



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : A61K 7/48, 7/02, 7/027 A61K 7/043	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/16190 (43) Date de publication internationale: 1er octobre 1992 (01.10.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR92/00230 (22) Date de dépôt international: 13 mars 1992 (13.03.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/03111 14 mars 1991 (14.03.91) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : MELLUL, Myriam [FR/FR]; 17, allée du Parc-de-la-Bièvre, F-94240 L'Hay- les-Roses (FR). CANDAU, Didier [FR/FR]; 5, allée Ni- colas-de-Staël, F-77000 Melun (FR).		(74) Mandataire: TONNELIER, Jean-Claude; Cabinet Nony & Cie, 29, rue Cambacérès, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: AU, CA, JP, US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: COSMETIC COMPOSITIONS CONTAINING A DISPERSION OF SOLID PARTICLES , THE SURFACE OF WHICH IS COATED WITH A CATIONIC POLYMER (54) Titre: COMPOSITIONS COSMETIQUES CONTENANT UNE DISPERSION DE PARTICULES SOLIDES DONT LA SURFACE EST REVÊTUE A L'AIDE D'UN POLYMERE CATIONIQUE (57) Abstract Skin or superficial body growth cosmetic composition containing a dispersion of solid particles in a binder, in which at least one part of said particles, especially the mineral filler and/or mineral pigments are introduced into said composition in the form of particles, the surface of which is coated with at least one cationic polymer. Said compositions are stable and are characterized, in particular, by a good stability and adhesion on the skin or integuments. (57) Abrégé Composition cosmétique pour la peau ou les phanères, contenant une dispersion de particules solides dans un liant, dans laquelle au moins une partie desdites particules, en particulier les charges minérales et/ou les pigments minéraux, sont introduites dans ladite composition sous la forme de particules dont la surface est revêtue d'au moins un polymère cationique. Ces compositions sont stables et ont notamment de bonnes propriétés de stabilité et d'adhérence sur la peau ou les phanères.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FI	Finlande	ML	Mali
AU	Australie	FR	France	MN	Mongolie
BB	Barbade	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BE	Belgique	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	GR	Grèce	NO	Norvège
BJ	Bénin	HU	Hongrie	PL	Pologne
BR	Brésil	IE	Irlande	RO	Roumanie
CA	Canada	IT	Italie	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MG	Madagascar		
ES	Espagne				

"Compositions cosmétiques contenant une dispersion de particules solides dont la surface est revêtue à l'aide d'un polymère cationique".

5 La présente invention a pour objet des compositions cosmétiques pour la peau ou les phanères, contenant une dispersion de particules solides, dans lesquelles sont introduites des particules solides dont la surface est revêtue à l'aide d'un polymère cationique.

10 On sait que divers produits de maquillage tels que les poudres libres ou compactées, les fonds de teint, les fards à joues, les fards à paupières, les compositions pour le maquillage des cils et les sourcils (par exemple les mascaras), les compositions pour le maquillage du bord des paupières appelées "ligneurs" (ou eye
15 liners), ainsi que les rouges à lèvres sont présentés sous la forme de compositions comprenant une dispersion de particules minérales solides dans un liant gras. Il peut s'agir de compositions anhydres, ou bien d'émulsions huile-dans-l'eau ou eau-dans-l'huile.

20 Selon les types de compositions, les particules solides sont soit uniquement des pigments (blancs et/ou colorés), destinés à conférer à la zone d'application (par exemple peau du visage ou lèvres) une certaine coloration, soit des particules, généralement appelées "charges", qui ont des fonctions diverses variant avec la nature des particules.

25 Dans les compositions à appliquer sur la peau, on utilise souvent des charges destinées à apporter un pouvoir couvrant, c'est-à-dire à masquer les imperfections de la peau (différences de coloration, microreliefs) soit grâce à leur opacité (c'est le cas notamment pour les oxydes de titane et de zinc et pour le kaolin)
30 soit par leurs propriétés de réflexion de la lumière (c'est le cas notamment des charges lamellaires telles que le talc et les micas). On utilise également des charges qui sont capables d'absorber les sécrétions aqueuses et huileuses de la peau, afin d'éviter l'aspect luisant de la peau et la migration des matières colorantes : on
35 emploie par exemple à cet effet le kaolin, l'amidon, le carbonate de calcium précipité, la bentonite, etc...

