

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 960 773

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

②① N° d'enregistrement national :

10 54337

⑤① Int Cl⁸ : **A 61 K 8/89** (2006.01), A 61 K 8/34, A 61 Q 1/00, 5/00,
19/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 03.06.10.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.12.11 Bulletin 11/49.

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

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

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

⑦② Inventeur(s) : KERGOSIEN GUILLAUME et SAMAIN
HENRI.

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

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ PROCÉDES DE TRAITEMENT COSMÉTIQUE UTILISANT UN REVÊTEMENT A BASE D'UN POLYMÈRE
POLYAMIDE-POLYETHER.

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé de traite-
ment cosmétique d'une matière kératinique impliquant l'ap-
plication sur ladite matière kératinique d'un revêtement
formé in situ à partir d'une composition liquide comprenant
dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un po-
lymère polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et
au moins un solvant organique.

La présente invention concerne également un ensemble
cosmétique comprenant

a) au moins une composition liquide comprenant dans
un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyami-
de-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un
solvant organique;

b) un dispositif d'application de la dite composition sur
les matières kératiniques.

FR 2 960 773 - A1



PROCEDES DE TRAITEMENT COSMETIQUE UTILISANT UN REVETEMENT A BASE D'UN POLYMERE POLYAMIDE-POLYETHER

- 5 La présente invention concerne un procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique impliquant au moins l'application sur ladite matière kératinique d'un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polymère polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.
- 10 La présente invention concerne également un ensemble cosmétique comprenant
- a) au moins une composition liquide comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique ;
 - b) un dispositif d'application de la dite composition sur les matières kératiniques.
- 15 L'objectif de la présente invention est de réaliser de nouveaux revêtements cosmétiques pour les matières kératiniques notamment pour la peau, les lèvres, les cheveux, les cils, sourcils et les ongles qui soient résistants sur ces substrats, qui puissent s'étaler facilement et de manière homogène sur toute la zone à traiter, qui
- 20 ne produisent pas de tiraillement, qui soit insensibles, ne produisent pas d'effet brillant, qui soient résistants aux mouvements, aux frottements, résistants à l'eau sans limiter les échanges gazeux comme la vapeur d'eau ou l'oxygène afin de permettre aux matières kératiniques ainsi revêtues de respirer.
- 25 Un autre objectif de l'invention est aussi de rechercher des revêtements qui s'éliminent facilement.
- Un autre objectif de l'invention est aussi de rechercher aussi des matières aptes à former un revêtement avec lequel on peut réaliser plusieurs niveaux d'épaisseur.
- 30 Un autre objectif de l'invention est aussi de rechercher des revêtements de faibles épaisseurs sans perdre ses propriétés de résistance : moins de 10 µm en particulier.
- 35 Pour pouvoir permettre un bon étalement des matières aptes à donner un revêtement, on utilise en général des formulations comprenant ladite matière en solution ou en dispersion avec un ou plusieurs solvants. On recherche un séchage le plus rapide possible afin de ne pas demander à la personne de ne pas toucher les zones kératiniques revêtues comme la peau pendant un long séchage. Les revêtements cosmétiques réalisés sont en général peu résistants et ne conviennent
- 40 pas.
- Si la matière apte à former le revêtement est trop rigide, le revêtement ainsi obtenu a tendance à tirer la matière kératinique recouverte en particulier la peau. Pour réduire les problèmes de tiraillement, on peut réaliser des revêtements très fins et ce
- 45 en utilisant des faibles concentrations de matière. Toutefois, le revêtement ainsi obtenu a tendance à ne pas résister aux mouvements, aux frottements, voire n'est pas homogène. (il y a des trous). Les trous nuisent à la tenue du revêtement car forment des points de décollement.

Pour remédier aux problèmes de tiraillement, on peut également utiliser une matière apte à former un revêtement qui est élastomérique. Toutefois, le plus souvent, le revêtement ainsi formé adhère mal à la matière kératinique et ne résiste pas longtemps. En particulier, si le revêtement est fin, il se décolle encore plus rapidement, voire se fractionne. De plus, les matières élastomériques en solution sont souvent collantes. Cela donne des effets d'inconfort difficiles à surmonter. Il est aussi possible de choisir des matières élastomériques en dispersion (latex), mais pour obtenir un film, les règles de la coalescence obligent à utiliser des matières qui vont poser des problèmes une fois le revêtement réalisé : toucher un peu collant, ou
brillance.

Pour remédier à ces inconvénients, les formulateurs de matériaux de revêtement cosmétiques se sont tournés vers des revêtements à base de corps gras ou vers des technologies de formation de revêtement par réaction chimique in situ.

Les premiers types de matériaux à base de corps gras qui sont largement utilisés, présentent l'avantage d'être facilement étalables. Mais, ce type de revêtement présente une résistance limitée notamment aux frottements. Ils donnent de bons résultats pour réaliser des fonds de teint, mais ne conviennent pas pour réaliser des revêtements très résistants et en particulier des revêtements étanches.

Les seconds types donnent des revêtements intéressants mais sont limités aux traitements de petites zones. De plus, ils donnent des revêtements peu adhérents et de fait sont très peu recherchés.

La demanderesse au cours de ses recherches a découvert de manière surprenante que l'on pouvait atteindre les objectifs énoncés précédemment en utilisant un revêtement formé à partir d'une composition liquide comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

La présente invention concerne un procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique, caractérisé par le fait qu'il comprend au moins une étape d'application sur ladite matière kératinique d'un revêtement formé à partir d'une composition liquide comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

La présente invention concerne également un ensemble cosmétique comprenant
c) au moins une composition liquide comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique ;
d) un dispositif d'application de la dite composition sur la matière kératinique à traiter.

Par "cosmétiquement acceptable" on entend compatible avec la peau, les lèvres, les ongles, le cuir chevelu, les cheveux, cils, sourcils et les muqueuses qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables susceptibles de détourner le consommateur d'utiliser cette composition.

Par « matière kératinique », on entend la peau, les lèvres, les ongles, le cuir chevelu, les phanères : cheveux, cils, sourcils et les muqueuses.

5 Par « composition liquide », on entend une composition ne se présentant pas sous une forme solide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760mm de Hg). Les compositions conformes à l'invention comprenant le polymère polyamide-polyéther se présentent de préférence sous forme de solution organique ou d'émulsion (macroémulsion, microémulsion, nanoémulsion).

10 **POLYMERES POLYAMIDE-POLYETHER**

Les polymères du type polyamide-polyéther utilisés conformément à la présente invention sont de préférence aptes à conduire, par séchage à température ambiante et à un taux d'humidité relative de 55%, à un matériau présentant un profil
15 mécanique défini par au moins :

- un taux d'allongement à la rupture (ϵ) supérieur ou égal à 150%,
- une recouvrance instantanée (R_i) supérieur ou égal à 75% après un allongement de 150%,
- une recouvrance à 300 secondes (R_{300s}) supérieur à 80%, après un allongement de
20 150%.

Par « taux d'humidité relative », on entend au sens de la présente invention, le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air sur la pression de vapeur saturante à la même température et pression. Ce taux permet de mesurer le
25 rapport entre le contenu en vapeur d'eau de l'air et sa capacité maximale à en contenir dans ces conditions. Le taux d'humidité relative est mesuré à l'aide d'un hygromètre.

Au sens de la présente invention, l'allongement à la rupture (ϵ) d'un matériau définit la capacité de celui-ci à s'allonger avant de rompre lorsqu'il est sollicité en traction. Le taux d'allongement du matériau est mesuré en pourcentage.
30

Au sens de la présente invention, la recouvrance instantanée (R_i) d'un matériau définit la capacité de celui-ci à retrouver sa forme initiale ou une forme sensiblement identique à sa forme initiale après avoir été déformé suite à un allongement au cours d'une sollicitation en traction. La recouvrance du matériau est également mesurée en pourcentage.
35

Au sens de la présente invention, le taux d'allongement à la rupture et la recouvrance sont évalués aux moyens des essais de traction décrits ci-après.
40

Pour effectuer les essais de traction, on réalise un film destiné à la réalisation d'éprouvettes en appliquant dans une matrice en téflon la quantité suffisante de mélange comprenant le ou les polymères élastomères filmogènes pour obtenir un
45 film d'épaisseur de $500 \mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$. Le séchage est poursuivi jusqu'à ce que le poids du film n'évolue plus, ce qui peut représenter typiquement 12 jours.

En particulier, au sens de la présente invention, on entend par « film destiné à la réalisation ou fabrication d'éprouvettes », un film obtenu par séchage dudit ou
50 desdits polymères élastomères filmogènes, à température ambiante ($22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) et

à un taux d'humidité relative de $55\% \pm 5\%$, à partir d'un mélange contenant au moins 3% de matières actives, c'est-à-dire 3% en poids de polymère élastomère filmogène par rapport au poids total du mélange.

- 5 Dans le cas où le mélange servant à réaliser le film pour la fabrication d'éprouvettes contient moins de 3% en poids de matières actives, on effectue une opération de concentration préalable, par exemple en évaporant une partie du solvant de façon à ce que le mélange contienne au moins 3% en polymères élastomères. Cette opération permet d'éviter les séchages trop longs.

10 On découpe ensuite le film obtenu en éprouvettes de forme rectangulaire, d'une longueur de 80 mm et d'une largeur de 15 mm.

- 15 Les essais sont réalisés sur un appareil commercialisé sous l'appellation Lloyd ou commercialisé sous l'appellation Zwick dans les mêmes conditions de températures et d'humidité que pour le séchage, c'est-à-dire une température ambiante ($22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) et à un taux d'humidité relative de $55\% \pm 5\%$.

20 Les éprouvettes sont étirées à la vitesse de 20mm/min et la distance entre les mors est de 50 ± 1 mm.

Pour déterminer la recouvrance instantanée (R_i), on procède comme suit :

- on étire l'éprouvette de 150 % ($\epsilon_{\max}$), c'est-à-dire 1,5 fois sa longueur initiale (l_0),
 - on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 20mm/min, et on mesure l'allongement de l'éprouvette en pourcentage, après retour à charge nulle (ϵ_i).

La recouvrance instantanée en % (R_i) est donnée par la formule ci-après :

$$R_i = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{\max}) \times 100$$

- 30 Pour déterminer la recouvrance à 300 secondes, on maintient à contrainte nulle pendant 300 secondes supplémentaires, l'éprouvette ayant subi les opérations précédentes, et on mesure son taux d'allongement en pourcentage (ϵ_{300s}). En d'autres termes, la recouvrance à 300 secondes correspond au taux d'allongement résiduel de l'éprouvette 300 secondes après le retour à charge nulle (ϵ_i).

40 Ainsi, la recouvrance à 300 secondes (R_{300s}) d'un matériau définit la capacité de celui-ci à retrouver sa forme ou une forme sensiblement identique à sa forme initiale au bout de 300 secondes supplémentaires après le retour à charge nulle (ϵ_i) et après avoir été déformé suite un allongement au cours d'une sollicitation en traction.

La recouvrance à 300 secondes en pourcentage (R_{300s}) est donc donnée par la formule ci-après :

$$45 \quad R_{300s} = ((\epsilon_{\max} - \epsilon_i) / \epsilon_{300s}) \times 100$$

De préférence, les polymères du type polyamide-polyéther présentent une résistance à la traction caractérisée par une force à la rupture (ASTM D 638) supérieure à 20MPa, de préférence supérieure à 25MPa, de préférence supérieure à 30MPa.

50

De préférence également, les polymères du type polyamide-polyéther de l'invention seront insolubles dans l'eau.

Selon un mode particulier de l'invention, les polymères du type polyamide-polyéther de l'invention présentent une perméabilité à la vapeur d'eau supérieure à 1000 g/m²/24h. Cette perméabilité est déterminée en mesurant la quantité de vapeur d'eau en grammes qui traverse un m² de revêtement en 24 heures, d'une zone humide vers une zone sèche (ASTM E 96 E). Les conditions opératoires retenues sont un pourcentage d'humidité relative de 90% et une température de 38°C. La mesure est réalisée sur un échantillon de revêtement de 15µm d'épaisseur. La mesure de perméabilité peut être mesurée en utilisant un équipement de mesure de la perméabilité tel que l'équipement portant la référence PERMETM W3-060 disponible auprès de la société LABTHINK INSTRUMENTS CO LIMITED.

Selon un autre mode particulier de l'invention, les polymères du type polyamide-polyéther de l'invention peuvent être caractérisés par des propriétés d'adhésion sur la peau supérieures aux propriétés d'adhésion obtenues avec des polymères élastomères résistants à l'eau conventionnels tels que certaines dispersions de polyuréthane en phase aqueuse disponible notamment sous la référence Baycusan C1001 chez Bayer.

Les polymères polyamides-polyéthers de l'invention seront de préférence choisis parmi des copolymères à blocs polyamides (en particulier polyamide-6 ou polyamide-12) et à blocs polyéthers (en particulier polyéthylène glycol ou polytétraméthylène glycol).

Les copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers selon l'invention résultent de la co-polycondensation de séquences polyamides à extrémités réactives avec des séquences polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

1) Séquences polyamides à bouts de chaîne diamines avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes dicarboxyliques.

2) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des séquences polyoxyalkylènes à bouts de chaînes diamines obtenues par cyanoéthylation et hydrogénation de séquences polyoxyalkylène alpha-oméga dihydroxylées aliphatiques appelées polyétherdiols.

3) Séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques avec des polyétherdiols, les produits obtenus étant, dans ce cas particulier, des polyétheresteramides. Les copolymères de l'invention sont avantageusement de ce type. Les séquences polyamides à bouts de chaînes dicarboxyliques proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'un diacide carboxylique limiteur de chaîne.

Les séquences polyamides à bouts de chaînes diamines proviennent par exemple de la condensation de précurseurs de polyamides en présence d'une diamine limiteur de chaîne.

Les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers de l'invention peuvent aussi comprendre des motifs répartis de façon aléatoire. Ces polymères peuvent être préparés par la réaction simultanée du polyéther et des précurseurs des blocs polyamides.

5

Par exemple, on peut faire réagir du polyétherdiol, des précurseurs de polyamide et un diacide limiteur de chaîne. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

10

On peut aussi faire réagir du polyétherdiamine, des précurseurs de polyamide et un diacide limiteur de chaîne. On obtient un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

15

On peut utiliser avantageusement trois types de blocs polyamides.

20

Selon un premier type les séquences polyamides proviennent de la condensation d'un diacide carboxylique et d'une diamine.

Selon un deuxième type les séquences polyamides résultent de la condensation d'un ou plusieurs acides alpha oméga aminocarboxyliques et/ou d'un ou plusieurs lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone en présence d'un diacide carboxylique ayant de 4 à 12 atomes de carbone ou d'une diamine.

25

Selon un troisième type les séquences polyamides résultent de la condensation d'au moins un acide alpha oméga aminocarboxylique (ou un lactame), au moins une diamine et au moins un diacide carboxylique.

30

Selon une variante de ce troisième type les blocs polyamides résultent de la condensation d'au moins deux acides alpha oméga aminocarboxyliques ou d'au moins deux lactames ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou d'un lactame et d'un acide aminocarboxylique n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone en présence éventuelle d'un limiteur de chaîne. Avantageusement les blocs polyamides du deuxième type sont en polyamide 12 ou en polyamide 6. A titre d'exemples de séquences polyamides du troisième type on peut citer les suivantes :

35

a) 6.6/Pip. 10/12 dans laquelle 6.6 désigne des motifs hexaméthylèneadipamide (l'hexaméthylènediamine condensée avec l'acide adipique). Pip. 10 désigne des motifs résultant de la condensation de la pipérazine et de l'acide sébacique. 12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame. Les proportions en poids sont respectivement 25 à 35/20 à 30/20 à 30 ; le total étant 80 et avantageusement 30 à 35 /22 à 27/22 à 27 ; le total étant 80. Par exemple les proportions 32 / 24 / 24 conduisent à une température de fusion de 122 à 137 °C.

45

b) 6.6/6.10/11/12 dans laquelle 6.6 désigne l'hexaméthylène diamine condensée avec l'acide adipique 6.10 désigne l'hexaméthylène diamine condensée avec l'acide sébacique 11 désigne des motifs résultant de la condensation de l'acide

50

aminoundécanoïque 12 désigne des motifs résultant de la condensation du lauryllactame. Les proportions en poids sont respectivement 10 à 20 / 15 à 25/ 10 à 20 /15 à 25 ; le total étant 70 avantageusement : 12 à 16 / 18 à 25 / 12 à16 /18 à 25 ; le total étant 70. Par exemple les proportions 14/21/14/21 conduisent à une

5 température de fusion de 119 à 131 °C.

Les blocs polyamides sont obtenus en présence d'un diacide ou d'une diamine limiteur de chaîne si on veut des blocs polyamides à extrémités acides ou amines. Si les précurseurs comprennent déjà un diacide ou une diamine il suffit par exemple de

10 l'utiliser en excès. A titre d'exemple d'acide alpha omega amino carboxylique aliphatique on peut citer les acides aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11- undécanoïque et amino-12-dodécanoïque. A titre d'exemple de lactame on peut citer le caprolactame, l'oenantholactame et le lauryllactame. A titre d'exemple de

15 diamines aliphatiques on peut citer l'hexaméthylènediamine, la dodécaméthylènediamine et la triméthylhexaméthylène diamine. A titre d'exemple de diacides cycloaliphatiques on peut citer l'acide 1,4-cyclohexyldicarboxylique. A titre d'exemple de diacides aliphatiques on peut citer les acides butane-dioïque, adipique, azélaïque, subérique, sébacique, dodécanedicarboxylique, les acides gras dimérisés (ces acides gras dimérisés ont de préférence une teneur en dimère d'au moins 98%;

20 de préférence ils sont hydrogénés; ils sont commercialisés sous la marque "PRIPOL" par la société "UNICHEMA", ou sous la marque EMPOL par la société HENKEL) et les Polyoxyalkylènes - α,ω diacides. A titre d'exemple de diacides aromatiques on peut citer les acides téréphtalique (T) et isophtalique (I). Les diamines cycloaliphatiques peuvent être les isomères des bis-(4-aminocyclohexyl)-méthane

25 (BACM), bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)méthane (BMACM), et 2-2-bis-(3-méthyl-4-aminocyclohexyl)-propane(BMACP), et para-amino-di-cyclo-hexyl-méthane (PACM). Les autres diamines couramment utilisées peuvent être l'isophoronediamine (IPDA), la 2,6-bis-(aminométhyl)-norbornane (BAMN) et la pipérazine.

30 Les blocs polyéthers peuvent représenter 5 à 85 % en poids du copolymère à blocs polyamides et polyéthers.

Les blocs polyéthers sont constitués de motifs oxyde d'alkylène. Ces motifs peuvent être par exemple des motifs oxyde d'éthylène, des motifs oxyde de propylène ou

35 tétrahydrofurane (qui conduit aux enchaînements polytétraméthylène glycol). On utilise ainsi des blocs PEG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde d'éthylène, des blocs PPG c'est à dire ceux constitués de motifs oxyde de propylène, des motifs polytriméthylène ether de glycol (de tels copolymères avec des blocs polytriméthylène ether sont décrits dans le brevet US 6590065), et des blocs PTMG

40 c'est à dire ceux constitués de motifs tetraméthylène glycols appelés aussi polytétrahydrofurane.

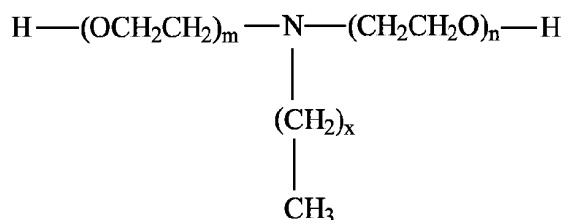
On utilise avantageusement des blocs PEG ou des blocs obtenus par oxyéthylation de bisphénols, tels que par exemple le bisphénol A. Ces derniers produits sont

45 décrits dans le brevet EP 613 919.

Les blocs polyéthers peuvent aussi être constitués d'amines primaires éthoxylées.

On utilise avantageusement aussi ces blocs. A titre d'exemple d'amines primaires éthoxylées on peut citer les produits de formule :

5



10

dans laquelle m et n sont compris entre 1 et 20 et x entre 8 et 18. Ces produits sont disponibles dans le commerce sous la marque NORAMOX® de la société CECA et sous la marque GENAMIN® de la société CLARIANT.

15

La quantité de blocs polyéther dans ces copolymères à blocs polyamides et blocs polyéthers est avantageusement de 10 à 70% en poids du copolymère et de préférence de 35 à 60%.

