétyl tributyle,
les phtalates tels que le phtalate de diéthyle, le phtalate de dibutyle, le phtalate de dioctyle.

15 L'agent plastifiant peut être présent dans la composition selon l'invention en une quantité suffisante pour plastifier le film de polymère déposé sur les matières kératiniques. En particulier, la teneur en agent plastifiant dans la composition peut aller de 0,05 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0,1 % à 10 % en poids.

20

Comme agent de coalescence, on peut citer :

les éthers de propylène glycol tels que le n-butyl éther de propylène glycol, le t-butyl éther de propylène glycol, le n-propyl éther de propylène glycol, le phényl éther de propylène glycol,

25 les éthers de dipropylène glycol tels que le n-butyl éther de dipropylène glycol, le méthyl éther de dipropylène glycol, le t-butyl éther de dipropylène glycol, le n-propyl éther de dipropylène glycol,
l'acétate du méthyl éther de propylène glycol, le diacétate de propylène glycol,
le lactate de méthyle, le lactate d'éthyle, le lactate d'isopropyle, le lactate de butyle.

30

L'agent de coalescence peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,05 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 0,1 % à 8 % en poids.

35

La composition de l'invention comprend une ou plusieurs matières colorantes qui peuvent être choisies parmi les matières colorantes pulvérulentes comme les pigments, les nacres, les paillettes ou bien encore les matières colorantes hydrosolubles, habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques, et leurs mélanges.

40

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, interférentiels ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane,

éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

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

Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La matière colorante peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,5 % à 30 % en poids.

La composition selon l'invention peut contenir, en outre, au moins un glycol pour permettre un bon mouillage des pigments, c'est-à-dire faciliter leur mise en œuvre et leur dispersion homogène (absence d'agglomérat) dans le milieu aqueux de la composition. Le glycol permet également de plastifier le film de polymère (de rendre plus souple le film) ; il permet aussi un bon mouillage de la peau facilitant l'étalement de la composition sur la peau. Dans la présente demande, on entend par glycol un diol comprenant de 2 à 8, et de préférence de 2 à 4, atomes de carbone.

Le glycol peut être choisi parmi le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol.

Le glycol peut être présent dans la composition en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 5 % à 20 % en poids.

Dans la composition selon l'invention, l'eau peut être présente en une teneur allant de 10 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 30 % à 50 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre des charges qui peuvent être choisies parmi celles bien connues de l'homme du métier et couramment utilisées dans les compositions cosmétiques. Comme charge, on peut notamment utiliser :

- le talc qui est un silicate de magnésium hydraté utilisé sous forme de particules généralement inférieures à 40 microns,
- les micas qui sont des aluminosilicates de compositions variées se présentant sous la forme d'écailles ayant des dimensions de 2 à 200 microns, de préférence de 5 à 70 microns et une épaisseur comprise entre 0,1 à 5 microns, de préférence de 0,2 à 3 microns, ces micas pouvant être d'origine naturelle telle que la muscovite la margarite, la roscoelithe, la lipidolithe, la biotite ou d'origine synthétique,
- l'amidon en particulier l'amidon de riz,
- le kaolin qui est un silicate d'aluminium hydraté qui se présente sous la forme de particules de forme isotrope ayant des dimensions généralement inférieures à 30 microns,
- les oxydes de zinc et de titane généralement utilisés sous la forme de particules ayant des dimensions ne dépassant pas quelques microns,
- le carbonate de calcium, le carbonate ou l'hydrocarbonate de magnésium,
- la cellulose microcristalline,
- la silice,
- les poudres de polymères synthétiques tels que le polyéthylène, les polyesters (l'isophtalate ou le téréphtalate de polyéthylène), les polyamides tels que ceux vendus sous la dénomination commerciale de "Nylon" ou de "Téflon" et les poudres de silicone.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins un additif cosmétique choisi dans le groupe formé par les agents épaississants, les conservateurs, les parfums, les vitamines, les agents hydratants, les agents adoucissants, les filtres solaires, les séquestrants, les agents alcalinisants ou acidifiants.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut être préparée selon les méthodes usuelles des domaines considérés.

Pour améliorer les propriétés esthétiques du maquillage obtenu avec l'eye-liner décrit précédemment, il est possible d'appliquer sur le film de maquillage obtenu avec l'eye-liner, sans endommager ou dissoudre ce dernier, une composition filmogène additionnelle apte à former un film sensiblement transparent et brillant. Aussi, l'invention a également pour objet un procédé de maquillage du bord des paupières, comprenant l'application sur le bord des paupières d'au moins une couche de l'eye-liner défini précédemment puis, après séchage, l'application d'au moins une couche d'une composition cosmétique filmogène additionnelle (appelée aussi composition de surface) comprenant un polymère filmogène, en particulier

un polymère filmogène sous forme de particules solides en dispersion aqueuse, ladite composition filmogène additionnelle étant apte à former un film sensiblement transparent et ayant une brillance supérieure ou égale à 70, notamment allant de 70 à 100.