20

Les blocs polyétherdiols sont soit utilisés tels quels et copolycondensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques, soit ils sont aminés pour être transformés en polyéther diamines et condensés avec des blocs polyamides à extrémités carboxyliques. Ils peuvent être aussi mélangés avec des précurseurs de polyamide et un limiteur de chaîne diacide pour faire les polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers ayant des motifs répartis de façon statistique.

25

La masse molaire en nombre Mn des séquences polyamides est comprise entre 500 et 10000 et de préférence entre 500 et 4000 sauf pour les blocs polyamides du deuxième type.

30

La masse Mn des séquences polyéther est comprise entre 100 et 6 000 et de préférence entre 200 et 3 000.

35

Ces polymères à blocs polyamides et blocs polyéthers qu'ils proviennent de la copolycondensation de séquences polyamides et polyéthers préparées auparavant ou d'une réaction en une étape présentent, par exemple, une viscosité intrinsèque entre 0,8 et 2,5 mesurée dans le métacrésol à 25°C pour une concentration initiale de 0,8 g/100 ml.

40

S'agissant de la préparation des copolymères à blocs polyamides et blocs polyether, ils peuvent être préparés par tout moyen permettant d'accrocher les blocs polyamide et les blocs polyéther.

45

En pratique, on utilise essentiellement deux procédés l'un dit en 2 étapes, l'autre en une étape.

Dans le procédé en deux étapes on fabrique d'abord les blocs polyamides puis dans une deuxième étape on accroche les blocs polyamides et les blocspolyéthers.

Dans le procédé en une étape on mélange les précurseurs de polyamide, le limiteur de chaînes et le polyéther; on obtient alors un polymère ayant essentiellement des blocs polyéthers, des blocs polyamides de longueur très variable, mais aussi les différents réactifs ayant réagi de façon aléatoire qui sont répartis de façon aléatoire (statistique) le long de la chaîne polymère.

Que ce soit en une ou deux étapes il est avantageux d'opérer en présence d'un catalyseur. On peut utiliser les catalyseurs décrits dans les brevets US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 et US 4 332 920, WO 04 037898, EP 1262527, EP 1270211, EP 1136512, EP 1046675, EP 1057870, EP 1155065, EP 506495 et EP 504058. Dans le procédé en une étape on fabrique aussi des blocs polyamide.

On utilisera plus particulièrement des copolymères à blocs polyamides (en particulier PA-6 ou PA-12) et à blocs polyéthers (en particulier polyéthylène glycol ou polytetraméthylène éther glycol) et encore plus particulièrement ceux vendus sous le nom PEBAX® par la société ARKEMA. De préférence, le polymère est choisi parmi les références PEBAX® 2533 SA 01, PEBAX® 2533 SD 02, PEBAX® 3533 SA 01, et PEBAX® 2533 SP 01. De préférence, le polymère selon l'invention est la référence PEBAX® 2533 SA 01.

Dans les compositions conformes à l'invention, le ou les polymères polyamide-polyéther sont, de préférence, présent à une concentration allant de 0,05 % à 20 % en poids, plus préférentiellement de 0,1 % à 15 % en poids, et par exemple de 0,25 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition. Les quantités varieront en fonction de l'application cosmétique souhaitée.

SOLVANTS ORGANIQUES

Le ou les solvants utilisés en présence du ou des polymères du type polyéther-polyamide peut être choisi parmi les monoalcools linéaires en C₁-C₄ en particulier l'éthanol ; les alcanes en C₁-C₃₀ comme les isododécanes, les paraffines ; les hydrocarbures fluorocarbonés comme le 1,1 difluoroéthane (152 a), 1,1,1,2-Tetrafluoro-éthane (134a), l'acétone, les gaz liquéfiés comme le diméthyléther.

Selon une forme particulière de l'invention, le ou les solvants organiques peuvent être également un ou des agents propulseurs dans un dispositif aérosol qui au moment de l'utilisation et de la sortie de la formulation solubilisent le polymère polyamide polyéther tel que défini précédemment.

On peut également citer les alcools gras, les amides gras, des carbonates d'alkylène comme le carbonate de propylène.

Dans les compositions conformes à l'invention, le ou les solvants organiques sont, de préférence, présent à une concentration allant de 40 % à 99 % en poids, plus préférentiellement de 60 % à 97 % en poids, et par exemple de 80 % à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition. Les quantités varieront en fonction de l'application cosmétique souhaitée.

AGENTS AIDANT OU MODIFIANT LES PROPRIETES DU REVETEMENT.

Les compositions de l'invention comprenant le ou les polyamide-polyéther peuvent comporter en plus au moins un agent aidant ou modifiant les propriétés du revêtement choisis notamment parmi des agents plastifiants, les agents facilitant la filmification, des agents de coalescence, des polymères filmogènes différents de ceux de l'invention, des charges, des fibres, des agents réticulants, des agents épaississants, des agents gélifiants, des polymères réticulables ou des monomères réactifs comme les cyanoacrylates cités dans la demande EP1649894.

Comme exemple d'agent plastifiant et/ou facilitant la filmification sur la surface en matière kératinique humaine, on peut utiliser ceux décrits dans le document FR-A-2 782 917.

On peut notamment utiliser les agents plastifiants ou agents de coalescence classiques tels que:

- les glycols et leurs dérivés tels que le diéthylène glycol éthyléther, le diéthylène glycol méthyléther, le diéthylène glycol butyléther ou encore le diéthylène glycol hexyléther, l'éthylène glycol éthyléther, l'éthylène glycol butyléther, l'éthylène glycol hexyléther, le pentylène glycol,
- les esters de glycérol,
- les dérivés de propylène glycol et en particulier le propylène glycol phényléther, le propylène glycol diacétate, le dipropylène glycol butyléther, le tripropylène glycol butyléther, le propylène glycol méthyléther, le dipropylène glycol éthyléther, le tripropylène glycol méthyléther et le diéthylène glycol méthyléther, le propylène glycol butyléther,
- les esters d'acides notamment carboxyliques, tels que des citrates, des phtalates, des adipates, des carbonates, des tartrates, des phosphates, des sébaçates, ou composés de coalescence minéraux tels que des sels de zinc, d'aluminium, de calcium, de magnésium, de manganèse,
- leurs mélanges.

Le ou les agents aidant ou modifiant les propriétés du revêtement peuvent également conférer au revêtement obtenu un caractère d'imperméabilité à l'eau.

La quantité d'agent aidant ou modifiant les propriétés du revêtement peut être choisie par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à obtenir un système polymérique conduisant à un film ayant les propriétés mécaniques souhaitées, tout en conservant à la composition les propriétés cosmétiques recherchées. En pratique, cette quantité varie de 0,01 % à 25 % du poids total de la composition et mieux de 0,01 % à 15 % par rapport au poids total de la composition.

REVETEMENT

Les compositions liquides conformes à l'invention comprenant le ou les polymères polyamide-polyether formeront de préférence après séchage un film in situ sur la surface de la matière kératinique à traiter.

On entend par « film » un solide fin et préhensible. On entend par "fin", un solide ayant une épaisseur d'au moins 1µm, encore plus préférentiellement d'au moins 5µm. Un tel film peut avoir une forme de carré, de rectangle, de disque ou toute autre forme.

5

Le film ainsi obtenu dans ces conditions peut présenter selon l'application recherchée une épaisseur de 1 µm à 1000 µm, de préférence de 4 à 200 µm et mieux encore de 8 à 100 µm. Il peut avoir une surface de 10 à 800 cm² et de préférence de 40 cm² à 200 cm².

10

Dans certaines applications notamment pour la peau, on cherchera à réaliser des films ayant une épaisseur allant de 1µm à 10µm, encore plus préférentiellement de 1 à 6 µm. Un tel film peut avoir une forme de carré, de rectangle, de disque ou toute autre forme.

15

APPLICATIONS COSMETIQUES

20

Selon un mode particulier de l'invention, le procédé de traitement cosmétique conforme à l'invention peut prévoir une étape supplémentaire permettant de provoquer le séchage du ou des polymères polymamide-éther comme l'application d'un apport d'énergie comme un séchoir, un fer (pour les cheveux), l'application d'un mélange liquide vapeur (notamment pour les cheveux), l'application d'infra-rouges, d'ultra-sons, de micro-ondes, de vibrations ou des mouvements de rotation.

25

Selon un autre mode particulier de l'invention, le procédé de traitement cosmétique conforme à l'invention peut prévoir une étape supplémentaire pour faciliter l'élimination du revêtement comme par exemple l'application d'agents solubilisants, des tensioactifs, des poudres ou des composés réactifs avec le ou les polymères constituant le revêtement.

30

Selon un autre mode particulier de l'invention, le procédé de traitement cosmétique conforme à l'invention peut prévoir

35

(i) une étape traitement préalable des matières kératiniques et/ou
(ii) une étape de traitement préalable de la composition contenant le polymère polyamide-polyéther comme par exemple un chauffage pour par exemple fluidifier la composition, une agitation comme une centrifugation, une redispersion.

40

Selon une forme particulière de l'invention, le procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique peut consister à

a) appliquer sur ladite matière kératinique humaine une composition cosmétique (A) comprenant au moins un agent de traitement des matières kératiniques ;

b) éventuellement effectuer un rinçage et/ou un séchage ;

c) appliquer sur ladite matière kératinique un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) liquide comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au

45

moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

50

A titre d'exemple pour illustrer ce procédé de traitement cosmétique particulier, on peut colorer la peau, les lèvres, les ongles, les cheveux, les cils ou les sourcils par une première composition colorante (A) et capturer le ou les colorants appliqués sur

la peau par l'application du revêtement formé in situ sur la peau à partir de la composition (B).

Dans un mode particulier de l'invention, en utilisant un revêtement imperméable à l'eau mais perméable à la vapeur d'eau, on peut introduire dans la composition (A) un composé actif sensible à l'eau. Celui-ci est appliqué par exemple sur la peau dans la première étape. Puis on applique le revêtement avec la composition (B). Par la suite, le composé actif peut être dissous ou activé par l'action de l'eau de la transpiration, l'eau de l'air ou de l'eau ajouté.

Selon une autre forme particulière de l'invention, le procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique humaine peut consister à

a) appliquer sur ladite matière kératinique un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) liquide comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique ;

b) éventuellement effectuer un rinçage et/ou un séchage ;

c) appliquer sur ladite matière kératinique une composition cosmétique (A) au moins un agent de traitement des matières kératiniques.

A titre d'exemple pour illustrer ce procédé de traitement cosmétique particulier, on peut protéger la peau ou les cheveux par l'application du revêtement formé in situ sur la peau à partir de la composition (B) avant de colorer la peau ou les cheveux pour éviter le tâchage en de hors de la zone à colorer.

Un autre objet de l'invention est donc un ensemble cosmétique comprenant au moins :

(i) une première composition (A) telle que définie précédemment ;

(ii) une deuxième composition (B) telle que définie précédemment.

Dans un mode particulier de l'invention, en utilisant un revêtement imperméable à l'eau mais perméable à la vapeur d'eau, on peut introduire un composé actif sensible à l'eau dans la composition (B). L'actif hydrosensible peut réagir, se solubiliser ou s'hydrater sans risque d'être éliminé puisqu'il est capturé par le revêtement. Ce procédé est particulièrement adaptés aux composés réactifs comme les réducteurs, les oxydants, les composés réticulables, les sels, les colorants, les agents fluorescents.

Les agents de traitement des matières kératiniques pouvant être utilisés selon les différents modes de procédé de traitement cosmétique de l'invention sont divers. Ils peuvent être choisis notamment parmi les agents de soin pour les cheveux comme les agents anti-pelliculaires, les agents de conditionnement, les agents participant à la coloration des cheveux comme les précurseurs de colorant d'oxydation, les colorants directs, les agents réducteurs, les oxydants ; les actifs de soin pour la peau comme notamment les filtres solaires, les antitranspirants, les déodorants, les agents destinés à amener de la couleur sur la peau, les lèvres, le visage, les ongles, les cils ou sourcils comme les autobronzants , les pigments, les nacres, les colorants directs ; les agents destinés à amener de la brillance, de la matité, des agents destinés à produire des effets optiques, les agents fluorescents ; les parfums.

La présente invention concerne également un ensemble cosmétique comprenant

- a) au moins une composition liquide telle que définie précédemment comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique ;
- 5 b) un dispositif d'application de la dite composition sur la matière kératinique à traiter.

Les dispositifs d'application pouvant être utilisés selon l'invention sont choisis parmi les dispositifs appropriés pour une application capillaire ou pour une application pour le maquillage, le soin de la peau, du corps, des lèvres, des cils, des sourcils ou des ongles. On peut citer notamment des dispositifs comprenant la composition liquide sous forme pressurisée comme les aérosols, les spays, les différents types de dispositifs de pulvérisation. On peut citer également des pinceaux, des spatules, des applicateurs sous forme de mousse éventuellement floquée, des éponges, des lingettes, des brosses, des tampons, des roll-ons, etc....

I/ APPLICATIONS CAPILLAIRES

1) Coiffage

La présente invention a également pour objet un procédé de mise en forme et/ou de maintien des cheveux qui consiste à appliquer sur les cheveux un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide telle que définie précédemment comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

2) Traitement antipelliculaire

La présente invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique antipelliculaire caractérisé par le fait qu'on applique sur le cuir chevelu et/ou les cheveux un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide (B) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion, au moins un solvant organique et au moins un agent antipelliculaire.

La présente invention a également pour objet un procédé de traitement cosmétique antipelliculaire caractérisé par le fait qu'

- 1) on applique sur le cuir chevelu et/ou les cheveux a) une composition (A) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un agent antipelliculaire
- 2) éventuellement, on effectue ensuite un rinçage et/ou un lavage au shampoing et/ou un séchage partiel ou total du cuir chevelu et/ou des cheveux,
- 3) on applique sur ladite matière kératinique humaine un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide (B) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

Un autre objet de l'invention est donc un ensemble cosmétique comprenant au moins :

- (i) une première composition (A) telle que définie précédemment ;

- (ii) une deuxième composition (B) telle que définie précédemment.

Les agents antipelliculaires peuvent être choisis notamment parmi le Zinc Pyrithione, le Sulfure de Sélénium, la Piroctone Olamine (OCTOPYROX de Clariant International) ou leurs mélanges.

2) Coloration des cheveux

La présente invention a également pour objet un procédé de coloration capillaire comprenant les étapes suivantes

1) on applique sur les dites cheveux a) une composition (A) colorante directe ou d'oxydation pendant un temps suffisant pour développer la couleur,

2) éventuellement, on effectue ensuite un rinçage et/ou un lavage au shampoing et/ou un séchage partiel ou total des cheveux ,

3) on applique sur ladite matière kératinique humaine un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide (B) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

La présente invention a également pour objet un procédé de coloration capillaire comprenant les étapes suivantes

1) on applique sur ladite matière kératinique humaine un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide (B) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

2) éventuellement, on effectue ensuite un rinçage et/ou un lavage au shampoing et/ou un séchage partiel ou total des cheveux ,

3) on applique sur les dites cheveux a) une composition (A) colorante directe ou d'oxydation pendant un temps suffisant pour développer la couleur.

Selon une première variante, on peut appliquer en plus sur les cheveux un mélange eau liquide/vapeur d'eau dont la température est d'au moins 35°C. Cette étape peut être effectuée après l'étape 1 ou après l'étape 2.

Selon une deuxième variante, on peut appliquer en plus sur les cheveux un fer chauffant dont la température est supérieure ou égale à 60°C. Cette étape s'effectue après l'application de la composition colorante (A) ou du revêtement formé à partir de la composition (B).

La nature et la concentration des colorants présents dans la composition (A) colorante n'est pas critique.

Dans le cas des colorations directes éclaircissantes les compositions colorantes (A) résultent du mélange au moment de l'emploi d'une composition colorante (A₁) contenant un ou plusieurs colorants directs et d'une composition (A₂) contenant un ou plusieurs agents oxydants.

Dans le cas des colorations d'oxydation, les compositions colorantes (A) résultent du mélange au moment de l'emploi d'une composition colorante (A₁) contenant une ou plusieurs bases d'oxydation et éventuellement un ou plusieurs coupleurs et/ou un ou

plusieurs colorants directs et d'une composition (A₂) contenant un ou plusieurs agents oxydants. Dans un cas particulier de l'invention, les composés peuvent être autooxydables, c'est-à-dire s'oxydant par contact avec l'air. Dans ce cas, on utilise des composés tels que des composés aromatiques portant une ou plusieurs fonctions hydroxyles, tels que le catéchol, le 5,6 dihydroxyindole, ou des polyphénols naturels.

L'invention a également pour objet un agent de coloration multi-composants ou kit comportant un premier composant comprenant une composition (A) de coloration directe et un deuxième composant comprenant une composition (B) telle que définie précédemment.

L'invention a également pour objet un agent de coloration multi-composants ou kit comportant un premier composant comprenant une composition (A₁) comprenant un ou plusieurs colorants directs, un deuxième composant comprenant une composition (A₂) contenant un ou plusieurs agents oxydants et un troisième composant comprenant une composition (B) Telle que définie précédemment.

L'invention a également pour objet un agent de coloration multi-composants ou kit comportant un premier composant comprenant une composition (A₁) contenant un ou plusieurs précurseurs de colorants d'oxydation, un deuxième composant comprenant une composition (A₂) contenant un ou plusieurs agents oxydants et un troisième composant comprenant une composition (B) telle que définie précédemment.

Colorants directs

En ce qui concerne les colorants directs, ces derniers sont plus particulièrement choisis parmi les espèces ioniques ou non ioniques, de préférence cationiques ou non ioniques.

A titre d'exemples de colorants directs convenables, on peut citer les colorants directs azoïques ; méthiniques ; carbonyles ; aziniques ; nitrés (hétéro)aryle ; tri-(hétéro)aryle méthanes ; les porphyrines ; les phtalocyanines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.

Plus particulièrement, les colorants azoïques comprennent une fonction -N=N- dont les deux atomes d'azote ne sont pas simultanément engagés dans un cycle. Il n'est toutefois pas exclu que l'un des deux atomes d'azote de l'enchaînement -N=N- soit engagé dans un cycle.

Les colorants de la famille des méthines sont plus particulièrement des composés comprenant un ou plusieurs enchaînements choisis parmi >C=C< et -N=C< dont les deux atomes ne sont pas simultanément engagés dans un cycle. Il est toutefois précisé que l'un des atomes d'azote ou de carbone des enchaînements peut être engagé dans un cycle. Plus particulièrement, les colorants de cette famille sont issus de composés de type méthine, azométhine, mono- et di- arylméthane, indoamines (ou diphénylaminés), indophénols, indoanilines, carbocyanines, azacarbocyanines et leurs isomères, diazacarbocyanines et leurs isomères, tétraazacarbocyanines, hémicyanines

Concernant les colorants de la famille des carbonyles, on peut citer par exemple les colorants choisis parmi les acridone, benzoquinone, anthraquinone, naphthoquinone, benzanthrone, anthranthrone, pyranthrone, pyrazolanthrone, pyrimidinoanthrone, flavanthrone, idanthrone, flavone, (iso)violanthrone, isoindolinone, benzimidazolone, isoquinolinone, anthrapyridone, pyrazoloquinazolone, périnone, quinacridone, quinophthalone, indigoïde, thioindigo, naphthalimide, anthrapyrimidine, dicétopyrrolopyrrole, coumarine.

Concernant les colorants de la famille des azines cycliques, on peut citer notamment les azine, xanthène, thioxanthène, fluorindine, acridine, (di)oxazine, (di)thiazine, pyronine.

Les colorants nitrés (hétéro)aromatiques sont plus particulièrement des colorants directs nitrés benzéniques ou nitrés pyridiniques.

Concernant les colorants de type porphyrines ou phtalocyanines, on peut mettre en œuvre des composés cationiques ou non, comprenant éventuellement un ou plusieurs métaux ou ions métalliques, comme par exemple des métaux alcalins et alcalino-terreux, le zinc et le silicium.

A titre d'exemple de colorants directs particulièrement convenables, on peut citer les colorants nitrés de la série benzénique ; les colorants directs azoïques ; azométhiniques ; méthiniques ; les azacarbocyanines comme les tétraazacarbocyanines (tétraazapentaméthines) ; les colorants directs quinoniques et en particulier anthraquinoniques, naphthoquinoniques ou benzoquinoniques ; les colorants directs aziniques ; xanthéniques ; triarylméthaniques ; indoaminiques ; indigoïdes ; phtalocyanines, porphyrines et les colorants directs naturels, seuls ou en mélanges.

Ces colorants peuvent être des colorants monochromophoriques (c'est-à-dire ne comprenant qu'un seul colorant) ou polychromophoriques, de préférence di- ou tri-chromophoriques ; les chromophores pouvant être identiques ou non, de la même famille chimique ou non. A noter que qu'un colorant polychromophorique comprend plusieurs radicaux issus chacun d'une molécule absorbant dans le domaine visible entre 400 et 800 nm. De plus cette absorbance du colorant ne nécessite ni oxydation préalable de celui-ci, ni association avec d'autre(s) espèce(s) chimique(s).

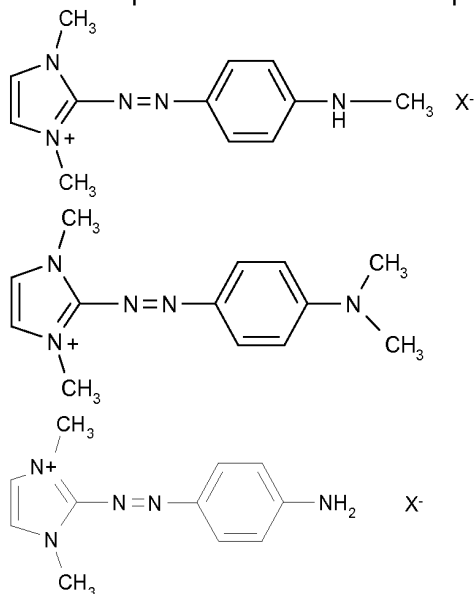
Dans le cas de colorants polychromophoriques, les chromophores sont reliés entre eux au moyen d'un ou plusieurs bras de liaison qui peut être cationique ou non.

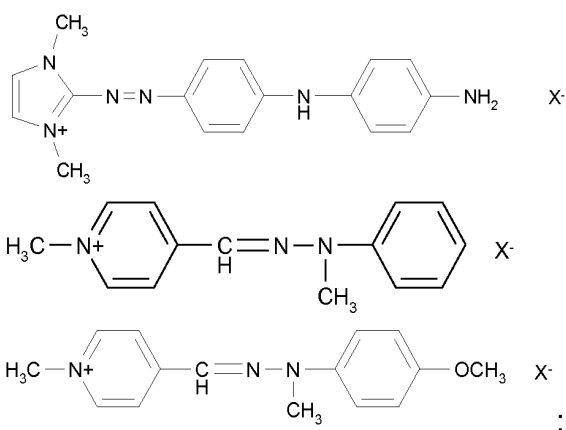
Parmi les colorants directs benzéniques utilisables selon l'invention, on peut citer de manière non limitative les composés suivants :

- 1,4-diamino-2-nitrobenzène,
- 1-amino-2 nitro-4-β- hydroxyéthylaminobenzène,
- 1-amino-2 nitro-4-bis(β-hydroxyéthyl)-aminobenzène,
- 1,4-bis(β -hydroxyéthylamino)-2-nitrobenzène,
- 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitro-4-bis-(β-hydroxyéthylamino)-benzène,
- 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitro-4-aminobenzène,
- 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitro-4-(éthyl)(β-hydroxyéthyl)-aminobenzène,
- 1-amino-3-méthyl-4-β-hydroxyéthylamino-6-nitrobenzène,

- 1-amino-2-nitro-4-β-hydroxyéthylamino-5-chlorobenzène,
 - 1,2-diamino-4-nitrobenzène,
 - 1-amino-2-β-hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène,
 - 1,2-bis-(β-hydroxyéthylamino)-4-nitrobenzène,
 - 5 - 1-amino-2-tris-(hydroxyméthyl)-méthylamino-5-nitrobenzène,
 - 1-Hydroxy-2-amino-5-nitrobenzène,
 - 1-Hydroxy-2-amino-4-nitrobenzène,
 - 1-Hydroxy-3-nitro-4-aminobenzène,
 - 1-Hydroxy-2-amino-4,6-dinitrobenzène,
 - 10 - 1-β-hydroxyéthoxy-2-β-hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène,
 - 1-Méthoxy-2-β-hydroxyéthylamino-5-nitrobenzène,
 - 1-β-hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène,
 - 1-β,γ-dihydroxypropyloxy-3-méthylamino-4-nitrobenzène,
 - 1-β-hydroxyéthylamino-4-β,γ-dihydroxypropyloxy-2-nitrobenzène,
 - 15 - 1-β,γ-dihydroxypropylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène,
 - 1-β-hydroxyéthylamino-4-trifluorométhyl-2-nitrobenzène,
 - 1-β-hydroxyéthylamino-3-méthyl-2-nitrobenzène,
 - 1-β-aminoéthylamino-5-méthoxy-2-nitrobenzène,
 - 1-Hydroxy-2-chloro-6-éthylamino-4-nitrobenzène,
 - 20 - 1-Hydroxy-2-chloro-6-amino-4-nitrobenzène,
 - 1-Hydroxy-6-bis-(β-hydroxyéthyl)-amino-3-nitrobenzène,
 - 1-β-hydroxyéthylamino-2-nitrobenzène,
 - 1-Hydroxy-4-β-hydroxyéthylamino-3-nitrobenzène.
- 25 Parmi les colorants directs azoïques, azométhines, méthines ou tétraazapentaméthines utilisables selon l'invention on peut citer les colorants cationiques décrits dans les demandes de brevets WO 95/15144, WO 95/01772 et EP 714954 ; FR 2189006, FR 2285851, FR-2140205, EP 1378544, EP 1674073.

- 30 Parmi on peut aussi citer les composés suivants :





On peut également citer parmi les colorants directs azoïques les colorants suivants, décrits dans le COLOUR INDEX INTERNATIONAL 3e édition :

- 5
- Disperse Red 17
 - Basic Red 22
 - Basic Red 76
 - Basic Yellow 57
- 10
- Basic Brown 16
 - Basic Brown 17
 - Disperse Black 9.

On peut aussi citer le 1-(4'-aminodiphénylazo)-2-méthyl-4bis-(β-hydroxyéthyl) aminobenzène.

- 15
- Parmi les colorants directs quinoniques on peut citer les colorants suivants :

- Disperse Red 15
 - Solvent Violet 13
 - Disperse Violet 1
 - Disperse Violet 4
- 20
- Disperse Blue 1
 - Disperse Violet 8
 - Disperse Blue 3
 - Disperse Red 11
 - Disperse Blue 7
- 25
- Basic Blue 22
 - Disperse Violet 15
 - Basic Blue 99

ainsi que les composés suivants :

- 1-N-méthylmorpholiniumpropylamino-4-hydroxy anthraquinone
- 30
- 1-Aminopropylamino-4-méthylaminoanthraquinone
 - 1-Aminopropylaminoanthraquinone
 - 5-β-hydroxyéthyl-1,4-diaminoanthraquinone
 - 2-Aminoéthylaminoanthraquinone
 - 1,4-Bis-(β,γ-dihydroxypropylamino)-anthraquinone.

35

Parmi les colorants aziniques, on peut citer les composés suivants :

- Basic Blue 17
- Basic Red 2.

- 40
- Parmi les colorants triarylméthaniques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :

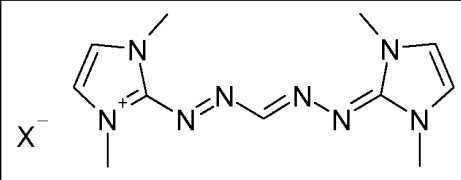
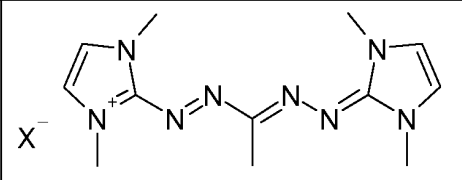
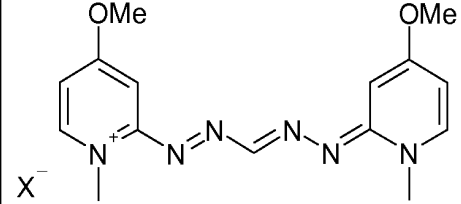
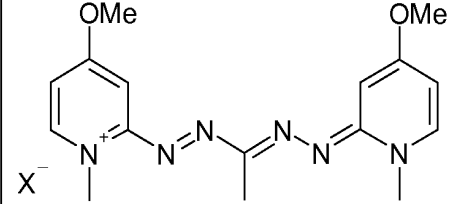
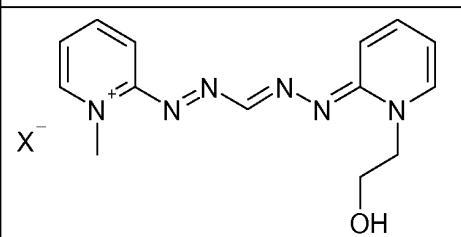
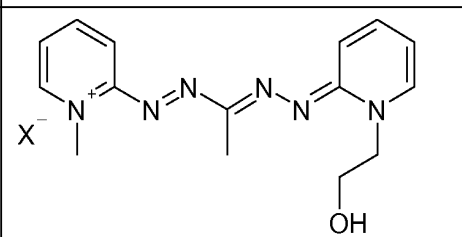
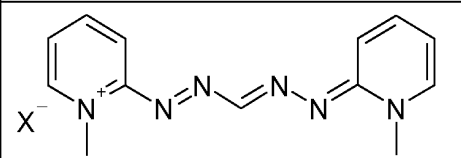
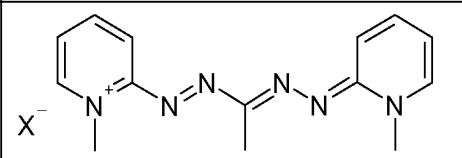
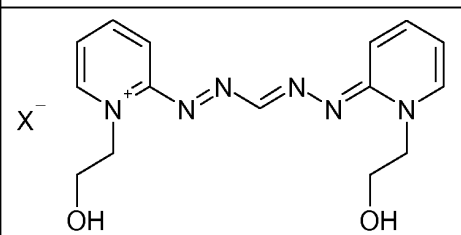
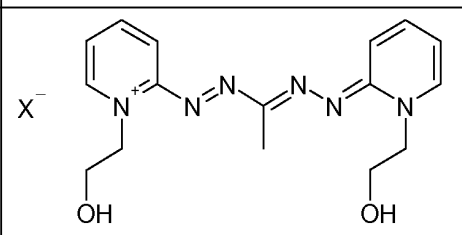
- Basic Green 1
- Basic Violet 3
- Basic Violet 14
- Basic Blue 7
- 5 - Basic Blue 26.

Parmi les colorants indoaminiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants :

- 2-β-hydroxyéthylamino-5-[bis-(β-4'-hydroxyéthyl)amino]anilino-1,4-benzoquinone
- 10 - 2-β-hydroxyéthylamino-5-(2'-méthoxy-4'-amino)anilino-1,4-benzoquinone
- 3-N(2'-Chloro-4'-hydroxy)phényl-acétylamino-6-méthoxy-1,4-benzoquinone imine
- 3-N(3'-Chloro-4'-méthylamino)phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine
- 3-[4'-N-(Ethyl,carbamylméthyl)-amino]-phényl-uréido-6-méthyl-1,4-benzoquinone imine.

15

Parmi les colorants de type tétraazapentaméthiques utilisables selon l'invention, on peut citer les composés suivants figurant dans le tableau ci-dessous, An étant défini comme précédemment :

20

X^- représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, l'iodure, le méthyl sulfate, l'éthyl sulfate, l'acétate et le perchlorate.

Parmi les colorants polychromophoriques, on peut citer plus particulièrement se reporter aux demandes de brevets EP 1637566, EP 1619221, EP 1634926, EP 1619220, EP 1672033, EP 1671954, EP 1671955, EP 1679312, EP 1671951, EP167952, EP167971, WO 06/063866, WO 06/063867, WO 06/063868, WO 06/063869, EP 1408919, EP 1377264, EP 1377262, EP 1377261, EP 1377263, EP 1399425, EP 1399117, EP 1416909, EP 1399116, EP 1671560.

On peut aussi également mettre en œuvre des colorants directs cationiques cités dans les demandes EP 1006153, qui décrit des colorants comprenant deux chromophores de type anthraquinones reliés au moyen d'un bras de liaison cationique ; EP 1433472, EP 1433474, EP 1433471 et EP 1433473 qui décrivent des colorants dichromophoriques identiques ou non, reliés par un bras de liaison cationique ou non, ainsi que EP 6291333 qui décrit notamment des colorants comprenant trois chromophores, l'un d'eux étant un chromophore anthraquinone auquel sont reliés deux chromophores de type azoïque ou diazacarbocyanine ou l'un de ses isomères.

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, l'hématéine, l'hématoxyline, la brasiléine, la brasiline.. On peut également utiliser les extraits ou décoctions contenant ces colorants naturels et notamment les cataplasmes ou extraits à base de henné.

Lorsqu'ils sont présents, le ou les colorants directs représentent plus particulièrement de 0,0001 à 10 % en poids, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition A et / ou de la composition (A1).

Colorants d'oxydation

Les colorants d'oxydation sont en général choisis parmi les bases d'oxydation éventuellement combinées à un ou plusieurs coupleurs.

A titre d'exemple, les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratolulylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-

(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylène-diamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl
 5 paraphénylènediamine, le 2- β hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl
 10 paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylène-diamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un
 15 acide sont particulièrement préférées.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)
 20 tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels d'addition.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino-3-chlorophénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le
 30 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition.

35 Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition.

45 D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a] pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-

ylamino ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ; ainsi que leurs sels d'addition.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375 ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition. On peut aussi utiliser le 4-5-diamino 1-(β -méthoxyéthyl)pyrazole.

A titre de base hétérocyclique, on peut aussi citer la 2,3 diamino 6,7 dihydro 1H5H [pyrazolo1,2,a] pyrazol-1-one ou l'un de ses sels.

Les compositions colorantes de l'invention peuvent éventuellement comprendre un ou plusieurs coupleurs choisis avantageusement parmi ceux conventionnellement utilisés pour la teinture des fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-diphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs hétérocycliques ainsi que leurs sels d'addition.

A titre d'exemple, on peut citer le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthyl)oxy benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-

diméthylamino benzène, le sésamol, le 1-β-hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l'α-naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-(β-hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-(β-hydroxyéthylamino)toluène, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, la 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, la 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, le 2,6-diméthyl pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl [3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl pyrazolo [1,5-a]-benzimidazole, leurs sels d'addition avec un acide, et leurs mélanges.

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates.

La ou les bases d'oxydation, si elles sont présentes, représentent chacune avantageusement de 0,0001 à 10 % en poids, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition colorante (A) ou (A1).

Le ou les coupleurs, s'ils sont présents, représentent chacun avantageusement de 0,0001 à 10 % en poids, et de préférence de 0,005 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition colorante (A) ou (A1).

La composition (A) tinctoriale conforme l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

La nature de l'agent oxydant utilisé dans la coloration directe éclaircissante (coloration directe avec un agent oxydant) ou dans la coloration d'oxydation n'est pas critique.

L'agent oxydant est de préférence choisi dans le groupe formé par le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les sels peroxygénés comme par exemple les persulfates, les perborates, les peracides et leurs précurseurs et les percarbonates de métaux alcalins ou alcalino-terreux. On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes

d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

- 5 Cet agent oxydant est avantageusement constitué par du peroxyde d'hydrogène et notamment en solution aqueuse (eau oxygénée) dont le titre peut varier, plus particulièrement, de 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement de 5 à 40 volumes.

10 II/ APPLICATIONS POUR LA PEAU

1) Coloration de la peau

a) Autobronzants

- 15 Selon une forme particulière de l'invention, on pourra appliquer dans un premier temps une composition (A) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un autobronzant puis dans un deuxième temps on appliquera sur la peau un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) telle que définie
20 précédemment comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

- L'invention a également pour objet un procédé de coloration de la peau qui consiste à appliquer sur la peau une composition (A) comprenant dans un milieu
25 cosmétiquement acceptable au moins un autobronzant puis dans un deuxième temps on appliquera sur la peau un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide (B) telle que définie précédemment comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

- 30 Les agents autobronzants sont généralement choisis parmi les composés mono ou polycarbonylés tels que par exemple l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, le glutaraldéhyde, l'érythrose, les dérivés de pyrazolin-4,5-diones telles que décrites dans la demande de brevet FR 2 466 492
35 et WO 97/35842, la dihydroxyacétone (DHA), les dérivés de 4,4-dihydroxypyrazolin-5-ones telles que décrites dans la demande de brevet EP 903 342. On utilisera de préférence la DHA.

- 40 La DHA peut être utilisée sous forme libre et/ou encapsulée par exemple dans des vésicules lipidiques telle que des liposomes, notamment décrits dans la demande WO 97/25970.

- D'une manière générale, l'autobronzant est présent en une quantité allant de 0,01 à 20 % en poids, et de préférence en quantité comprise entre 0,1 et 10 % du poids
45 total de la composition.

On peut encore utiliser d'autres colorants qui permettent de modifier la couleur produite par l'agent autobronzant.

Ces colorants peuvent être choisis parmi les colorants directs synthétiques ou naturels.

Ces colorants peuvent être choisis par exemple parmi les colorants rouges ou oranges du type fluorane tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR2840806. On peut citer par exemple les colorants suivants :

- le tetrabromofluorescéine ou éosine connue sous le nom CTFA : CI 45380 ou Red 21

- la phloxine B connue sous le nom CTFA : CI 45410 ou Red 27

- la diiodofluorescéine connue sous le nom CTFA : CI 45425 ou Orange 10 ;

- la dibromofluorescéine connue sous le nom CTFA : CI 45370 ou Orange 5.

- le sel de sodium de la tetrabromofluorescéine connue sous le nom CTFA : CI 45380 (Na salt) ou Red 22

- le sel de sodium de la phloxine B connu sous le nom CTFA : CI 45410 (Na salt) ou Red 28

- le sel de sodium de la diiodofluorescéine connu sous le nom CTFA : CI 45425 (Na salt) ou Orange 11 ;

- l'érythrosine connu sous le nom CTFA : CI 45430 ou Acid Red 51.

- la phloxine connu sous le nom CTFA : CI 45405 ou Acid Red 98.

Ces colorants peuvent être également choisis parmi les antraquinones, le caramel, le carmin, le noir de charbon, les bleus azulènes, le methoxalène, le trioxalène, le guajazulène, le chamuzulène, le rose de bengale, la cosine 10B, la cyanosine, la daphinine.

Ces colorants peuvent être également choisis parmi les dérivés indoliques comme les monohydroxyindoles tels que décrits dans le brevet FR2651126 (ie : 4-, 5-, 6- ou 7-hydroxyindole) ou les di-hydroxyindoles tels que décrits dans le brevet EP-B-0425324 (ie : 5,6-dihydroxyindole, 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole) ;

b) Maquillage

L'invention a également pour objet un procédé de maquillage de la peau, des lèvres, des ongles, des cils, des sourcils qui consiste à appliquer sur la zone à maquiller une composition (A) de maquillage comprenant au moins une matière colorante puis dans un deuxième temps à appliquer sur la zone maquillée un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) telle que définie précédemment comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

La composition de maquillage (A) peut se présenter sous diverses formes, en fonction de sa destination. La composition cosmétique peut ainsi se présenter sous toute forme galénique normalement utilisée pour une application topique et notamment sous forme anhydre, sous forme d'une solution huileuse ou aqueuse, d'un gel huileux ou aqueux, d'une émulsion huile dans eau, eau dans huile, cire dans eau ou eau dans cire, d'une émulsion multiple, d'une dispersion d'huile dans de l'eau grâce à des vésicules situés à l'interface huile/eau.

La composition peut se présenter sous forme de produit coulé, notamment de stick dans le cas d'un rouge à lèvres ou d'un produit de soin des lèvres ; ou d'un fond de teint coulé pouvant être anhydre ou sous forme d'une émulsion solide.

- 5 La composition (A) peut encore se présenter sous diverses autres formes, par exemple d'un liquide plus ou moins visqueux, d'un gel ou d'une pâte.

- 10 La composition (A) peut encore se présenter sous la forme d'un semi-solide ou d'un solide, par exemple un pain à humidifier au moment de l'utilisation, de manière à lui permettre de se déliter.

- 15 La composition (A) peut constituer, entre autres, un rouge à lèvres, un gloss liquide, une pâte de rouge à lèvres, un fard à joues, un crayon à lèvres, un fond de teint solide ou fluide, un produit anti-cernes ou de contour des yeux, un eye-liner, un mascara, un vernis à ongles, une ombre à paupières, un produit de maquillage du corps

MATIERES COLORANTES

- 20 Les compositions de maquillage selon l'invention comprennent au moins une matière colorante.

- 25 Une composition cosmétique de maquillage conforme à l'invention peut, avantageusement, incorporer au moins une matière colorante choisie parmi des matières colorantes organiques ou inorganiques, notamment de type pigments ou nacrés classiquement utilisés dans les compositions cosmétiques, des colorants liposolubles ou hydrosolubles, des matériaux à effet optique spécifique et leurs mélanges.

- 30 Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans une solution aqueuse, destinées à colorer et/ou opacifier le film résultant.