- 5 La brillance du film est mesurée à l'aide d'un brillancemètre BYK-GARDNER à un angle de faisceau lumineux de 60 °.

Ladite composition additionnelle peut contenir des ingrédients cosmétiques tels que ceux décrits précédemment et notamment des matières colorantes telles que définies précédemment.

10

On entend par film sensiblement transparent un film à travers duquel l'on peut voir le support ou la couche de maquillage sur lequel ou laquelle est déposé ledit film transparent.

- 15 En particulier, le polymère filmogène de la composition additionnelle est un polymère apte à former, à lui seul ou en présence d'agent auxiliaire de filmification, un film sensiblement transparent et ayant une brillance telle que définie précédemment. Ce polymère filmogène peut être choisi parmi les polymères acryliques, les polyuréthanes, les polyesters, les polymères cellulosiques ayant les propriétés de
- 20 transparence et de brillance satisfaisantes. Comme exemple de polymères filmogènes en dispersion aqueuse permettant d'obtenir un film transparent et brillant, on peut utiliser les polyuréthanes vendus sous la dénomination « AVALURE® UR-450 », « AVALURE® UR-425 » par la société NOVEON, ainsi que les polymères acryliques vendus sous la dénomination « SYNTRAN® 5760 », « SYNTRAN®
- 25 5190 », « SYNTRAN® 5009 » par la société INTERPOLYMER, « NEOREZ® R-989 » par la société AVECIA-NEORESINS.

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

30

Exemple 1 :

On a préparé un eye-liner ayant la composition suivante :

35

- | | |
|---|-----------|
| - Polyuréthane* en dispersion aqueuse à 30 % de matières sèches | 18,9 g MA |
| - Oxyde de fer noir | 15 g |
| - Propylène glycol | 15 g |
| - Ethanol | 7 g |
| 40 - Eau | qsp 100 g |

* polyuréthane obtenu par polycondensation de 58-62 % en poids de diol de polyoxyde de tétraméthylène, de diisocyanate de tétraméthylxylène, de diisocyanate d'isophorone et de 4-6 % en poids d'acide diméthylol propionique, vendu en dispersion aqueuse sous la dénomination « AVALURE® UR-460 » par la société

5 NOVEON

10 Le liner s'applique facilement sur le bord des paupières, sèche rapidement et forme un film de maquillage présentant une bonne résistance à l'eau, qui ne transfère pas.

Exemple 2 :

15 On prépare un eye-liner ayant la composition suivante :

	- Polyuréthane* en dispersion aqueuse à 30 % de matières sèches	17 g MA
	- Oxyde de fer noir	15 g
	- Propylène glycol	15 g
20	- Ethanol	7 g
	- Epaississant associatif (SERAD FX 1100 de la société SERVO HÜLS)	0,4 g
	- Conservateurs qs	
	- Eau qsp	100 g

25

* identique à celui de l'exemple 1

Après application sur le bord des paupières, ce liner sèche rapidement et forme un film de maquillage présentant une bonne résistance à l'eau.

30

Exemple 3 :

35 On a appliqué sur le bord des paupières une couche de la composition de l'eye-liner de l'exemple 1. Puis, après séchage, on a appliqué sur le film sec, une couche de la composition additionnelle transparente suivante (dite aussi couche de surface) :

40	- Polymère acrylique en dispersion aqueuse à 40 % de matière sèche (SYNTRAN® 5760 de la société INTERPOLYMER)	37,8 g MA
	- Hydroxyéthyl cellulose	0,5 g
	- Ethanol	5 g
	- Eau qsp	100 g

On peut également utiliser la composition additionnelle suivante :

5	- Polyuréthane en dispersion aqueuse à 49 % de matière sèche (AVALURE® 425 de la société NOVEON)	44,6 g MA
	- Epaississant associatif (SERAD FX 1100 de la société SERVO HÜLS)	2 g
	- Ethanol	7 g
	- Eau qsp	100 g

10

La composition additionnelle s'applique facilement sur le film sec de l'eye-liner sans endommager ni dissoudre le film. On obtient ainsi un maquillage résistant à l'eau, sans transfert et brillant.