- 35 Les pigments peuvent être présents à raison de 0,1 à 40 % en poids, notamment, de 1 à 30 % en poids, et en particulier, de 5 à 15 % en poids, par rapport au poids total de la composition cosmétique.

- 40 Comme pigments minéraux utilisables dans l'invention, on peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, le violet de manganèse, le bleu outremer et l'hydrate de chrome.

- 45 Il peut également s'agir de 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.

La matière colorante peut encore comporter un pigment 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.

Parmi les pigments organiques utilisables dans l'invention, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium ou encore les dicétopyrrolopyrroles (DPP) décrits dans les documents EP-A-542 669, EP-A-787 730, EP-A-787 731 et WO-A-96/08537.

Par « nacres », il faut comprendre des particules colorées de toute forme, irisées ou non, notamment, produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées et qui présentent un effet de couleur par interférence optique.

Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés, tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica titane recouvert avec de l'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique, ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.

On peut également citer, à titre d'exemple de nacres, le mica naturel recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth.

Parmi les nacres disponibles sur le marché, on peut citer les nacres TIMICA, FLAMENCO et DUOCHROME (sur base de mica) commercialisées par la société ENGELHARD, les nacres TIMIRON commercialisées par la société MERCK, les nacres sur base de mica PRESTIGE commercialisées par la société ECKART et les nacres sur base de mica synthétique SUNSHINE commercialisées par la société SUN CHEMICAL.

Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.

A titre illustratif des nacres pouvant être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut, notamment, citer les nacres de couleur or, notamment, commercialisées par la société ENGELHARD, sous le nom de Brillant gold 212G (Timica), Gold 222C (Cloisonne), Sparkle gold (Timica), Gold 4504 (Chromalite) et Monarch gold 233X (Cloisonne); les nacres bronzes, notamment, commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Bronze fine (17384) (Colorona) et Bronze (17353) (Colorona) et par la société ENGELHARD sous la dénomination Super bronze (Cloisonne); les nacres oranges, notamment, commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Orange 363C (Cloisonne) et Orange MCR 101 (Cosmica) et par la société MERCK sous la dénomination Passion orange (Colorona) et Matte orange (17449) (Microna); les nacres de teinte brune, notamment, commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu-antique copper 340XB (Cloisonne) et Brown CL4509 (Chromalite); les nacres à reflet cuivre, notamment, commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Copper 340A (Timica); les nacres à reflet rouge, notamment, commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Sienna fine (17386) (Colorona); les nacres à reflet jaune, notamment, commercialisées par la société

ENGELHARD sous la dénomination Yellow (4502) (Chromalite) ; les nacres de teinte rouge à reflet or, notamment, commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Sunstone G012 (Gemtone) ; les nacres roses, notamment, commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Tan opale G005 (Gemtone) ; les nacres noires à reflet or, notamment, commercialisées par la société ENGELHARD sous la dénomination Nu antique bronze 240 AB (Timica), les nacres bleues, notamment, commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Matte blue (17433) (Microna), les nacres blanches à reflet argenté, notamment, commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Xirona Silver et les nacres orangées rosées vert doré, notamment, commercialisées par la société MERCK sous la dénomination Indian summer (Xirona) et leurs mélanges.

La composition cosmétique selon l'invention peut comprendre également des colorants hydrosolubles ou liposolubles. Les colorants liposolubles sont, par exemple, le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le β -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5 et le jaune quinoléine. Les colorants hydrosolubles sont, par exemple, le jus de betterave et le caramel.

La composition de maquillage selon l'invention peut également contenir au moins un matériau à effet optique spécifique.

Cet effet est différent d'un simple effet de teinte conventionnel, c'est-à-dire unifié et stabilisé tel que produit par les matières colorantes classiques, comme, par exemple, les pigments monochromatiques. Au sens de l'invention, « stabilisé » signifie dénué d'effet de variabilité de la couleur avec l'angle d'observation ou encore en réponse à un changement de température.

Par exemple, ce matériau peut être choisi parmi les particules à reflet métallique, les agents de coloration goniochromatiques, les pigments diffractants, les agents thermochromes, les agents azurants optiques, ainsi que les fibres, notamment, interférentielles. Bien entendu, ces différents matériaux peuvent être associés de manière à procurer la manifestation simultanée de deux effets, voire d'un nouvel effet conforme à l'invention.

Les particules à reflet métallique utilisables dans l'invention sont en particulier choisies parmi :

- les particules d'au moins un métal et/ou d'au moins un dérivé métallique,
- les particules comportant un substrat organique ou minéral, monomatériau ou multimatériaux, recouvert au moins partiellement par au moins une couche à reflet métallique comprenant au moins un métal et/ou au moins un dérivé métallique, et les mélanges desdites particules.

Parmi les métaux pouvant être présents dans lesdites particules, on peut citer par exemple Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, Mg, Cr, Mo, Ti, Zr, Pt, V, Rb, W, Zn, Ge, Te, Se et leurs mélanges ou alliages. Ag, Au, Cu, Al, Zn, Ni, Mo, Cr, et leurs mélanges ou alliages (par exemple, les bronzes et les laitons) sont des métaux préférés.

Par « dérivés métalliques », on désigne des composés dérivés de métaux, notamment, des oxydes, des fluorures, des chlorures et des sulfures.

A titre illustratif de ces particules, on peut citer des particules d'aluminium, telles que celles commercialisées sous les dénominations STARBRITE 1200 EAC® par la société SIBERLINE et METALURE® par la société ECKART.

5

On peut également citer les poudres métalliques de cuivre ou des mélanges d'alliages, telles les références 2844 commercialisées par la société RADIUM BRONZE, les pigments métalliques, comme l'aluminium ou le bronze, tels que ceux commercialisés sous les dénominations ROTOSAFE 700 de la société ECKART, les

10

particules d'aluminium enrobé de silice commercialisées sous la dénomination VISIONAIRE BRIGHT SILVER de la société ECKART et les particules d'alliage métallique, comme des poudres de bronze (alliage cuivre et zinc) enrobé de silice commercialisées sous la dénomination de Visionaire Bright Natural Gold de la société Eckart.

15

Il peut encore s'agir de particules comportant un substrat de verre comme celles commercialisées par la société NIPPON SHEET GLASS sous les dénominations MICROGLASS METASHINE.

20

L'agent de coloration goniochromatique peut être choisi, par exemple, parmi les structures multicouches interférentielles et les agents de coloration à cristaux liquides.

25

Des exemples de structures multicouches interférentielles symétriques utilisables dans des compositions réalisées conformément à l'invention sont, par exemple, les structures suivantes : $\text{Al/SiO}_2/\text{Al/SiO}_2/\text{Al}$, des pigments ayant cette structure étant commercialisés par la société DUPONT DE NEMOURS ; $\text{Cr/MgF}_2/\text{Al/MgF}_2/\text{Cr}$, des pigments ayant cette structure étant commercialisés sous la dénomination CHROMAFLAIR par la société FLEX ; $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{Al/SiO}_2/\text{MoS}_2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al/SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, et $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$, des pigments ayant ces structures étant commercialisés sous la dénomination SICOPEARL par la société BASF ; $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{mica-oxyde/SiO}_2/\text{MoS}_2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{mica-oxyde/SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ et $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; $\text{SnO/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{SnO/mica/TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{mica/SnO}$, des pigments ayant ces structures étant commercialisés sous la dénomination XIRONA par la société MERCK (Darmstadt). A titre d'exemple, ces pigments peuvent être les pigments de structure silice/oxyde de titane/oxyde d'étain commercialisés sous le nom XIRONA MAGIC par la société MERCK, les pigments de structure silice/oxyde de fer brun commercialisés sous le nom XIRONA INDIAN SUMMER par la société MERCK et les pigments de structure silice/oxyde de titane/mica/oxyde d'étain commercialisés sous le nom XIRONA CARRIBEAN BLUE par la société MERCK. On peut encore citer les pigments INFINITE COLORS de la société SHISEIDO. Selon l'épaisseur et la nature des différentes couches, on obtient différents effets. Ainsi, avec la structure $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al/SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ on passe du doré-vert au gris-rouge pour des couches de SiO_2 de 320 à 350 nm ; du rouge au doré pour des couches de SiO_2 de 380 à 400 nm ; du violet au vert pour des couches de SiO_2 de 410 à 420 nm ; du cuivre au rouge pour des couches de SiO_2 de 430 à 440 nm.

35

40

45

50

On peut citer, à titre d'exemple de pigments à structure multicouche polymérique, ceux commercialisés par la société 3M sous la dénomination COLOR GLITTER.

Comme particules goniochromatiques à cristaux liquides, on peut utiliser, par exemple, celles vendues par la société CHENIX, ainsi que celle commercialisées sous la dénomination HELICONE® HC par la société WACKER.

5

Les compositions de maquillage de l'invention peuvent également contenir en plus des agents fluorescents.

10 Les agents fluorescents peuvent être des azurants optiques par exemple choisis parmi les solutions de dérivés du stilbène, en particulier des polystyrylstilbènes et des triazinstilbènes, des dérivés coumariniques, en particulier des hydroxycoumarines et des aminocoumarines, des dérivés oxazole, benzoxazole, imidazole, triazole, pyrazoline, des dérivés du pyrène et des dérivés de porphyrine et/ou leurs mélanges.

15

De tels composés sont par exemple disponibles sous les dénominations commerciales Tinopal SOP et Uvitex OB auprès de la société CIBA GEIGY.

20 On peut, en outre, utiliser comme azurants optiques des solutions aqueuses de disodium distyrylbiphényl disulfonate, par exemple disponibles sous la dénomination commerciale Tinopal CBS X par la société CIBA.

2) Photoprotection des matières kératiniques

25 Les revêtements conformes à la présente invention peuvent également être utilisés pour la photoprotection des matières kératiniques humaines en particulier la peau et les cheveux.

30 Un autre objet de l'invention est un procédé de photoprotection des matières kératiniques caractérisé par le fait que l'on applique sur la matière kératinique un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) telle que définie précédemment comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion, au moins un solvant organique et au moins un filtre UV organique et/ou au moins un filtre UV minéral.

35

Ce type de procédé permet notamment de pouvoir capturer des filtres UV à la surface des matières kératiniques et notamment les filtres hydrosolubles généralement facilement éliminables à l'eau. Les revêtements de l'invention sont adaptés à une photoprotection quotidienne du fait qu'ils sont résistants à l'eau et aux
40 mouvements sans présenter d'inconfort.

Selon une autre variante de l'invention, un autre objet de l'invention est un procédé de photoprotection des matières kératiniques caractérisé par le fait que l'on applique sur la matière kératinique :

45

- a) on applique une composition (A) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un filtre UV organique et/ou au moins un filtre UV minéral.
- b) un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) telle que définie précédemment comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au

moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

Un autre objet de l'invention est donc un ensemble cosmétique comprenant au moins :

- (iii) une première composition (A) telle que définie précédemment ;
- (iv) une deuxième composition (B) telle que définie précédemment.

Les compositions (A) peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art. Elles peuvent se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème ou qu'un lait ; sous la forme d'une lotion ; sous la forme d'un stick. Elles peuvent éventuellement être conditionnées en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

Selon l'invention, le système photoprotecteur présent dans la composition (B) peut être constitué par un ou plusieurs filtres organiques hydrophiles, lipophiles ou insolubles et/ou un ou plusieurs pigments minéraux.

Les filtres UV organiques sont notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques ; les anthranilates ; les dérivés salicyliques, les dérivés de dibenzoylméthane, les dérivés du camphre ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de β, β -diphénylacrylate ; les dérivés de triazine ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate notamment ceux cités dans le brevet US5624663 ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP669323 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 US5,237,071, US 5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les dérivés de benzoxazole tels que décrits dans les demandes de brevet EP0832642, EP1027883, EP1300137 et DE10162844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' α -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 et EP133981 ; les dérivés de mérocyanine tels que ceux décrits dans les demandes WO04/006878, WO05/058269 et WO06/032741 et leurs mélanges.

Comme exemples d'agents photoprotecteurs organiques complémentaires, on peut citer ceux désignés ci-dessous sous leur nom INCI :

Dérivés cinnamiques :

Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial PARSOL MCX par DSM NUTRITIONAL PRODUCTS

Isopropyl Methoxycinnamate

Isoamyl Methoxycinnamate vendu sous le nom commercial NEO HELIOPAN E 1000 par Symrise

DEA Methoxycinnamate,

Diisopropyl Methylcinnamate,

Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

Dérivés de dibenzoylméthane :

Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial PARSOL 1789 par DSM,
Isopropyl Dibenzoylmethane.

5

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

PABA,

Ethyl PABA,

Ethyl Dihydroxypropyl PABA,

10 Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,

Glyceryl PABA,

PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

15 Dérivés salicyliques :

Homosalate vendu sous le nom « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries,

Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par Symrise

Dipropyleneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,

TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par Symrise,

20

Dérivés de β,β -diphénylacrylate :

Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,

Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

25

Dérivés de la benzophénone :

Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,

Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF

30 Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,

Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,

Benzophenone-5

Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « Helisorb 11 » par Norquay

35 Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « Spectra-Sorb UV-24 » par American Cyanamid

Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,

Benzophenone-12

40 2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle vendu sous le nom commercial « UVINUL A+ » ou en mélange avec l'octylmethoxycinnamate sous le nom commercial « UVINUL A+B » par la société BASF.

Dérivés du benzylidène camphre :

3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,

4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK ,

45 Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,

Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,

50 Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,

Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SW » par CHIMEX,

Dérivés du phenyl benzimidazole :

- 5 Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232 » par MERCK,
Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN AP » par Symrise,

10 Dérivés du phenyl benzotriazole :

- Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « Silatrizole » par RHODIA CHIMIE ,
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol, vendu sous forme solide sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou sous forme micronisée en dispersion aqueuse sous le nom commercial « TINOSORB M » par
15 CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

Dérivés de triazine :

- Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine vendu sous le nom commercial «TINOSORB S » par CIBA GEIGY,
20 - Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial «UVINUL T150 » par BASF,
- Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V,
- la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-s-triazine
25 - la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s- triazine,
- la 2,4bis (4'-aminobenzalmalonate de dinéopentyle)-6-(4'-aminobenzoate de n-butyle)-s-triazine,
- les filtres triazines symétriques décrits dans le brevet US6,225,467, la demande WO2004/085412 (voir composés 6 et 9) ou le document « Symetrical Triazine
30 Derivatives » IP.COM Journal , IP.COM INC WEST HENRIETTA, NY, US (20 septembre 2004) notamment les 2,4,6-tris-(biphényl)-1,3,5-triazines (en particulier la 2,4,6-tris(biphenyl-4-yl-1,3,5-triazine et la 2,4,6-tris(terphenyl)-1,3,5-triazine qui est repris dans les demandes de brevet WO06/035000, WO06/034982, WO06/034991, WO06/035007, WO2006/034992, WO2006/034985.

35

Dérivés anthraniliques :

Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA » par SYMRISE,

40 Dérivés d'imidazolines :

Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés du benzalmalonate :

- Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate comme le Polysilicone-15 vendu
45 sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par DSM NUTRITIONAL PRODUCTS

Dérivés de 4,4-diarylbutadiène :

- 1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène
50

Dérivés de benzoxazole :

2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imino-1,3,5-triazine vendu sous le nom d'Uvasorb K2A par Sigma 3V et leurs mélanges.

- 5 Les filtres organiques préférentiels sont choisis parmi
Ethylhexyl Methoxycinnamate
Ethylhexyl Salicylate,
Homosalate,
10 Butyl Methoxydibenzoylmethane
Octocrylene,
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,
Benzophenone-3,
Benzophenone-4,
15 Benzophenone-5,
2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle.
4-Methylbenzylidene camphor,
Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,
Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,
20 Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol
Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine
Ethylhexyl triazone,
Diethylhexyl Butamido Triazone,
la 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-s-triazine
25 la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s- triazine
la 2,4bis (4'-aminobenzalmalonate de dinéopentyle)-6-(4'-aminobenzoate de n-
butyle)-s-triazine,
la 2,4,6-tris(biphenyl-4-yl-1,3,5-triazine
la 2,4,6-tris(terphenyl)-1,3,5-triazine
30 Drometrizole Trisiloxane
Polysilicone-15
1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène
2,4-bis-[5-1(diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imino-
1,3,5-triazine
35 et leurs mélanges.

Les filtres UV inorganiques utilisés conformément à la présente invention sont des pigments d'oxyde métallique. Plus préférentiellement, les filtres UV inorganiques de l'invention sont des particules d'oxyde métallique ayant une taille moyenne de
40 particule élémentaire inférieure ou égale à 500 nm, plus préférentiellement comprise entre 5 nm et 500 nm, et encore plus préférentiellement comprise entre 10 nm et 100 nm, et préférentiellement entre 15 et 50 nm.

Ils peuvent être notamment choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de
45 zirconium, de cérium ou leurs mélanges.

De tels pigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés sont en particulier décrits dans la demande de brevet EP-A-0518 773. A titre de pigments commerciaux on peut mentionner les produits vendus les sociétés Kemira, Tayca, Merck et
50 Degussa.

Les pigments d'oxydes métalliques peuvent être enrobés ou non enrobés.

5 Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique et/ou mécanique avec des composés tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine),
 10 des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.

Les pigments enrobés sont plus particulièrement des oxydes de titane enrobés :

- de silice tels que le produit "SUNVEIL" de la société IKEDA,
- 15 - de silice et d'oxyde de fer tels que le produit "SUNVEIL F" de la société IKEDA,
- de silice et d'alumine tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA" et "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA" de la société TAYCA, "TIOVEIL" de la société TIOXIDE,
- d'alumine tels que les produits "TIPAQUE TTO-55 (B)" et "TIPAQUE TTO-55 (A)"
 20 de la société ISHIHARA, et "UVT 14/4" de la société KEMIRA,
- d'alumine et de stéarate d'aluminium tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 T, MT 100 TX, MT 100 Z, MT-01" de la société TAYCA, les produits "Solaveil CT-10 W" et "Solaveil CT 100" de la société UNIQEMA et le produit "Eusolex T-AVO" de la société MERCK,
- 25 - de silice, d'alumine et d'acide alginique tel que le produit "MT-100 AQ" de la société TAYCA,
- d'alumine et de laurate d'aluminium tel que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S" de la société TAYCA,
- d'oxyde de fer et de stéarate de fer tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE
 30 MT 100 F" de la société TAYCA,
- d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc tels que le produit "BR 351" de la société TAYCA,
- de silice et d'alumine et traités par une silicone tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS", "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500
 35 SAS" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SAS" de la société TAYCA,
- de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et traités par une silicone tels que le produit "STT-30-DS" de la société TITAN KOGYO,
- de silice et traité par une silicone tel que le produit "UV-TITAN X 195" de la société KEMIRA,
- 40 - d'alumine et traités par une silicone tels que les produits "TIPAQUE TTO-55 (S)" de la société ISHIHARA, ou "UV TITAN M 262" de la société KEMIRA,
- de triéthanolamine tels que le produit "STT-65-S" de la société TITAN KOGYO,
- d'acide stéarique tels que le produit "TIPAQUE TTO-55 (C)" de la société ISHIHARA,
- 45 d'hexamétaphosphate de sodium tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W" de la société TAYCA.
- le TiO_2 traité par l'octyl triméthyl silane vendu sous la dénomination commerciale "T 805" par la société DEGUSSA SILICES,
- le TiO_2 traité par un polydiméthylsiloxane vendu sous la dénomination commerciale
 50 "70250 Cardre UF TiO_2SI_3 " par la société CARDRE,

- le TiO_2 anatase/rutile traité par un polydiméthylhydrogénosiloxane vendu sous la dénomination commerciale "MICRO TITANIUM DIOXYDE USP GRADE HYDROPHOBIC" par la société COLOR TECHNIQUES.

- 5 Les pigments d'oxyde de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT600 B", par la société DEGUSSA sous la dénomination "P 25", par la société WACKHER sous la dénomination "Oxyde de titane transparent PW", par la société MIYOSHI KASEI sous la dénomination
- 10 "UFTR", par la société TOMEN sous la dénomination "ITS" et par la société TIOXIDE sous la dénomination "TIOVEIL AQ".

Les pigments d'oxyde de zinc non enrobés, sont par exemple :

- ceux commercialisés sous la dénomination "Z-cote" par la société Sunsmart ;
- 15 - ceux commercialisés sous la dénomination "Nanox" par la société Elementis ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "Nanogard WCD 2025" par la société Nanophase Technologies ;

Les pigments d'oxyde de zinc enrobés sont par exemple :

- 20 - ceux commercialisés sous la dénomination "Oxide zinc CS-5" par la société Toshiba (ZnO enrobé par polyméthylhydrogénosiloxane) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "Nanogard Zinc Oxide FN" par la société Nanophase Technologies (en dispersion à 40% dans le Finsolv TN, benzoate d'alcools en C12-C15) ;
- 25 - ceux commercialisés sous la dénomination "DAITOPERSION ZN-30" et "DAITOPERSION Zn-50" par la société Daito (dispersions dans cyclopolyméthylsiloxane /polydiméthylsiloxane oxyéthyléné, contenant 30% ou 50% de nano-oxydes de zinc enrobés par la silice et le polyméthylhydrogénosiloxane) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "NFD Ultrafine ZnO" par la société
- 30 Daikin (ZnO enrobé par phosphate de perfluoroalkyle et copolymère à base de perfluoroalkyléthyle en dispersion dans du cyclopentasiloxane) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "SPD-Z1" par la société Shin-Etsu (ZnO enrobé par polymère acrylique greffé silicone, dispersé dans cyclodiméthylsiloxane) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "Escalol Z100" par la société ISP (ZnO
- 35 traité alumine et dispersé dans le mélange methoxycinnamate d'ethylhexyle / copolymère PVP-hexadecene / methicone) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "Fuji ZnO-SMS-10" par la société Fuji Pigment (ZnO enrobé silice et polyméthylsilésquioxane) ;
- ceux commercialisés sous la dénomination "Nanox Gel TN" par la société
- 40 Elementis (ZnO dispersé à 55% dans du benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅ avec polycondensat d'acide hydroxystéarique).

Les pigments d'oxyde de cérium non enrobés peuvent être par exemple ceux vendus sous la dénomination "COLLOIDAL CERIUM OXIDE" par la société RHONE

45 POULENC.

Les pigments d'oxyde de fer non enrobés sont par exemple vendus par la société ARNAUD sous les dénominations "NANO GARD WCD 2002 (FE 45B)", "NANO GARD IRON FE 45 BL AQ", "NANO GARD FE 45R AQ", "NANO GARD WCD 2006 (FE 45R)", ou par la société MITSUBISHI sous la dénomination "TY-220".

Les pigments d'oxyde de fer enrobés sont par exemple vendus par la société ARNAUD sous les dénominations "NANOGARD WCD 2008 (FE 45B FN)", "NANOGARD WCD 2009 (FE 45B 556)", "NANOGARD FE 45 BL 345", "NANOGARD FE 45 BL", ou par la société BASF sous la dénomination "OXYDE DE FER TRANSPARENT".

On peut également citer les mélanges d'oxydes métalliques, notamment de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium, dont le mélange équipondéral de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobés de silice, vendu par la société IKEDA sous la dénomination "SUNVEIL A", ainsi que le mélange de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobé d'alumine, de silice et de silicone tel que le produit "M 261" vendu par la société KEMIRA ou enrobé d'alumine, de silice et de glycérine tel que le produit "M 211" vendu par la société KEMIRA.

Selon l'invention, les pigments d'oxyde de titane, enrobés ou non enrobés, sont particulièrement préférés.

Les filtres sont de préférence présents dans les compositions selon l'invention à une teneur allant de 0,1 % à 40 % en poids et en particulier de 5 à 25 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

3) Traitement de la transpiration

Les revêtements conformes à la présente invention peuvent également être utilisés pour le traitement de la transpiration humaine et des odeurs corporelles en résultant notamment au niveau des aisselles. Les revêtements de l'invention par leurs propriétés mécaniques résistent bien aux frottements inévitables dans la zone des aisselles.

Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement de la transpiration humaine et des odeurs corporelles en résultant caractérisé par le fait que l'on applique sur la zone corporelle à traiter un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) telle que définie précédemment comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

La composition (B) selon l'invention peut contenir en plus un agent de traitement de la transpiration et/ou un actif déodorant.

Par "agent de traitement de la transpiration", on entend toute substance qui, à elle seule, a pour effet de diminuer la sensation sur la peau d'humidité liée à la sueur humaine, de masquer la sueur humaine».

Les sels ou complexes anti-transpirants conformes à l'invention sont choisis généralement parmi les sels ou complexes d'aluminium et/ou de zirconium. Il sont de préférence choisis parmi les halohydrates d'aluminium ; les halohydrates d'aluminium et de zirconium, les complexes d'hydroxychlorure de zirconium et d'hydroxychlorure d'aluminium avec ou sans un acide aminé tels que ceux décrits dans le brevet US-3792068.

Parmi les sels d'aluminium, on peut citer en particulier le chlorhydrate d'aluminium sous forme activée ou non activée, l'aluminium chlorohydré, le complexe aluminium chlorohydré polyéthylèneglycol, le complexe aluminium chlorohydré propylèneglycol, l'aluminium dichlorohydré, le complexe aluminium dichlorohydré polyéthylèneglycol, le complexe aluminium dichlorohydré propylèneglycol, l'aluminium sesquichlorohydré, le complexe aluminium sesquichlorohydré polyéthylèneglycol, le complexe aluminium sesquichlorohydré propylèneglycol, le sulfate d'aluminium tamponné par le lactate de sodium et d'aluminium.

10 Parmi les sels d'aluminium et de zirconium, on peut citer en particulier l'aluminium zirconium octachlorohydré, l'aluminium zirconium pentachlorohydré, l'aluminium zirconium tetrachlorohydré, l'aluminium zirconium trichlorohydré.

15 Les complexes d'hydroxychlorure de zirconium et d'hydroxychlorure d'aluminium avec un acide aminé sont généralement connus sous l'appellation ZAG (lorsque l'acide aminé est la glycine). Parmi ces produits on peut citer les complexes aluminium zirconium octachlorohydré glycine, aluminium zirconium pentachlorohydré glycine, aluminium zirconium tetrachlorohydré glycine et aluminium zirconium trichlorohydré glycine.

20 Les actifs anti-transpirants peuvent être présents dans la composition selon l'invention à raison d'environ 0,5 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Les compositions selon l'invention peuvent également contenir en plus un ou plusieurs actifs déodorants additionnels.

30 On appelle « actif déodorant », toute substance capable de masquer, absorber, améliorer et/ou réduire l'odeur désagréable résultant de la décomposition de la sueur humaine par des bactéries

35 Les actifs déodorants peuvent être des agents bactériostatiques ou des agents bactéricides agissant sur les germes des odeurs axillaires, comme le 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphényléther (®Triclosan), le 2,4-dichloro-2'-hydroxydiphényléther, le 3',4',5'-trichlorosalicylanilide, la 1-(3',4'-dichlorophenyl)-3-(4'-chlorophenyl)urée (®Triclocarban) ou le 3,7,11-triméthyl dodéca-2,5,10-triéol (®Farnesol) ; les sels d'ammonium quaternaires comme les sels de cetyltriméthylammonium, les sels de cetylpyridinium, le DPTA (acide 1,3-diaminopropanetétracétique), le 1,2 decanediol (Symclariol de la société Symrise), les dérivés de biguanide comme les sels de polyhexaméthylène biguanide, la chlorhexidine et ses sels ; 4-Phenyl-4,4-diméthyl-2butanol (SYMDEO MPP de Symrise).

45 Parmi les actifs déodorants additionnels, on peut aussi citer également - les sels de zinc comme le salicylate de zinc, le gluconate de zinc, le pidolate de zinc ; le sulfate de zinc, le chlorure de zinc, le lactate de zinc, le phénolsulfonate de zinc ; ricinoléate de zinc

- le bicarbonate de sodium ;
- l'acide salicylique et ses dérivés tels que l'acide n-octanoyl-5-salicylique
- Zéolites d'argent ou sans argent
- 50 - L'alun.

Les actifs déodorants peuvent être présents de préférence dans les compositions selon l'invention dans des concentrations pondérales allant 0,01 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

5

La composition (B) selon l'invention peut contenir en plus des poudres comme des particules sphériques ou des particules lamellaires.

Particules sphériques

10

Les particules sphériques utilisées selon l'invention ont la forme ou sensiblement la forme d'une sphère et peuvent être creuses ou pleines. De façon avantageuse, les particules de l'invention ont une granulométrie (diamètre moyen en nombre) allant de 0,1 μm à 250 μm et encore mieux allant de 1 μm à 150 μm , et encore mieux de 10 μm à 100 μm .

15

Comme particules sphériques utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer par exemple la poudre de silice ; les particules de polyamide et notamment le NYLON 12 comme celui commercialisé sous la dénomination ORGASOL par la société Atochem ; les poudres de polyéthylène ; les microsphères à base de copolymères acryliques, telles que celles en copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/ methacrylate de lauryle vendues par la société Dow Corning sous la dénomination de POLYTRAP ; les poudres expansées telles que les microsphères creuses et notamment les microsphères de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile commercialisées sous la dénomination EXPANCEL par la société Kemanord Plast ou sous la dénomination MICROPEARL F 80 ED par la société Matsumoto ; les poudres de matériaux organiques naturels tels que les amidons naturels de maïs, de blé ou de riz, réticulés ou non, les poudres d'amidon réticulé par l'anhydride octénylsuccinate, commercialisées sous la dénomination DRY-FLO par la société National Starch ; les microbilles de résine de silicone en particulier les poudres de silsesquioxane notamment décrites dans le brevet EP 293795 telles que celles commercialisées sous la dénomination TOSPEARL par la société Toshiba Silicone ; et leurs mélanges.

20

25

30

35

Particules lamellaires

Comme indiqué ci-dessus, les particules lamellaires sont des particules de forme parallélépipédique (surface rectangulaire ou carrée), discoïdale (surface circulaire) ou ellipsoïdale (surface ovale), caractérisées par trois dimensions : une longueur, une largeur et une hauteur. Quand la forme est circulaire, la longueur et la largeur sont identiques et correspondent au diamètre d'un disque, tandis que la hauteur correspond à l'épaisseur du disque. Quand la surface est ovale, la longueur et la largeur correspondent respectivement au grand axe et au petit axe d'une ellipse et la hauteur correspond à l'épaisseur du disque elliptique formé par la plaquette. Quand il s'agit d'un parallélépipède, la longueur et la largeur peuvent être de dimensions identiques ou différentes : quand elles sont de même dimension, la forme de la surface du parallélépipède est carrée ; dans le cas contraire, la forme est rectangulaire. Quant à la hauteur, elle correspond à l'épaisseur du parallélépipède.

40

45

La longueur des particules lamellaires utilisées selon l'invention va de préférence de 0,01 à 100 μm , mieux de 0,1 à 50 μm et encore mieux de 1 à 50 μm . La largeur de ces plaquettes va de préférence de 0,01 à 100 μm , mieux de 0,1 à 50 μm et encore mieux de 1 à 10 μm . Et la hauteur (épaisseur) de ces plaquettes va de préférence de 0,1 nm à 1 μm (0,1 à 1000 nm), mieux de 1 nm à 600 nm et encore mieux de 1 nm à 500 nm.

Comme particules lamellaires utilisables dans la composition de l'invention, les silicates lamellaires.

Comme silicates lamellaires, on peut citer les argiles, les talcs, les micas, les nacres, les perlites et leurs mélanges.

Les argiles sont des silicates mixtes d'origine naturelle ou synthétique renfermant plusieurs (deux ou plus) types de cations choisis parmi les métaux alcalins (par exemple Na, Li, K) ou alcalino-terreux (par exemple Be, Mg, Ca), les métaux de transition et l'aluminium.

Comme argiles utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple le silicate de sodium et de magnésium (nom CTFA : Sodium magnesium silicate), les argiles de la famille du kaolin, telles que le kaolin ou la kaolinite, la dickite, la nacrite ; les argiles de la famille de l'halloysite, de la dombassite, de l'antigorite, de la benthiérine, de la pyrophyllite ; les montmorillonites ; la beidellite ; les vermiculites ; la stévensite ; les hectorites ; les saponites ; les chlorites ; la sépiolite ; la smectite, ainsi que ces argiles modifiées chimiquement par exemple par les acides acryliques, les polysaccharides (par exemple la carboxyméthylcellulose) ou les cations organiques, et leurs mélanges.

Les talcs sont des silicates de magnésium hydratés comprenant le plus souvent du silicate d'aluminium. La structure cristalline du talc consiste en des couches répétées d'un sandwich de brucite entre des couches de silice.

Les micas sont des silicates d'aluminium comprenant éventuellement du fer et/ou des métaux alcalins. Ils ont la propriété de pouvoir se diviser en couches minces (environ 1 μm). Ils ont généralement une dimension allant de 5 à 150 μm , de préférence de 10 à 100 μm et mieux de 10 à 60 μm pour la plus grande dimension (longueur), et une hauteur (épaisseur) de 0,1 à 0,5 μm . On peut citer comme micas, la phlogopite, la muscovite, la fluorophlogopite, la vermiculite, et leurs mélanges. On peut citer aussi des argiles micacées tels que l'illite.

Par nacres, il faut comprendre des particules irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées, servant à modifier la texture de la composition ainsi que l'effet de matité/brillance. Les nacres sont généralement des micas traités en surface pour obtenir cet effet irisé. Parmi les nacres utilisables dans l'invention, on peut citer par exemple les micas recouverts d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel et/ou d'oxychlorure de bismuth, tel que le mica-oxyde de titane (ou mica-titane) coloré ou non, et leurs mélanges.

Parmi les silicates lamellaires, on peut citer également les perlites et de préférence les perlites expansées.

Selon une autre variante, on peut appliquer dans une première étape sur la zone corporelle à traiter un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) telle que définie précédemment comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique et dans une deuxième étape une composition (A) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un agent de traitement de la transpiration ; l'ordre d'application étant indifférent.

- 10 Un autre objet de l'invention est donc un ensemble cosmétique comprenant au moins :
 (i) une première composition (A) telle que définie précédemment ;
 (ii) une deuxième composition (B) telle que définie précédemment.

15 4) Parfumage de la peau

La présente invention a également pour objet un procédé de parfumage d'une matière kératinique, caractérisé par le fait qu'on applique sur ladite matière kératinique un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion, au moins un solvant organique et au moins une substance parfumante.

La présente invention a également pour objet un procédé de parfumage d'une matière kératinique, caractérisé par le fait qu'
 1) on applique ladite matière kératinique au moins a) une composition (A) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins une substance parfumante ;
 2) éventuellement un séchage partiel ou total desdites matières kératiniques ,
 3) on applique sur ladite matière kératinique un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide (B) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

- 35 Un autre objet de l'invention est donc un ensemble cosmétique comprenant au moins :
 (i) une première composition (A) telle que définie précédemment ;
 (ii) une deuxième composition (B) telle que définie précédemment.

40 Selon une forme particulière de ce procédé de parfumage, la composition liquide (B) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion, au moins un solvant organique et au moins un agent permettant au revêtement de se fragmenter ou de se décoller. Ce mode de procédé permet d'obtenir une diffusion du parfum lente, d'activer la libération du parfum en grattant ou en décollant le revêtement.

Selon une autre forme particulière de l'invention, la ou les substances parfumantes peuvent être encapsulées.

Les substances parfumantes sont des compositions contenant notamment les matières premières décrites dans S. Arctander, *Perfume and Flavor Chemicals* (Montclair, N.J., 1969), dans S. Arctander, *Perfume and Flavor Materials of Natural Origin* (Elizabeth, N.J., 1960) et dans "Flavor and Fragrance Materials - 1991", Allured Publishing Co. Wheaton, Ill.

Il peut s'agir de produits naturels (huiles essentielles, absolus, résinoïdes, résines, concrètes) et/ou synthétiques) plus particulièrement comprenant au moins un composé aldéhydes et/ou un composé cétone, saturé ou insaturé, aliphatique ou cyclique.

Selon la définition donnée dans la norme internationale ISO 9235 et adoptée par la Commission de la Pharmacopée Européenne, une huile essentielle est un produit odorant généralement de composition complexe, obtenu à partir d'une matière première végétale botaniquement définie, soit par entraînement à la vapeur d'eau, soit par distillation sèche, soit par un procédé mécanique approprié sans chauffage (Expression à froid). L'huile essentielle est le plus souvent séparée de la phase aqueuse par un procédé physique n'entraînant pas de changement significatif de la composition.

Les huiles essentielles sont en général volatiles et liquides à température ambiante, ce qui les différencie des huiles dites fixes. Elles sont plus ou moins colorées et leur densité est en général inférieure à celle de l'eau. Elles ont un indice de réfraction élevée et la plupart dévient la lumière polarisée. Elles sont liposolubles et solubles dans les solvants organiques usuels, entraînables à la vapeur d'eau, très peu solubles dans l'eau.

Parmi les huiles essentielles utilisables selon l'invention, on peut citer celles obtenues à partir des plantes appartenant aux familles botaniques suivantes :

Abiétacées ou Pinacées : conifères

Amaryllidacées

Anacardiacees

Anonacées : ylang ylang

Apiacées (par exemple les ombellifères) : aneth, angénique, coriandre, ciste marine, carotte, persil

Aracées

Aristolochiacées

Astéracées : achillée, armoise, camomille, hélichryse

Bétulacées

Brassicacées

Burséracées : encens

Caryophyllacées

Canellacées

Césalpiniacées : copaïfera (copahu)

Chénopodacées

Cistacées : ciste

Cypéracées

Diptérocarpacées

Ericacées : gaulthérie (wintergreen)

- Euphorbiacées
- Fabacées
- Geraniacées : géranium
- Guttifères
- 5 Hamamélidacées
- Hernandiacées
- Hypéricacées : millepertuis
- Iridacées
- Juglandacées
- 10 Lamiacées : thym, origan, monarde, sarriette, basilic, marjolaines, menthes, patchouli, lavandes, sauges, cataire, romarin, hysope, mélisse, romarin
- Lauracées : ravensara, laurier, bois de rose, cannelle, litséa
- Liliacées : ail
- Magnoliacées : magnolia
- 15 Malvacées
- Méliacées
- Monimiacées
- Moracées : chanvre, houblon
- Myricacées
- 20 Mysristicacées : muscade
- Myrtacées : eucalyptus, tea tree, niaouli, cajepout, backousia, girofle, myrte
- Oléacées
- Pipéracées : poivre
- Pittosporacées
- 25 Poacées : citronnelle, lemongrass, vétiver
- Polygonacées
- Renonculacées
- Rosacées : roses
- Rubiacees
- 30 Rutacées : tous les citrus
- Salicacées
- Santalacées : santal
- Saxifragacées
- Schisandracées
- 35 Styracacées : benjoin
- Thymélacées : bois d'agar
- Tilliacées
- Valérianacées : valériane, nard
- Verbénacées : lantana, verveine
- 40 Violacées
- Zingibéracées : galanga, curcuma, cardamome, gingembre
- Zygophyllacées

- On peut citer également les huiles essentielles extraites de fleurs (lis, lavande, rose, jasmin, ylang-ylang, néroli), de tiges et de feuilles (patchouli, géranium, petit-grain), de fruits (coriandre, anis, cumin, genièvre), d'écorces de fruits (bergamote, citron, orange), de racines (angélique, céleri, cardamome, iris, acore, gingembre), de bois (bois de pin, santal, gaïac, cèdre rose, camphre), d'herbes et de graminées (estragon, romarin, basilic, lemon grass, sauge, thym), d'aiguilles et de branches
- 45

(épicéa, sapin, pin, pin nain), de résines et de baumes (galbanum, élémi, benjoin, myrrhe, oliban, opopanax).

Des exemples de substances parfumantes sont notamment : l'alpha -
 5 hexylcinnamaldéhyde, le 2-méthyl-3-(p-tert-butylphényl)propanal, le 2-méthyl-3-(p-isopropylphényl)propanal, le 3-(p-tert-butylphényl)-propanal, le 2,4-diméthylcyclohex-3-enyl-carboxaldéhyde,, le 4-(4-hydroxy-4-méthylpentyl)-3-cyclohexèncarboxaldéhyde, le 4-(4-méthyl-3-pentényl)-3-cyclohexèncarboxaldéhyde, le 4-acétoxy-3-pentyl-tétrahydropyrane, le 3-carboxyméthyl-2-pentylcyclopentane, la 2-n-4-heptylcyclopentanone, la 3-méthyl-2-pentyl-2-cyclopentènone, la menthone, la carvone, la tagétone, la géranyl acétone, le
 10 n-décanal, le n-dodécanal, le 9-décénol-1, le phényl-acétaldéhyde diméthyl-acétal, le phénylacétaldéhyde diéthylacétal, le citral, le citronellal, l'hydroxycitronellal, la damascone, les ionones, les méthylionones, les isométhylionones, la solanone, les
 15 irones, l les cétones macrocycliques, les muscs-macrolactones, le brassylate d'éthylène et leurs mélanges.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, on utilise un mélange de
 20 différentes substances parfumantes qui engendrent en commun une note plaisante pour l'utilisateur.