15

Exemples 4 et 5 comparatifs :

20

On a préparé un eye-liner selon l'invention (exemple 4) et un eye-liner ne faisant pas partie de l'invention (exemple 5) ayant la composition suivante (teneurs exprimées en gramme):

25

	Exemple 4 (invention)	Exemple 5 (hors invention)
Polyuréthane* en dispersion aqueuse	18,9 MA	0
Polymère acrylique** en dispersion aqueuse	0	18,9 MA
Oxyde de fer noir	15	15
Propylène glycol	15	15
Ethanol	7	7
Conservateurs	qs	qs
Eau	qsp 100	qsp 100

* identique à celui de l'exemple 1

** Copolymère acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle (80/20) en dispersion aqueuse à 50 % MA (DAITOSOL 5000 AD de SAITO)

30

Pour chaque composition, on a mesuré la reprise en eau du film de maquillage à 20 °C selon le protocole suivant

- 5 La reprise en eau est mesurée pour une couche de composition de 300 µm d'épaisseur (avant séchage) déposée sur une plaque puis séchée pendant 24 heures à 30 °C et à 50 % d'humidité relative ; des morceaux d'environ 1 cm² découpés dans le film sec sont pesés (mesure de la masse M1) puis immergés dans l'eau à 20 °C pendant 10 minutes ; après immersion, le morceau de film est essuyé pour éliminer l'excédent d'eau en surface puis pesé (mesure de la masse
- 10 M2). La différence M2 - M1 correspond à la quantité d'eau absorbée par le film. La reprise en eau est égale à $[(M2 - M1) / M1] \times 100$ et est exprimée en pourcentage de poids d'eau par rapport au poids du film.

On a obtenu les résultats suivants :

15

	Reprise en eau (en %)
Exemple 4	2,6
Exemple 5	> 40

- On constate que le film obtenu avec la composition de l'exemple 4 selon l'invention reprend peu d'eau à la température de 20 °C par rapport au film de la composition de l'exemple 5 de l'art antérieur qui a une reprise en eau beaucoup
- 20 plus élevée. La composition selon l'invention permet donc d'obtenir un film de maquillage présentant une résistance à l'eau bien plus importante que celle obtenue avec le film de la composition de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

1. Eye-liner comprenant une matière colorante et une dispersion aqueuse de particules solides de polyuréthane filmogène, le polyuréthane étant susceptible d'être
5 obtenu par polycondensation d'au moins un diol de polyoxyde de tétraméthylène et d'au moins un diisocyanate choisi parmi le diisocyanate de tétraméthylxylène et le diisocyanate d'isophorone.
2. Eye-liner selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il comprend comme
10 unique polymère sous forme de particules solides en dispersion aqueuse ledit polyuréthane.
3. Eye-liner selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que le diisocyanate est un mélange de diisocyanate de tétraméthylxylène et de diisocyanate
15 d'isophorone.
4. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polyuréthane est susceptible d'être obtenu par polycondensation d'au moins un diol de polyoxyde de tétraméthylène, d'au moins un diisocyanate
20 choisi parmi le diisocyanate de tétraméthylxylène et le diisocyanate d'isophorone, et d'au moins un diol anionique.
5. Eye-liner selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que le diol anionique est l'acide diméthylol propionique.
25
6. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polyuréthane consiste essentiellement en un polyuréthane susceptible d'être obtenu par polycondensation de condensation d'un diol de polyoxyde de tétraméthylène, de diisocyanate de tétraméthylxylène, de diisocyanate d'isophorone et d'acide diméthylol propionique.
30
7. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polyuréthane est susceptible d'être obtenu par polycondensation de 55 % à 65 % en poids de diol de polyoxyde de tétraméthylène, de 30 % à 40 %
35 en poids de mélange de diisocyanate de tétraméthylxylène et de diisocyanate d'isophorone, et de 2 % à 10 % en poids d'acide diméthylol propionique, par rapport au poids total de monomères.
8. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé
40 par le fait que le polyuréthane a une température de transition vitreuse allant de - 70 °C à 10 °C, et de préférence allant de - 70 °C à - 10 °C.

9. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les particules de polyuréthane en dispersion aqueuse ont une taille moyenne allant de 10 nm à 500 nm, et de préférence allant de 20 nm à 250 nm.
- 5 10. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polyuréthane filmogène est présent en une teneur allant de 0,5 % à 35 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 1 % à 25 % en poids.
- 10 11. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la matière colorante est choisie dans le groupe formé par les pigments, les nacres, les paillettes, les colorants hydrosolubles.
- 15 12. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la matière colorante est choisie dans le groupe formé par le dioxyde de titane, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de cérium, l'oxyde de zinc, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, le noir de carbone, les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium ; le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome ; les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth.
- 20 13. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la matière colorante est présente en une teneur allant de 0,1 % à 40 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,5 % à 30 % en poids.
- 25 14. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'elle comprend au moins un glycol ayant de 2 à 8 atomes de carbone.
- 30 15. Eye-liner selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le glycol est choisi dans le groupe formé par le propylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le dipropylène glycol.
- 35 16. Eye-liner selon la revendication 14 ou 15, caractérisé par le fait que le glycol est présent en une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 5 % à 20 % en poids.
- 40 17. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'elle comprend de l'eau en une teneur allant de 10 % à 90 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

18. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'elle comprend au moins un monoalcool en C₂-C₆.
- 5 19. Eye-liner selon la revendication 18, caractérisé par le fait que le monoalcool en C₂-C₆ est présent en une teneur allant de 0,1 % à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition
- 10 20. Eye-liner selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'elle comprend un additif cosmétique choisi dans le groupe formé par les plastifiants, les agents de coalescence, les charges, les agents épaississants, les conservateurs, les parfums, les vitamines, les agents hydratants, les agents adoucissants, les filtres solaires, les séquestrants, les agents alcalinisants ou acidifiants.
- 15 21. Procédé cosmétique de maquillage du bord des paupières comprenant l'application sur le bord des paupières d'au moins une couche d'eye-liner selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.
- 20 22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que l'on applique sur la couche dudit eyeliner, après séchage, au moins une couche d'une composition cosmétique filmogène additionnelle comprenant un polymère filmogène, la composition additionnelle étant apte à former un film sensiblement transparent et ayant une brillance supérieure ou égale à 70, notamment allant de 70 à 100.
- 25 23. Utilisation d'un eye-liner selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 pour obtenir un maquillage présentant une bonne résistance à l'eau et/ou aux frottements et/ou séchant rapidement et/ou ayant des propriétés de non-transfert.
- 30 24. Utilisation d'un polyuréthane filmogène sous forme de particules solides en dispersion aqueuse, le polyuréthane étant susceptible d'être obtenu par polycondensation d'au moins un diol de polyoxyde de tétraméthylène et d'au moins un diisocyanate choisi parmi le diisocyanate de tétraméthylxylène et le diisocyanate d'isophorone, dans une composition d'eye-liner comprenant une matière colorante, pour obtenir un maquillage du bord des paupières présentant une bonne
- 35 résistance à l'eau et/ou aux frottements et/ou séchant rapidement et/ou ayant des propriétés de non-transfert.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

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

FA 610817
FR 0114788

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		
A	WO 01 54660 A (L'ORÉAL) 2 août 2001 (2001-08-02) * revendications 1-41; exemple 1 * ---	1-24	A61K7/032 C08L75/04 A61K7/032 //(A61K7/48N14)
A	US 6 238 679 B1 (V. DE LA POTERIE) 29 mai 2001 (2001-05-29) * colonne 2, ligne 45 - ligne 51; revendications 1-22; exemples 22-25 * ---	1-24	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 540 (C-1115), 29 septembre 1993 (1993-09-29) & JP 05 148434 A (DAINIPPON INK & CHEM INC), 15 juin 1993 (1993-06-15) * abrégé * ---	1-24	
A	EP 0 937 451 A (NATIONAL STARCH) 25 août 1999 (1999-08-25) * page 3, ligne 26 - page 5, ligne 4; revendications 1-36 * ---	1-24	
A	EP 0 791 556 A (NIPPON PAINT) 27 août 1997 (1997-08-27) * page 6, ligne 17 - ligne 58; revendications 1-7; exemple 4 * -----	1-24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 août 2002		Willekens, G	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0114788 FA 610817**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-08-2002**

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
WO 0154660	A	02-08-2001	AU	3451201 A	07-08-2001
			WO	0154660 A1	02-08-2001
US 6238679	B1	29-05-2001	FR	2775593 A1	10-09-1999
			BR	9900467 A	02-05-2000
			DE	69900951 D1	11-04-2002
			DE	69900951 T2	04-07-2002
			EP	0943310 A1	22-09-1999
			JP	3242896 B2	25-12-2001
			JP	11310699 A	09-11-1999
JP 05148434	A	15-06-1993	JP	5148313 A	15-06-1993
EP 937451	A	25-08-1999	US	5968494 A	19-10-1999
			AU	740472 B2	08-11-2001
			AU	1733399 A	09-09-1999
			BR	9917336 A	04-06-2002
			EP	0937451 A2	25-08-1999
			JP	11310520 A	09-11-1999
			US	6291580 B1	18-09-2001
			ZA	9901389 A	24-08-1999
EP 791556	A	27-08-1997	JP	9227118 A	02-09-1997
			CA	2198051 A1	22-08-1997
			EP	0791556 A1	27-08-1997
			US	5786417 A	28-07-1998