On choisira de préférence les substances parfumantes de telles sorte qu'elle produisent des notes (tête, cœur et fond) dans les familles suivantes
 25 les hespéridés,
 les aromatiques,
 les notes florales,
 les épicées,
 les boisées,
 les gourmands,
 30 les chyprés,
 les fougères,
 les cuirés,
 les muscs.

35 Les compositions parfumantes de l'invention contiennent de préférence de 1 % à 40 % en poids de substance parfumante, mieux de 2% à 30% en poids, en particulier de 2% à 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

5) Soin de la peau

40 Selon une forme particulière de l'invention, le procédé cosmétique pour le soin de la peau peut consister à appliquer sur la peau un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) liquide comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion, au moins un solvant
 45 organique et au moins un actif pour le soin de la peau

Selon une autre forme particulière de l'invention, le procédé cosmétique pour le soin de la peau peut consister à
 a) appliquer sur ladite matière kératinique humaine une composition cosmétique (A)
 50 comprenant au moins un actif pour le soin de la peau ;

- b) éventuellement effectuer un rinçage et/ou un séchage ;
 c) appliquer sur la peau un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) liquide comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.

5

La composition (B) peut également contenir en plus un actif pour le soin de la peau.

Parmi les actifs de soin de la peau pouvant être utilisés selon l'invention, on peut citer les agents de traitement suivants :

10

Agents hydratants ou humectants

Comme agents humectants ou hydratants, on peut citer notamment le glycérol et ses dérivés, l'urée et ses dérivés notamment l'Hydrovance® commercialisée par National Starch, les acides lactiques, l'acide hyaluronique, les AHA, les BHA, le pidolate de sodium, le xylitol, la sérine, le lactate de sodium, l'ectoïne et ses dérivés, le chitosane et ses dérivés, le collagène, le plancton, un extrait d'imperata cylindrica commercialisé sous la dénomination Moist 24® par la société Sederma, des homopolymères d'acide acrylique comme le Lipidure-HM® de NOF corporation, le beta-glucane et en particulier le sodium carboxyméthyl beta-glucane de Mibelle-AG-Biochemistry ; un mélange d'huiles de passiflore, d'abricot, maïs, et son de riz commercialisé par Nestlé sous la dénomination NutraLipids®; un dérivé C-glycoside tel que ceux décrits dans la demande WO 02/051828 et en particulier le C-β-D-xylopyranoside-2-hydroxypropane sous forme d'une solution à 30 % en poids en matière active dans un mélange eau/propylène glycol (60/40 en poids) tel que le produit fabriqué par CHIMEX sous la dénomination commerciale « MEXORYL SBB® » ; une huile de rosier muscat commercialisée par Nestlé ; un extrait de micro-algue Prophyridium cruentum enrichi en zinc commercialisé par Vincience sous la dénomination Alqualane Zinc®; des sphères de collagène et de chondroïtine sulfate d'origine marine (Ateocollagen) commercialisées par la société Engelhard Lyon sous la dénomination sphères de comblement marines ; des sphères d'acide hyaluronique telles que celles commercialisées par la société Engelhard Lyon.

Agents desquamants

35

Par « agent desquamant », on entend tout composé capable d'agir :

- soit directement sur la desquamation en favorisant l'exfoliation, tel que les β-hydroxyacides (BHA), en particulier l'acide salicylique et ses dérivés (dont l'acide n-octanoyl 5-salicylique autrement nommé capryloyl salicylic acid) ; les α-hydroxyacides (AHA), tels que les acides glycolique, citrique, lactique, tartrique, malique et mandélique ; l'acide 8-hexadécène-1,16-dicarboxylique ou acide 9-octadécène dioïque ; l'urée et ses dérivés; l'acide gentisique et ses dérivés ; les oligofucoses ; l'acide cinnamique ; l'extrait de Saphora japonica ; le resvératrol et certains dérivés d'acide jasmonique ;
- soit sur les enzymes impliquées dans la desquamation ou la dégradation des cornéodesmosomes, les glycosidases, la stratum corneum chymotryptic enzym (SCCE) voire d'autres protéases (trypsine, chymotrypsine-like). On peut citer les composés aminosulfoniques et en particulier l'acide 4-(2-hydroxyethyl)piperazine-1-propanesulfonique (HEPES) ; l'acide 2-oxothiazolidine-4-carboxylique (procystéine) et ses dérivés ; les dérivés d'acides alpha aminés de type glycine (tels que décrits

50

dans EP-0 852 949, ainsi que le méthyl glycine diacétate de sodium commercialisé par BASF sous la dénomination commerciale TRILON M) ; le miel ; les dérivés de sucre tels que l'O-octanoyl-6-D-maltose et la N-acétyl glucosamine.

- 5 Comme autres agents desquamants utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer :
- les oligofructoses, l'EDTA et ses dérivés, les laminaria extract, le o-linoleyl-6D-glucose, l'acide (3-hydroxy-2pentylcyclopentyl) acétique, le trilactate de glycérol, l'O-octanoyl-6'-D-maltose, la S carboxyméthyl cystéine, les dérivés siliciés de salicylate
 - 10 comme ceux décrits dans le brevet EP 0 796 861, les oligofucases comme ceux décrits dans le brevet EP 0 218 200, les sels d'acide 5-acyl salicylique, des actifs ayant des effets sur la transglutaminase comme dans le brevet EP 0 899 330,
 - l'extrait de fleur de ficus opuntia indica comme l'Exfolactive® de Silab,
 - l'acide 8-hexadécène 1,16-dicarboxylique,
 - 15 - les esters de glucose et de vitamine F, et
 - leurs mélanges.

Agents améliorant la fonction barrière

- 20 Comme agents améliorant la fonction barrière, on peut citer notamment l'arginine, la sérine, un extrait de Thermus thermophilus tel que le Vénucéane® de Sederma, un extrait de rhizome d'igname sauvage (dioscorea villosa) tel que l'Actigen Y® d'Active Organics, des extraits de plancton comme l'omega plancton® de Secma, des extraits de levure comme le Relipidium® de Coletica, un extrait de chataigne tel que la
- 25 Recoverine® de Silab, un extrait de bourgeon de cèdre tel que le Gatuline Zen® de Gattefossé, des sphingosines comme la salicyloyl sphingosine vendue sous la dénomination « Phytosphingosine® SLC » par la société Degussa, un mélange de xylitol, de xylitol polyglycoside et de xylitan comme l'Aquaxyl® de Seppic, des extraits de solanacée comme le Lipidessence® de Coletica ; les huiles insaturées en oméga
- 30 3 telles que les huiles de rosier muscat et leurs mélanges.

On peut encore citer notamment les céramides ou dérivés, en particulier les céramides de type 2 (comme la N-oléoyldihydrosphingosine), de type 3 (comme la stéaroyl-4-hydroxysphinganine en nom INCI) et de type 5 (comme la N-2-

35 hydroxypalmitoyldihydrosphingosine, ayant pour nom INCI hydroxypalmytoyl sphinganine), les composés à base de sphingoïdes, les glycosphingolipides, les phospholipides, le cholestérol et ses dérivés, les phytostérols, les acides gras essentiels, le diacylglycérol, la 4-chromanone et dérivés de chromone la vaseline, la lanoline, les beures de karité, le cocoa butter, la lanoline, les sels PCA.

40

Agents antioxydants

- On peut citer notamment le tocophérol et ses esters, en particulier l'acétate de tocophérol ; l'acide férulique ; la sérine ; l'acide ellagique, la phlorétine, les
- 45 polyphénols, les tanins, l'acide tannique, l'époigallocalthéchine et les extraits naturels en contenant, les anthocyanes, les extraits de romarin, les extraits de feuilles d'olivier comme ceux de la société Silab, les extraits de thé vert, le resvératrol et ses dérivés, l'ergothinéine, la N acétylcystéine, un extrait d'algue brune pelvetia canaliculata comme la Pelvetiane® de Secma, l'acide chlorogénique, la biotine, les chélatants,
- 50 tels que le BHT, le BHA, le N,N'-bis(3,4,5-triméthoxybenzyl) éthylenediamine et ses

- sels ; l'idébénone, des extraits végétaux come le Pronalen Bioprotect TM de la société Provital ; le co enzyme Q10, les bioflavonoides, les SOD, le phytantriol, les lignanes, la mélatonine, les pidolates, le glutathion, le caprylyl glycol, la phloretine, le TatarolTM ou extrait de Podocarpus totara contenant du totarol (totara-8, 11, 13-triéol ou 2-phenanthrenol, 4b, 5, 6, 7, 8, 8a, 9, 10-octahydro-4b, 8, 8-triméthyl-1(1-méthyléthyl)- ; un extrait de jasmin tel que celui commercialisé par SILAB sous la dénomination Helisun® ; le laurate d'héspératine tel que le Flavagrum PEG® de la société Engelhard Lyon ; un extrait de racine de Paeonia suffruticosa tel que celui commercialisé par la société Ichimaru Pharcos sous la dénomination Botanpi Liquid B® ; un extrait de litchi tel que l'extrait de péricarpe de litchi commercialisé par la société Cognis sous la dénomination Litchiderm LS 9704®, un extrait de fruit de grenade (Punica Granatum), tel que celui commercialisé par la société Draco Natural products.
- 15 Comme autres agents anti-âge, on peut citer la DHEA et ses dérivés, l'acide boswellique, les extraits de romarin, les caroténoides (beta carotène, zéaxanthine, lutéine), l'acide cystéique, les dérivés de cuivre et l'acide jasmonique.

Agents dépigmentants

- 20 Comme agents dépigmentants, on peut citer notamment l'alpha et la bêta arbutines, l'acide férulique, le lucinol et ses dérivés, l'acide kojique, le résorcinol et ses dérivés, l'acide tranexamique et ses dérivés, l'acide gentisique, l'homogentisate, le méthyl gentisate ou l'homogentisate , l'acide dioïque, le D calcium panthéteine sulfonate, 25 l'acide lipoiique, l'acide ellagique, la vitamine B3, l'acide linoléique et ses dérivés, les céramides et leurs homologues, les dérivés de plantes comme la camomille, la busserole, la famille des aloe (vera, ferox, bardensis) , de mûrier, de scutellaire ; une eau de fruit de kiwi (Actinidia chinensis) commercialisée par Gattefosse, un extrait de racine de Paeonia suffruticosa tel que celui commercialisé par la société Ichimaru 30 Pharcos sous la dénomination Botanpi Liquid B®, un extrait de sucre brun (Saccharum officinarum), tel que l'extrait de mélasse commercialisé par la société Taiyo Kagaku sous la dénomination Molasses Liquid, sans que cette liste soit exhaustive.

Agents dermorelaxants ou dermodécontractants

- On peut citer comme exemples le gluconate de manganèse et autres sels, l'adénosine, l'alvérine citrate et ses sels, la glycine, un extrait d'Iris pallida, un hexapeptide (Argériline R de Lipotec) ou les sapogénines comme le Wild yam et les 40 amines carbonylées décrites dans la demande EP1484052. Comme exemples de sapogénines on peut citer celles décrites dans la demande de brevet WO02/47650, en particulier le Wild yam, la diosgénine extrait notamment de Dioscorea opposita ou tout extrait renfermant naturellement ou après traitement une ou plusieurs sapogénines (rhizome d'igname sauvage, feuille d'agave qui contient de 45 l'hécogénine et la tigogénine, extrait de liliacées et plus particulièrement le Yacca ou le smilax contenant la smilagéine et la sarsapogénine, ou la racine de salsepareille) ou l'Actigen Y de la société Actives Organics ; ou le gingembre.

On peut également citer le DMAE (diméthyl MEA), les extraits de ciste marine, de ciste de Montpellier, d'hélicryse, d'anis, de Para cress, un extrait d'Acemella Oleracea comme la Gatuline® expression de Gattefossé.

5 **Agents anti-glycation**

Par « agent anti-glycation », on entend un composé prévenant et/ou diminuant la glycation des protéines de la peau, en particulier des protéines du derme, telles que le collagène.

10

Comme agents anti-glycation, on peut citer notamment les extraits végétaux de la famille des Ericaceae, tels qu'un extrait de myrtille (*Vaccinium angustifolium*, *Vaccinium myrtillus*), par exemple celui vendu sous la dénomination « BLUEBERRY HERBASOL EXTRACT PG » par la société COSMETOCHEM, l'ergothionéine et ses dérivés, les hydroxystilbènes et leurs dérivés, tels que le resvératrol et le 3,3', 5,5'-tétrahydroxystilbène (ces agents anti-glycation sont décrits dans les demandes FR 2 802 425, FR 2 810 548, FR 2 796 278 et FR 2 802 420, respectivement), les dihydroxystilbènes et leurs dérivés, les polypeptides d'arginine et de lysine tels que celui vendu sous la dénomination « AMADORINE® » par la société SOLABIA, le chorhydrate de carcinine (commercialisé par Exsymol sous la dénomination « ALISTIN® »), un extrait d'*Hélianthus annuus* comme l'Antiglyskin® de Silab, les extraits de vin tel que l'extrait de vin blanc en poudre sur support maltodextrine vendu sous la dénomination « Vin blanc déshydraté 2F » par la société Givaudan, l'acide thioctique (ou acide alpha lipoïque), un mélange d'extrait de busserole et de glycogène marin comme l'Aglycal LS 8777® de Laboratoires Sériobiologiques, un extrait de thé noir comme le Kombuchka® de Sederma et leurs mélanges.

30

Agents stimulant la synthèse de macromolécules dermiques et/ou épidermiques et/ou empêchant leur dégradation

Parmi les actifs stimulant les macromolécules du derme ou empêchant leur dégradation, on peut citer ceux qui agissent :

- soit sur la synthèse du collagène, tels que les extraits de *Centella asiatica*, les asiaticosides et dérivés ; l'acide ascorbique ou vitamine C et ses dérivés ; les peptides de synthèse tels que la iamin, le biopeptide CL ou palmitoyl oligopeptide commercialisé par la société SEDERMA ; les peptides extraits de végétaux, tels que l'hydrolysate de soja commercialisé par la société COLETICA sous la dénomination commerciale Phytokine® ; les peptides de riz tel que le Nutriptide® de SILAB, le méthylsilanol mannuronate tel que l'Algisium C® commercialisé par Exsymol ; les hormones végétales telles que les auxines et les lignanes ; l'acide folique ; et un extrait de *Medicago sativa* (alfafa) tel que celui commercialisé par SILBA sous la dénomination Vitanol® ; un extrait peptidique de noisette tel que celui commercialisé par la société Solabia sous la dénomination Nuteline C® ; et l'arginine ;

- soit sur l'inhibition de la dégradation du collagène, en particulier des agents agissant sur l'inhibition des métalloprotéinases (MMP) telles que plus particulièrement les MMP 1, 2, 3, 9 . On peut citer : les rétinoïdes et dérivés, les extraits de *medicago sativa* tels que le Vitanol® de Silab, un extrait d'aphanizomenon flos-aquae (cyanophycée) commercialisée sous la dénomination Lanablue® par Atrium Biotechnologies, les oligopeptides et les lipopeptides, les lipaminoacides, l'extrait de malt commercialisé par la société COLETICA sous la

dénomination commerciale Collalift® ; les extraits de myrtille ou de romarin ; le lycopène ; les isoflavones, leurs dérivés ou les extraits végétaux en contenant, en particulier les extraits de soja (commercialisé par exemple par la société ICHIMARU PHARCOS sous la dénomination commerciale Flavostérone SB®), de trèfle rouge, de lin, de kakkon; un extrait de litchi tel que l'extrait de péricarpe de litchi commercialisé par la société Cognis sous la dénomination Litchiderm LS 9704®; la dipalmitoylhydroxyproline commercialisée par Seppic sous le nom SEPILIFT DPHP®, Baccharis genistelloide ou Baccharine commercialisé par SILAB, un extrait de moringa tel que l'Arganyl LS 9781® de Cognis ; l'extrait de sauge décrit dans la demande FR-A-2812544 de la famille des labiées (salvia officinalis de la société Flacksmann), l'extrait de Rhododendron, le blueberry extract, un extrait de vaccinium myrtillus tel que ceux décrits dans la demande FR-A-2814950 ;

- soit sur la synthèse de molécules appartenant à la famille des élastines (élastine et fibrilline), tels que : le rétinol et dérivés en particulier le palmitate de rétinol ; l'extrait de Saccharomyces Cerivisiae commercialisé par la société LSN sous la dénomination commerciale Cytovitin® ; et l'extrait d'algue Macrocystis pyrifera commercialisé par la société SECMA sous la dénomination commerciale Kelpadelie® ; un extrait peptidique de noisette tel que celui commercialisé par la société Solabia sous la dénomination Nuteline C® ;

- soit sur l'inhibition de la dégradation de l'élastine tels que l'extrait peptidique de graines de Pisum sativum commercialisé par la société LSN sous la dénomination Parelstyl® ; les héparinoïdes ; et les composés N-acylaminoamides décrits dans la demande WO 01/94381 tels que l'acide {2-[acétyl-(3-trifluorométhyl-phényl)-amino]-3-méthyl-butyrylamino} acétique, autrement nommé N-[N-acétyl, N'-(3-trifluorométhyl)phényl valyl]glycine ou N-acetyl-N-[3-(trifluoromethyl)phenyl]valyl-glycine ou acetyl trifluoromethyl phenyl valylglycine, ou un ester de celui-ci avec un alcool en C1-C6. ; un extrait de peptides de riz tel que la Colhibin® de Pentapharm, ou un extrait de Phyllanthus emblica tel que l'Emblica® de Rona ;

- soit sur la synthèse des glycosaminoglycannes, tels que le produit de fermentation du lait par lactobacillus vulgaris, commercialisé par la société BROOKS sous la dénomination commerciale Biomin yogourth® ; l'extrait d'algue brune Padina pavonica commercialisé par la société ALBAN MÜLLER sous la dénomination commerciale HSP3® ; l'extrait de Saccharomyces cerevisiae disponible notamment auprès de la société SILAB sous la dénomination commerciale Fimalift® ou auprès de la société LSN sous la dénomination commerciale Cytovitin®. ; un extrait de Laminaria ochroleuca tel que la Laminaïne® de Secma ; l'essence de Mamaku de Lucas Meyer, un extrait de cresson (Odraline® de Silab) ;

- soit sur la synthèse de la fibronectine, tels que l'extrait de zooplancton Salina commercialisé par la société SEPORGA sous la dénomination commerciale GP4G® ; l'extrait de levure disponible notamment auprès de la société ALBAN MÜLLER sous la dénomination commerciale Drieline® ; et le palmitoyl pentapeptide commercialisé par la société SEDERMA sous la dénomination commerciale Matrixil®.

Parmi les actifs stimulant les macromolécules épidermiques, telles que la fillagrine et les kératines, on peut citer notamment l'extrait de lupin commercialisé par la société SILAB sous la dénomination commerciale Structurine® ; l'extrait de bourgeons de hêtre Fagus sylvatica commercialisé par la société GATTEFOSSE sous la dénomination commerciale Gatuline® RC; et l'extrait de zooplancton Salina commercialisé par la société SEPORGA sous la dénomination GP4G® ; le tripeptide

de Cuivre de PROCYTE ; un extrait peptidique de *Voandzeia subterranea* tel que celui commercialisé par la société Laboratoires Sérobiologiques sous la dénomination commerciale Filladyn LS 9397®.

- 5 Comme actifs préférés stimulant la synthèse de macromolécules dermiques et/ou épidermiques et/ou empêchant leur dégradation, on peut citer les peptides de synthèse tels que la iamin, le biopeptide CL ou palmitoyllopolypeptide commercialisé par la société SEDERMA; les peptides extraits de végétaux, tels que l'hydrolysate de soja commercialisé par la société COLETICA sous la dénomination Phytokine® ; les
- 10 peptides de riz tel que le Nutriptide® de SILAB, le méthylsilanol mannuronate tel que l'Algisium C® commercialisé par Exsymol ; l'acide folique ; un extrait de *Medicago sativa* (alfafa) tel que celui commercialisé par SILBA sous la dénomination Vitanol® ; un extrait peptidique de noisette tel que celui commercialisé par la société Solabia sous la dénomination Nuteline C® ; l'arginine ; un extrait d'aphanizomenon
- 15 *flos-aquae* (cyanophycée) commercialisé sous la dénomination Lanablue® par Atrium Biotechnologies, l'extrait de malt commercialisé par la société COLETICA sous la dénomination Collalift® ; le lycopène ; un extrait de litchi ; un extrait de moringa tel que l'Arganyl LS 9781® de Cognis ; un extrait de *vaccinium myrtillus* tel que ceux décrits dans la demande FR-A-2814950 ; le rétinol et dérivés en particulier
- 20 le palmitate de rétinyle; l'acide {2-[acétyl-(3-trifluorométhyl-phényl)-amino]-3-méthyl-butrylamino} acétique, autrement nommé N-[N-acétyl, N'-(3-trifluorométhyl)phényl valyl]glycine ou N-acetyl-N-[3-(trifluorométhyl)phényl]valyl-glycine ou acetyl trifluorométhyl phényl valylglycine, ou un ester de celui-ci avec un alcool en C1-C6. ; un extrait de peptides de riz tel que la Colhibin® de Pentapharm, ou un extrait de
- 25 *Phyllanthus emblica* tel que l'Emblica® de Rona ; l'extrait d'algue brune *Padina pavonica* commercialisé par la société ALBAN MÜLLER sous la dénomination commerciale HSP3® ; l'extrait de *Saccharomyces cerevisiae* disponible notamment auprès de la société SILAB sous la dénomination commerciale Firmalift® ou auprès de la société LSN sous la dénomination commerciale Cytovitin®. ; un extrait de
- 30 *Laminaria ochroleuca* tel que la Laminaïne® de Secma ; l'essence de Mamaku de Lucas Meyer, l'extrait de lupin commercialisé par la société SILAB sous la dénomination commerciale Structurine® ; l'extrait de bourgeons de hêtre *Fagus sylvatica* commercialisé par la société GATTEFOSSE sous la dénomination commerciale Gatuline® RC.

35

Agents stimulant la prolifération des fibroblastes ou des kératinocytes et/ou la différenciation des kératinocytes

- 40 Les agents stimulant la prolifération des fibroblastes utilisables dans la composition selon l'invention peuvent par exemple être choisis parmi les protéines ou polypeptides végétaux, extraits notamment du soja (par exemple un extrait de soja commercialisé par la société LSN sous la dénomination Eleseryl SH-VEG 8® ou commercialisé par la société SILAB sous la dénomination commerciale Raffermine®) ; un extrait de protéines hydrolysées de soja tel que le RIDULISSE® de SILAB ; et
- 45 les hormones végétales telles que les gibberellines et les cytokinines ; un extrait peptidique de noisette tel que celui commercialisé par la société Solabia sous la dénomination Nuteline C®.

De préférence on utilisera un agent favorisant la prolifération et/ou la différenciation des kératinocytes.

- Les agents stimulant la prolifération des kératinocytes utilisables dans la composition selon l'invention, comprennent notamment l'adénosine ; le phloroglucinol, l'extrait de feuille d'hydrangea macrophylla comme l'Amacha liquid E® d'Ichimaru Pharcos, un extrait de levure tel que le Stimoderm® de CLR, l'extrait de Larrea divaricata tel que le Capislow® de Sederma, les mélanges d'extraits de papaye, de feuilles d'olivier et de citron tel que la Xyléine® de Vincience, l'extrait de feuille d'hydrangea macrophylla comme l'Amacha liquid E® d'Ichimaru Pharcos, le rétinol et ses esters dont le palmitate de rétinyle, le phloroglucinol, les extraits de tourteaux de noix commercialisés par Gattefosse et les extraits de solanum tuberosum tel que le Dermolectine® commercialisé par Sederma.
- Parmi les agents stimulant la différenciation des kératinocytes comprennent par exemple les minéraux tels que le calcium; la criste marine, un extrait peptidique de lupin tel que celui commercialisé par la société SILAB sous la dénomination commerciale Structurine®, le beta-sitosteryl sulfate de sodium tel que celui commercialisé par la société SEPORGA sous la dénomination commerciale Phytocohésine®, un extrait hydrosoluble de maïs tel que celui commercialisé par la société SOLABIA sous la dénomination commerciale Phytovityl® ; un extrait peptidique de Voandzeia subterranea tel que celui commercialisé par la société Laboratoires Sérobiologiques sous la dénomination commerciale Filladyn LS 9397® ; et les lignanes tels que le sécoisolaricirésinol, le rétinol et ses esters dont le palmitate de rétinyle.

Comme agents stimulant la prolifération et/ou la différenciation des kératinocytes, on peut citer encore les œstrogènes tel que l'œstradiol et homologues ; les cytokines.

- Comme actifs stimulant la prolifération des fibroblastes ou des kératinocytes et/ou la différenciation des kératinocytes préférés, on citera des protéines ou polypeptides végétaux, extraits notamment du soja (par exemple un extrait de soja commercialisé par la société LSN sous la dénomination Eleseryl SH-VEG 8® ou commercialisé par la société SILAB sous la dénomination commerciale Raffermine®) ; un extrait de protéines hydrolysées de soja tel que le RIDULISSE® de SILAB ; un extrait peptidique de noisette tel que celui commercialisé par la société Solabia sous la dénomination Nuteline C® ; l'adénosine ; le phloroglucinol, un extrait de levure tel que le Stimoderm® de CLR ; un extrait peptidique de lupin tel que celui commercialisé par la société SILAB sous la dénomination commerciale Structurine® ; un extrait hydrosoluble de maïs tel que celui commercialisé par la société SOLABIA sous la dénomination commerciale Phytovityl® ; un extrait peptidique de Voandzeia subterranea tel que celui commercialisé par la société Laboratoires Sérobiologiques sous la dénomination commerciale Filladyn LS 9397® ; le rétinol et ses esters dont le palmitate de rétinyle.

Agents favorisant la maturation de l'enveloppe cornée

On pourra utiliser dans les compositions de l'invention des agents qui interviennent sur la maturation de l'enveloppe cornée qui s'altère avec l'âge et induit une

diminution de l'activité des transglutaminases. On peut citer par exemple l'urée et ses dérivés et en particulier l'Hydrovance® de National Starch et les autres actifs mentionnés dans la demande L'OREAL FR2877220 (non publiée).

5 **Inhibiteurs de NO-synthases**

L'agent ayant une action d'inhibiteur de NO synthase peut être choisi parmi les OPC (oligomères procyanidoliques) ; les extraits de végétal de l'espèce Vitis vinifera notamment commercialisés par la société Euromed sous la dénomination
 10 Leucocyanidines de raisins extra, ou encore par la société Indena sous la dénomination Leucoselect®, ou enfin par la société Hansen sous la dénomination Extrait de marc de raisin ; les extraits de végétal de l'espèce Olea europaea de préférence obtenus à partir de feuilles d'olivier et notamment commercialisés par la société VINYALS sous forme d'extrait sec, ou par la société Biologia & Technologia
 15 sous la dénomination commerciale Eurol® BT ; les extraits d'un végétal de l'espèce Ginkgo biloba de préférence un extrait aqueux sec de ce végétal vendu par la société Beaufour sous le nom commercial Ginkgo biloba extrait standard et leurs mélanges.

20 **Antagonistes des récepteurs périphériques des benzodiazépines (PBR)**

On peut citer par exemple le 1-(2-chlorophenyl)-N-(1-méthyl-propyl)-3-isoquinoline carboxamide ; les composés décrits dans les demandes WO03/030937, WO03/068753, dérivés de pyridazino[4, 5-b] indole-1-acétamide de formule générale
 25 (VII) tels que décrits dans le document WO00/44384.

Agents augmentant l'activité de la glande sébacée

On peut citer par exemple le déhydrojasmonate de méthyle, l'hécogénine, l'hédione,
 30 le O-linoléyl-6D-glucose et leurs mélanges.

Agents stimulant le métabolisme énergétique des cellules

L'actif stimulant le métabolisme énergétique des cellules peut par exemple être choisi parmi la biotine, un extrait de Saccharomyces Cerevisiae tel que le Phosphovital® de Sederma, le mélange de sels de sodium, de manganèse, de zinc et de magnésium d'acide pyrrolidone carboxylique comme le Physiogenyl® de Solabia, un mélange de gluconate de zinc, de cuivre et de magnésium tel que le
 40 Sepitonic M3® de Seppic et leurs mélanges ; un beta-glucane issu de Saccharomyces Cerevisiae tel que celui commercialisé par la société Mibelle AG Biochemistry.

45 Pour compléter et/ou optimiser les effets conférés par les actifs cosmétiques et/ou dermatologiques cités ci-dessus sur les matières kératiniques, il peut être avantageux d'intégrer dans les compositions de l'invention d'autres ingrédients additionnels comme les agents matifiants, les charges à effet flouteur, les agents favorisant la coloration naturellement rosée de la peau.

En particulier, ces ingrédients additionnels pourront conférer un effet immédiat visuel qui sera relayé par l'effet biologique des actifs cités ci-dessus.

Agents matifiants

5 Par "agent matifiant", on entend des agents destinés à rendre la peau visiblement plus mate, moins brillante.

10 L'effet matifiant de l'agent et/ou de la composition le contenant peut notamment être évalué à l'aide d'un goniorélectomètre, en mesurant le rapport R entre la réflexion spéculaire et la réflexion diffuse. Une valeur de R inférieure ou égale à 2 traduit généralement un effet matifiant.

15 L'agent matifiant pourra notamment être choisi parmi un amidon de riz ou un amidon de maïs nom INCI : ZEA MAYS (CORN) STARCH comme en particulier le produit vendu sous le nom commercial « FARMAL CS 3650 PLUS 036500 » par National Starch, la kaolinite, le talc, un extrait de graines de potiron, des microbilles de cellulose, des fibres végétales, des fibres synthétiques, en particulier de polyamides, des microsphères de copolymères acryliques expansées, des poudres de
20 polyamides, les poudres de silice, les poudres de polytétrafluoroéthylène, les poudres de résine de silicone, les poudres de polymères acryliques, les poudres de cire, les poudres de polyéthylène, les poudres d'organopolysiloxane réticulé élastomère enrobées de résine de silicone, les poudres composites de talc/dioxyde de titane/alumine/silice, les poudres de silicates mixtes amorphes, les particules de
25 silicate et notamment de silicate mixte, et leurs mélanges.

Comme exemples d'agents matifiants, on peut citer notamment :

- l'amidon de riz ou de maïs, en particulier un aluminium starch octenyl succinate commercialisé sous la dénomination Dry Flo® par la société National Starch,
- 30 - la kaolinite ;
- les silices ;
- le talc ;
- un extrait de graines de potiron tel que commercialisé sous la dénomination Curbilene® par la société Indena ;
- 35 - des microbilles de cellulose telles que décrites dans la demande de brevet EP 1 562 562 ;
- des fibres, telles que des fibres de soie, de coton, de laine, de lin, de cellulose extraites notamment du bois, des légumes ou des algues, de polyamide (Nylon®), de cellulose modifiée, de poly-p-phénylène téréphtamide, en acrylique, de polyoléfine, de verre, de silice, d'aramide, de carbone, de Téflon®, de collagène insoluble, de
40 polyester, de polychlorure de vinyle ou de vinylidène, d'alcool polyvinylique, de polyacrylonitrile, de chitosane, de polyuréthane, de polyéthylène phtalate, des fibres formées d'un mélange de polymères, les fibres synthétiques résorbables, et leurs mélanges décrites dans la demande de brevet EP 1 151 742 ;
- 45 - des microsphères de copolymères acryliques expansées telles que celles commercialisées par la société EXPANCEL sous les dénominations EXPANCEL 551®,
- des charges à effet optique telles que décrites dans la demande de brevet FR 2 869 796, en particulier :

- les poudres de polyamides (Nylon®), comme par exemple les particules de Nylon 12 du type Orgasol d'Arkema de taille moyenne 10 microns et d'indice de réfraction 1,54,
- les poudres de silice, comme par exemple les Silica beads SB150 de Miyoshi de
5 taille moyenne 5 microns et d'indice de réfraction 1,45,
- les poudres de polytétrafluoroéthylène, comme les PTFE ceridust 9205F de Clariant de taille moyenne 8 microns et d'indice de réfraction 1,36,
- les poudres de résine de silicone comme les Silicon resin Tospearl 145A de GE Silicone de taille moyenne 4,5 microns et d'indice de réfraction 1,41,
- 10 - les poudres de copolymères acryliques, notamment de poly(méth)acrylate de méthyle, comme les particules PMMA Jurymer MBI de Nihon Junyoki de taille moyenne 8 microns et d'indice de réfraction 1,49, ou les particules Micropearl M100® et F 80 ED® de la société Matsumoto Yushi-Seiyaku,
- les poudres de cire comme les particules Paraffin wax microease 114S de
15 micropowders de taille moyenne 7 microns et d'indice de réfraction 1,54,
- les poudres de polyéthylène, notamment comprenant au moins un copolymère éthylène/acide acrylique, et en particulier constituées de copolymères éthylène/acide acrylique comme les particules Flobeads EA 209 de Sumitomo (de taille moyenne 10 microns et d'indice de réfraction 1,48),
- 20 - les poudres d'organopolysiloxane réticulé élastomère enrobées de résine de silicone, notamment de résine silsesquioxane, comme décrit par exemple dans le brevet US 5 538 793. De telles poudres d'élastomère sont vendues sous les dénominations
"KSP-100", "KSP-101", "KSP-102", "KSP-103", "KSP-104", "KSP-105" par la société
25 SHIN ETSU, et
- les poudres composites de talc/dioxyde de titane/alumine/silice comme celles vendues sous la dénomination Coverleaf® AR-80 par la société Catalyst & chemicals,
- leurs mélanges,
- 30 - des composés absorbant et/ou adsorbant le sébum tels que décrits dans la demande de brevet FR 2 869 796. On peut citer notamment :
 - les poudres de silice, comme par exemple les microsphères de silice poreuses vendues sous la dénomination "SILICA BEADS SB-700" commercialisées par la société MYOSHI, les "SUNSPHERE® H51", "SUNSPHERE® H33", "SUNSPHERE®
35 H53" commercialisées par la société ASAH GLASS ; les microsphères de silice amorphe enrobées de polydiméthylsiloxane vendues sous la dénomination "SA SUNSPHERE® H-33" et "SA SUNSPHERE® H-53" commercialisées par la société ASAH GLASS ;
 - les poudres de silicates mixtes amorphes, notamment d'aluminium et de magnésium, comme par exemple celle commercialisée sous la dénomination "NEUSILIN UFL2" par la société Sumitomo.
 - les poudres de polyamides (nylon®), comme par exemple "l'ORGASOL® 4000" commercialisé par la société Arkema, et
 - les poudres de polymères acryliques, notamment de polyméthacrylate de méthyle, comme par exemple le "COVABEAD® LH85" commercialisé par la société
45 WACKHERR ; de polyméthacrylate de méthyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, comme par exemple le "DOW CORNING 5640 MICROSPONGE® SKIN OIL ADSORBER" commercialisé par la société DOW CORNING, ou le "GANZPEARL® GMP-0820" commercialisé par la société GANZ CHEMICAL ; de polyméthacrylate
50 d'allyle/diméthacrylate d'éthylène glycol, comme par exemple le "POLY-PORE®

L200" ou le "POLY-PORE® E200" commercialisés par la société AMCOL ; de copolymère diméthacrylate d'éthylène glycol/méthacrylate de lauryle, comme par exemple le "POLYTRAP® 6603" commercialisé de la société DOW CORNING ;

- les particules de silicate, telle que la silicate d'alumine ;

5 - les particules de silicates mixtes, telles que :

- les particules de silicate d'aluminium et de magnésium, telles que la saponite ou silicate de magnésium et d'aluminium hydraté avec un sulfate de sodium commercialisée sous la dénomination commerciale Sumecton® par la société Kunimine ;

10 - le complexe silicate de magnésium, hydroxyéthylcellulose, huile de cumin noir, huile de courge et phospholipides ou Matipure® de Lucas Meyer, et

- leurs mélanges.

Comme agents matifiants préférés, on pourra utiliser selon l'invention un extrait de graines de potiron, un amidon de riz ou de maïs, la kaolinite, des silices, le talc, les
15 poudres de polyamides, les poudres de polyéthylènes, les poudres de copolymères acryliques, les microsphères de copolymères acryliques expansées, les microbilles de résines de silicones, les particules de silicate mixte et leurs mélanges.

Charges à effet flouteur

20

Ces charges peuvent être tout matériau susceptible de modifier les rides par ses propriétés physiques intrinsèques et de les masquer. Ces charges peuvent notamment modifier les rides par un effet tenseur, un effet de camouflage, ou un effet de floutage.

25

En tant que charge, on peut donner à titre d'exemples les composés suivants :

- les microparticules poreuses de silice comme par exemple les Silica Beads® SB 150 et SB 700 de Myochi de taille moyenne de 5µm et les SUNSPHERES® série H d'Asahi Glass comme les H33, H51 de taille respectivement de 3,5 et 5 µm.

30

- les particules hémisphériques creuses de résines de silicones comme les NLK 500®, NLK 506® et NLK 510® de Takemoto Oil and Fat, notamment décrites dans EP-A-1579849,

- les poudres de résine de silicone comme par exemple les SILICON Resin Tospearl® 145 A DE GE silicone de taille moyenne de 4,5µm.

35

- les poudres de copolymères acryliques, notamment de poly(meth)acrylate de méthyle comme par exemple les particules PMMA Jurimer MBI® de Nihon Junyoki de taille moyenne de 8µm, les sphères creuses de PMMA vendues sous la dénomination COVABEAD® LH 85 par la société Wackherr et les microsphères de vinylidène/acrylonitrile/méthacrylates de méthylène expansées vendues sous la
40 dénomination Expancel®.

- les poudres de cires comme les particules Paraffin wax microloase® 114S de Micropowders de taille moyenne de 7µm.

- les poudres de polyéthylènes notamment comprenant au moins un copolymère éthylène/acide acrylique comme par exemple les FLOBEADS® EA 209 E de Sumimoto de taille moyenne de 10µm.

45

- les poudres d'organopolysiloxanes élastomériques réticulées enrobées de résine de silicone notamment de silsesquioxane sous la dénomination KSP 100®, KSP 101®, KSP 102®, KSP 103®, KSP 104® et KSP 105® par la société Shin Etsu.

- les poudres composites de talc/dioxyde ou de titane/alumine/silice comme par
50 exemple les Coverleaf AR 80® de la société Catalyst & Chemical.

- le talc, le mica, le kaolin, la lauryl glycine, les poudres d'amidon réticulés par l'anhydride octéanyl succinate, le nitrure de bore, les poudres de polytétrafluoroéthylène, le carbonate de calcium précipité, le carbonate de l'hydrocarbonate de magnésium, le sulfate de baryum, l'hydroxyapatite, le silicate de calcium, le dioxyde de cérium et les microcapsules de verre ou de céramiques.

- les fibres hydrophiles ou hydrophobes synthétiques ou naturelles, minérales ou organiques telles que des fibres de soie, de coton, de laine, de lin, de cellulose extraites notamment du bois, des légumes ou des algues, de polyamide (Nylon®), de cellulose modifiée, de poly-p-phénylène téréphtamide, en acrylique, de polyoléfine, de verre, de silice, d'aramide, de carbone, de polytétrafluoroéthylène (Téflon®), de collagène insoluble, de polyesters, de polychlorure de vinyle ou de vinylidène, d'alcool polyvinylique, de polyacrylonitrile, de chitosane, de polyuréthane, de polyéthylène phtalate, des fibres formées d'un mélange de polymères, les fibres synthétiques résorbables, et leurs mélanges décrites dans la demande de brevet EP 1 151 742.

- les silicones réticulés élastomères sphériques comme les Trefil E-505C® ou E-506 C® de chez Dow Corning.

- les charges abrasives qui par effet mécanique apportent un lissage du microrelief cutané, telles que la silice abrasive comme par exemple Abrasif SP® de Semanez ou des poudres de noix ou de coques (abricot, noix par exemple de Cosmétochem).

Les charges ayant un effet sur les signes du vieillissement sont notamment choisies parmi des microparticules poreuse de silice, des particules hémisphériques creuses de silicones, des poudres de résine de silicone, des poudres de copolymères acryliques, des poudres de polyéthylènes, des poudres d'organopolysiloxanes élastomériques réticulées enrobées de résine de silicone, des poudres composites de talc/dioxyde de titane/alumine/silice, le carbonate de calcium précipité, le carbonate de l'hydrocarbonate de magnésium, le sulfate de baryum, l'hydroxyapatite, le silicate de calcium, le dioxyde de cérium et les microcapsules de verre ou de céramiques, les fibres de soie, de coton, et leurs mélanges.

La charge peut être une charge « soft focus ».

Par charge « soft-focus », on entend une charge qui en plus donne de la transparence au teint et un effet flou. De préférence, les charges « soft-focus » ont une taille moyenne des particules inférieure ou égale à 15 microns. Ces particules peuvent être de toutes formes et en particulier être sphériques ou non sphériques. De préférence encore, ces charges sont non sphériques.

Les charges « soft-focus » peuvent être choisies parmi les poudres de silice et silicates, notamment d'alumine, les poudres de type polyméthyl méthacrylate (PMMA), le talc, les composites silice/TiO₂ ou silice/oxyde de zinc, les poudres de polyéthylène, les poudres d'amidon, les poudres de polyamides, les poudres de copolymères styrène/acrylique, les élastomères de silicone, et leurs mélanges.

En particulier, on peut citer le talc de taille moyenne en nombre inférieure ou égale à 3 microns, par exemple du talc de taille moyenne en nombre de 1,8 micron et notamment celui vendu sous la dénomination commerciale Talc P3® par la société Nippon Talc, la poudre de Nylon® 12, notamment celle vendue sous le dénomination Orgasol 2002 Extra D Nat Cos® par la société Atochem, les particules de silice

traitées en surface par une cire minérale 1 à 2 % (nom INCI : hydrated silica (and) paraffin) telles que celles commercialisées par la société Degussa, les microsphères de silice amorphe, telles que celles vendues sous la dénomination Sunsphère par exemple de référence H-53® par la société Asahi Glass, et les micro-billes de silice telles que celles vendues sous la dénomination SB-700® ou SB-150® par la société Miyoshi, cette liste n'étant pas limitative.

La concentration de ces charges ayant un effet sur les signes du vieillissement dans les compositions selon l'invention peut être comprise entre 0,1 et 40 %, voire entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Agents favorisant la coloration naturellement rosée de la peau:

Les compositions mises en oeuvre selon l'invention peuvent comprendre en outre un agent favorisant la coloration naturellement rosée de la peau. On peut citer notamment :

- un agent autobronzant, c'est-à-dire un agent qui, appliqué sur la peau, notamment sur le visage, permet d'obtenir un effet de bronzage d'apparence plus ou moins semblable à celui qui peut résulter d'une exposition prolongée au soleil (bronzage naturel) ou sous une lampe UV ;

- un agent de coloration additionnel, c'est-à-dire tout composé ayant une affinité particulière pour la peau lui permettant de conférer à cette dernière une coloration durable, non-couvrante (à savoir n'ayant pas tendance à opacifier la peau) et qui ne s'élimine ni à l'eau ni à l'aide d'un solvant, et qui résiste à la fois au frottement et au lavage par une solution contenant des tensioactifs. Une telle coloration durable se distingue donc de la coloration superficielle et momentanée apportée par exemple par un pigment de maquillage ; et leurs mélanges.

Comme exemples d'agents autobronzants, on peut citer notamment : la dihydroxyacétone (DHA) (utilisée en complément d'un composé C pour pour photoprotection (ou filtre) ou le soin, de la peau), l'érythrulose, et l'association d'un système catalytique formé de : sels et oxydes de manganèse et/ou de zinc, et hydrogénocarbonates alcalins et/ou alcalinoterreux.

Les agents autobronzants sont généralement choisis parmi les composés mono ou polycarbonylés tels que par exemple l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, la glutaraldéhyde, l'érythrulose, les dérivés de pyrazolin-4,5-diones telles que décrites dans la demande de brevet FR 2 466 492 et WO 97/35842, la dihydroxyacétone (DHA), les dérivés de 4,4-dihydroxypyrazolin-5-ones telles que décrites dans la demande de brevet EP 903 342. On utilisera de préférence la DHA.

La DHA peut être utilisée sous forme libre et/ou encapsulée par exemple dans des vésicules lipidiques telle que des liposomes, notamment décrits dans la demande WO 97/25970.

D'une manière générale, l'autobronzant est présent en une quantité allant de 0,01 à 20 % en poids, et de préférence en quantité comprise entre 0,1 et 10 % du poids total de la composition.

- 5 On peut encore utiliser d'autres colorants qui permettent de modifier la couleur produite par l'agent autobronzant.

Ces colorants peuvent être choisis parmi les colorants directs synthétiques ou naturels.

10

Ces colorants peuvent être choisis par exemple parmi les colorants rouges ou oranges du type fluorane tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR2840806. On peut citer par exemple les colorants suivants :

15

- le tetrabromofluoroscéine ou éosine connue sous le nom CTFA : CI 45380 ou Red 21

- la phloxine B connue sous le nom CTFA : CI 45410 ou Red 27

- la diiodofluorescéine connue sous le nom CTFA : CI 45425 ou Orange 10 ;

- la dibromofluorescéine connue sous le nom CTFA : CI 45370 ou Orange 5.

20

- le sel de sodium de la tetrabromofluoroscéine connue sous le nom CTFA : CI 45380 (Na salt) ou Red 22

- le sel de sodium de la phloxine B connu sous le nom CTFA : CI 45410 (Na salt) ou Red 28

- le sel de sodium de la diiodofluorescéine connu sous le nom CTFA : CI 45425 (Na salt) ou Orange 11 ;

25

- l'érythrosine connu sous le nom CTFA : CI 45430 ou Acid Red 51.

- la phloxine connu sous le nom CTFA : CI 45405 ou Acid Red 98.

Ces colorants peuvent être également choisis parmi les antraquinones, le caramel, le carmin, le noir de charbon, les bleus azulènes, le methoxalène, le trioxalène, le guajazulène, le chamuzulène, le rose de bengale, la cosine 10B, la cyanosine, la daphinine.

30

Ces colorants peuvent être également choisis parmi les dérivés indoliques comme les monohydroxyindoles tels que décrits dans le brevet FR2651126 (ie : 4-, 5-, 6- ou 7-hydroxyindole) ou les di-hydroxyindoles tels que décrits dans le brevet EP-B-0425324 (ie : 5,6-dihydroxyindole, 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole) ;

35

- 40 Les exemples ci-après sont fournis à titre illustratif, et non limitatif, de l'invention.

Exemples

1) Exemples de préparation d'un film selon l'invention

45

On réalise la formule « A » suivante :

PEBAX 2533 SA 01 (ARKEMA)

5%

Ethanol

95%

50

On laisse la formule à 60°C pendant 15 jours pour assurer une bonne solubilisation.

Après retour à température ambiante, on peut appliquer sur la peau ou sur les cheveux.

5 L'étalement est très facile et la solution sèche. On ne ressent aucun tiraillement de la peau et, à l'œil le revêtement formé est imperceptible.

Après 4 heures, on peut vérifier que le revêtement est toujours intact ou presque. Pour cela, on provoque un décollement d'un des bords. On s'aperçoit que le revêtement, très très fin (moins de 5 μ), est presque intact.

10

Dans un autre test, on réalise l'épreuve suivante :

Bain de 20 mn puis séchage. 4 heures plus tard, on réalise la même manipulation destinée à vérifier l'intégrité du revêtement.

Le revêtement est presque intact.

15

Les mêmes essais ont été réalisés avec des matériaux filmogènes tels que le Resyn 28-2930 (Akzo-Nobel), ou des résines élastomériques telles que le Baycusan C1004 (Bayer).

20

Dans le premier cas, le revêtement ne résiste à aucune des deux épreuves.

Dans le second cas, le revêtement selon l'invention résiste relativement bien à la première des deux épreuves mais ne résiste pas à la seconde épreuve. On note en particulier un fort décollement.

25

Le revêtement étant légèrement antidérapant, on peut, si on le souhaite corriger cet aspect.

30

Dans ce cas, on peut associer au polymère un tiers composé comme par exemple une résine polyamide à terminaison amine comme le produit vendu sous le nom commercial VERSAMID 756 (COGNIS).

On réalise la formule « B » suivante :

35

PEBAX 2533 SA 01 (ARKEMA)	5%
Résine polyamide à terminaison amine (VERSAMID 756 de Cognis)	10%
Ethanol	85%

40

Si on veut donner un peu de brillance au film, sans perdre ses qualités, on peut associer le polymère avec une résine notamment acrylique.

On réalise la formule « C » suivante :

45

PEBAX 2533 SA 01 (ARKEMA)	5%
RESYN 28-2930 (AKZO-NOBEL) - TERPOLYMERE ACETATE DE VINYLE / ACIDE CROTONIQUE / NEODECANOATE DE VINYLE	5%
Ethanol	90%

50

2) Formulations pour le traitement de la peau contre la transpiration

On peut utiliser la formulation A telle quelle sur la peau.

5

La formulation B est particulièrement intéressante du fait qu'elle ne présente pas d'effet antidérapant, elle résiste mieux aux frottements inévitables dans la zone des aisselles.

10 On peut aussi introduire dans la formule des agents tels que des poudres, talc, perlite, des actifs antimicrobiens, des actifs antitranspirants comme des sels d'aluminium ou de zirconium...

15 On peut aussi appliquer dans un premier temps la formulation A, puis une formule aqueuse de sel d'aluminium. Dans les tests d'odeur, on note que ce procédé fonctionne tout aussi bien que l'application directe de sel d'aluminium sur la peau.

On peut aussi appliquer dans un premier temps une composition antitranspirante de sel d'aluminium, puis appliquer la formulation A ou B.

20

3) Formulation pour la coloration des cheveux

On applique sur les bords chevelus la formulation C. Puis, on applique sur les cheveux, une coloration d'oxydation éclaircissante Majirel 3.1.

25

On évite ainsi le tache du cuir chevelu.

30 L'utilisation d'une formulation « D », caractérisée par le fait qu'elle ne contient pas le polymère selon l'invention, ne donne pas de bons résultats de protection contre le tache.

30

RESYN 28-2930 (AKZO-NOBEL) - TERPOLYMER ACETATE DE VINYLE / ACIDE CROTONIQUE / NEODECANOATE DE VINYLE	10%
Ethanol	90%

35

4) Formulation de maquillage des lèvres.

40 On applique une formule colorante comprenant un colorant anionique rouge (Sel disodique de Ponceau SX-Inci UE 14700 de la société LCW(Sensient) 0,5%, de l'eau (80%) et de l'éthanol (9,5%).

40

Après séchage, et en évitant d'humecter les lèvres, on applique la formulation A sur la partie gauche des lèvres.

45

Après une heure, on voit que la couleur est bien protégée car les lèvres restent bien colorées du côté gauche alors que la couleur disparaît en moins d'une heure du côté droit.

50

5) Formulation pour la photoprotection de la peau

On réalise la formulation solaire suivante :

	PEBAX 2533 SA 01 (ARKEMA)	5%
5	Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid (Mexoryl SX)	3%
	Ethanol	92%

- 10 Cette formulation est spécialement adaptée à la photoprotection quotidienne car elle résiste bien aux mouvements sans présenter d'inconfort. De plus, elle résiste à l'eau et permet ainsi l'utilisation des filtres hydrosolubles.

6) Formulation pour les cheveux

On applique sur les cheveux la formulation A, B ou C telle que définie.

- 20 Pour cela, on frotte les cheveux secs avec l'une de ces formulations pour environ 6 g par chevelure.

La formulation A donne les meilleurs résultats sur le plan de l'effet coiffant sans coller les cheveux entre eux.

25 La formation B donne un effet coiffant avec un peu de fixation (collage de cheveux entre eux).

30 La formulation C donne un effet coiffant avec un peu de fixation et permet une élimination facilitée au lavage. Ainsi, elle convient bien à l'utilisation en spray (pressurisé ou flacon pompe) et à l'obtention d'effets de fixation.

7) Formulation pour le parfumage de la peau

35 On applique sur la peau le parfum Trésor de Lancôme, puis on applique la formulation A telle que définie précédemment.

40 On peut également appliquer une formule similaire à la formulation A contenant en plus un additif permettant au film formé de se fragmenter ou de se décoller. Ainsi, grâce à ce procédé, on peut bénéficier d'une diffusion lente, et on peut activer la libération du parfum en grattant ou décollant le revêtement.

45

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement cosmétique d'une matière kératinique caractérisé par le fait qu'il comprend au moins l'étape d'application sur ladite matière kératinique d'un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un polymère polyamide-polyéther en solution ou en dispersion et au moins un solvant organique.
2. Procédé selon la revendication 1, où le polymère polyamide-polyéther est apte à conduire, par séchage à température ambiante et à un taux d'humidité relative de 55%, à un matériau présentant un profil mécanique défini par au moins :
 - un taux d'allongement à la rupture (ϵ) supérieur ou égal à 150%,
 - une recouvrance instantanée (R_i) supérieur ou égal à 75% après un allongement de 150%,
 - une recouvrance à 300 secondes (R_{300s}) supérieur à 80%, après un allongement de 150%.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, le polymère polyamide-polyéther est choisi parmi les copolymères à blocs polyamides et à blocs polyéthers
4. Procédé selon la revendication 3, le polymère polyamide-polyéther est choisi parmi les copolymères à blocs polyamide-6 ou polyamide-12 et à blocs polyéthylène glycol ou polytétraméthylène glycol.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, où le ou les solvants sont choisis parmi les monoalcools linéaires en C_1 - C_4 ; les hydrocarbures fluorocarbonés, l'acétone, les gaz liquéfiés comme le diméthyléther, les alcanes en C_1 - C_{30} ; les alcools gras; les amides gras; les carbonates d'alkylène.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où la composition comprenant le ou les polyamide-polyéther comprend en plus au moins un agent aidant ou modifiant les propriétés du revêtement.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant une étape supplémentaire permettant de provoquer le séchage du ou des polymères polyamide-éther comme l'application d'un apport d'énergie.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant une étape supplémentaire pour faciliter l'élimination du revêtement.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant une étape de traitement préalable de la matière kératinique et/ou une étape de traitement préalable de la composition contenant le polymère polyamide-polyéther.
10. Ensemble cosmétique comprenant :
 - a) au moins une composition liquide telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther
 - b) un dispositif d'application de la dite composition sur la matière kératinique à traiter.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il consiste à

a) appliquer sur ladite matière kératinique une composition cosmétique (A) comprenant au moins un agent de traitement d'une matière kératinique ;

5 b) éventuellement effectuer un rinçage et/ou un séchage ;

c) appliquer sur ladite matière kératinique humaine un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) liquide telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther.

10 **12.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il consiste à

a) appliquer sur ladite matière kératinique humaine un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) liquide telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther ;

15 b) éventuellement effectuer un rinçage et/ou un séchage ;

c) appliquer sur ladite matière kératinique humaine une composition cosmétique (A) au moins un agent de traitement des matières kératiniques.

20 **13.** Procédé selon la revendication 11 ou 12, caractérisé par le fait que le ou les agents de traitement des matières kératiniques sont choisis parmi les agents de soin pour les cheveux comme les agents anti-pelliculaires, les agents de conditionnement ; les agents participant à la coloration des cheveux comme les précurseurs de colorant d'oxydation, les colorants directs, les agents réducteurs, les oxydants ; les actifs de soin pour la peau ; les agents destinés à amener de la
25 couleur sur la peau, les lèvres, le visage, les ongles, les cils ou sourcils comme les autobronzants , les pigments, les nacres, les colorants directs ; les agents destinés à amener de la brillance ; les agents apportant de la matité ; les agents destinés à produire des effets optiques ; les agents fluorescents ; les parfums.

30 **14.** Ensemble cosmétique comprenant au moins :

a) une première composition (A) telle que définie dans l'une des revendications 11 à 13 ;

b) une deuxième composition (B) telle que définie dans l'une des revendications 11 à 13.

35 **15.** Procédé de mise en forme et/ou de maintien des cheveux qui consiste à appliquer sur les cheveux un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther

40 **16.** Procédé de coloration capillaire comprenant les étapes suivantes

1) on applique sur les dites cheveux a) une composition (A) colorante directe ou d'oxydation pendant un temps suffisant pour développer la couleur,

2) éventuellement, on effectue ensuite un rinçage et/ou un lavage au shampoing
45 et/ou un séchage partiel ou total des cheveux,

3) on applique sur ladite matière kératinique humaine un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide (B) telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther

50

17. Procédé de coloration capillaire comprenant les étapes suivantes

1) on applique sur ladite matière kératinique humaine un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide (B) telle que définie dans les revendications 1 à 9
comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther ;

2) éventuellement, on effectue ensuite un rinçage et/ou un lavage au shampoing et/ou un séchage partiel ou total des cheveux ,

3) on applique sur les dites cheveux a) une composition (A) colorante directe ou d'oxydation pendant un temps suffisant pour développer la couleur.

18. Procédé de traitement cosmétique antipelliculaire caractérisé par le fait qu'on applique sur le cuir chevelu et/ou les cheveux un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide (B) telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther et au moins un agent antipelliculaire.

19. Procédé de traitement cosmétique antipelliculaire caractérisé par le fait qu'

1) on applique sur le cuir chevelu et/ou les cheveux a) une composition (A) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un agent antipelliculaire

2) éventuellement, on effectue ensuite un rinçage et/ou un lavage au shampoing et/ou un séchage partiel ou total du cuir chevelu et/ou des cheveux ,

3) on applique sur ladite matière kératinique humaine un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide (B) telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther.

20. Procédé de coloration de la peau, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la peau une composition (A) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un autobronzant puis dans un deuxième temps on appliquera sur la peau un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide (B) telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther.

21. Procédé de maquillage de la peau, des lèvres, des ongles, des cils ou des sourcils, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la zone à maquiller une composition (A) de maquillage comprenant au moins une matière colorante puis dans un deuxième temps à appliquer sur la zone maquillée un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther ;

22. Procédé de photoprotection d'une matière kératinique, caractérisé par le fait que l'on applique sur la matière kératinique un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther et au moins un filtre UV organique et/ou au moins un filtre UV minéral.

23. Procédé de photoprotection des matières kératiniques caractérisé par le fait que l'on applique sur la matière kératinique :

a) une composition (A) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un filtre UV organique et/ou au moins un filtre UV minéral,

b) un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther.

5 **24.** Procédé de parfumage d'une matière kératinique, caractérisé par le fait qu'on applique sur ladite matière kératinique un revêtement formé in situ à partir d'une composition liquide telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther. et au moins une substance parfumante.

10 **25.** Procédé de parfumage d'une matière kératinique, caractérisé par le fait qu'
1) on applique ladite matière kératinique au moins a) une composition (A) comprenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins une substance
parfumante ;
2) éventuellement un séchage partiel ou total de ladite matière kératinique,
15 3) on applique sur ladite matière kératinique un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther.

20 **26.** Procédé cosmétique pour le soin de la peau caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la peau un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B) liquide telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins un polymère polyamide-polyéther et au moins un actif pour le soin de la peau

25 **27.** Procédé cosmétique pour le soin de la peau caractérisé par le fait qu'il consiste à :
a) appliquer sur ladite matière kératinique humaine une composition cosmétique (A) comprenant au moins un actif pour le soin de la peau ;
b) éventuellement effectuer un rinçage et/ou un séchage ;
c) appliquer sur la peau un revêtement formé in situ à partir d'une composition (B)
liquide telle que définie dans les revendications 1 à 9 comprenant au moins
30 un polymère polyamide-polyéther.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 737175
FR 1054337

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		
X	US 2007/244294 A1 (PAVLIN MARK S [US]) 18 octobre 2007 (2007-10-18) * alinéa [0002] * * exemples 1, 25-27 * -----	1-14	A61K8/89 A61K8/34 A61Q1/00 A61Q5/00 A61Q19/00
X	WO 03/095524 A1 (ARIZONA CHEM [US]; MACQUEEN RICHARD C [US]; PALVIN MARK S [US]) 20 novembre 2003 (2003-11-20) * page 36, ligne 3 - page 37, ligne 30 * * revendications 1-26 *	1-27	
X	US 2004/101501 A1 (CHEN LIANG BIN [US] ET AL) 27 mai 2004 (2004-05-27) * revendications 1, 35 *	1-19	
A	WO 96/17003 A1 (ATOCHEM ELF SA [FR]; MELOT DENIS [FR]; ALEX PATRICK [FR]) 6 juin 1996 (1996-06-06) * le document en entier * -----	1-27	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			A61K A61Q
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 mars 2011		Briand, Benoit	
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 1054337 FA 737175**

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 **04-03-2011**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007244294 A1	18-10-2007	US 2010063165 A1	11-03-2010
		US 2010166691 A1	01-07-2010

WO 03095524 A1	20-11-2003	AU 2003229027 A1	11-11-2003
		EP 1504050 A1	09-02-2005
		JP 4358103 B2	04-11-2009
		JP 2005524745 T	18-08-2005
		JP 2006213929 A	17-08-2006

US 2004101501 A1	27-05-2004	BR 0305804 A	22-06-2004
		ZA 200307509 A	29-03-2005

WO 9617003 A1	06-06-1996	AT 406681 B	25-07-2000
		AT 204007 T	15-08-2001
		CA 2182035 A1	06-06-1996
		CN 1139939 A	08-01-1997
		DE 19581427 T0	16-01-1997
		DE 69522096 D1	13-09-2001
		DE 69522096 T2	06-06-2002
		DK 742809 T3	26-11-2001
		EP 0742809 A1	20-11-1996
		ES 2161920 T3	16-12-2001
		FI 963042 A	01-08-1996
		JP 9508941 T	09-09-1997
		JP 3659974 B2	15-06-2005
		NO 963220 A	01-08-1996
		US 5936044 A	10-08-1999