On utilise aussi des particules micronisées ou non de TiO_2 et de ZnO comme agents d'absorption de l'ultraviolet.

5 Dans les rouges à lèvres, les particules solides dispersées dans un liant gras approprié sont surtout des pigments colorés, éventuellement en association avec des pigments blancs (par exemple de fines particules de dioxyde de titane) qui permettent de nuancer les teintes apportées par les pigments colorés.

10 On utilise également de tels pigments blancs et/ou colorés dans les compositions de vernis à ongles, qui sont essentiellement constitués d'une dispersion de ces pigments dans une solution d'un polymère filmogène et d'un plastifiant dans un solvant organique approprié.

15 La préparation et l'utilisation des compositions cosmétiques contenant des dispersions de particules solides posent plusieurs sortes de problèmes. Un problème commun à la réalisation de l'ensemble des compositions dont on vient de parler réside dans la difficulté d'obtenir des dispersions stables, de façon à appliquer, par exemple sur la peau, un maquillage régulier dont l'application est uniforme et qui conserve une bonne homogénéité. Pour cela, les spécialistes ont été amenés à effectuer des traitements de surface 20 sur les poudres utilisées, notamment afin de modifier les propriétés interfaciales intervenant dans les phénomènes de mouillage et de dispersion. Le but de ces traitements est souvent de rendre la poudre hydrophobe afin de favoriser son incorporation dans les liants et les huiles de formulation, et d'augmenter la 25 stabilité de la dispersion en diminuant les phénomènes de floculation et d'agrégation ; voir par exemple le brevet européen 279 319 qui décrit l'enrobage des pigments par des polymères siliconés.

30 Ces traitements permettent donc de régler les problèmes de stabilité de la dispersion, en limitant les phénomènes de floculation. Toutefois, ils ne règlent pas un autre problème important, à savoir les faibles propriétés d'adhérence sur la peau des particules solides. En effet, on sait que les particules 35 solides utilisées notamment dans les compositions sous forme de poudres, n'ont que de faibles propriétés d'adhérence sur la peau. Les traitements de surface destinés à améliorer la stabilité des

dispersions dans les liants gras n'apportent pas d'amélioration sensible en ce qui concerne les propriétés d'adhérence.

On sait par ailleurs que les produits de maquillage pour le visage et pour les yeux sont souvent présentés sous la forme de poudres compactées. Les poudres compactées sont préparées par mélange des constituants de la poudre avec un agent liant, puis mises sous la forme désirée par compression dans des conteneurs appropriés.

Les poudres compactées doivent présenter des caractéristiques de dureté particulières. La dureté est fonction de la pression de compactage appliquée. Si le produit compacté est trop mou, il sera très fragile et une quantité trop importante de produit sera prélevée au moment de l'application. Par contre, s'il est trop dur, le délitage sera difficile. Par ailleurs, un produit compact doit présenter une surface parfaitement plane. Enfin, il doit répondre favorablement au test de chute, c'est-à-dire présenter une perte de poids réduite après une chute effectuée dans des conditions précises.

On a maintenant découvert qu'il est possible d'obtenir des compositions cosmétiques, comprenant une dispersion de particules solides dans un liant, ayant de bonnes propriétés de stabilité et d'adhérence sur la peau ou sur les phanères, en introduisant dans lesdites compositions des particules solides dont la surface a été revêtue avec un polymère cationique. On a constaté, de façon surprenante, que le revêtement des particules solides par des polymères cationiques, qui constituent pourtant un revêtement hydrophile, n'empêche pas l'obtention d'une bonne dispersibilité des particules dans les liants gras. En outre, les compositions compactées obtenues avec des particules solides revêtues de polymère cationique présentent de façon inattendue de bonnes propriétés de cohésion qui se traduisent notamment par un comportement très satisfaisant dans les tests de chute. Par ailleurs, les compositions ainsi obtenues ont de bonnes propriétés d'adhérence, par exemple sur la peau ou les cheveux, après application.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique pour la peau ou les phanères, comprenant une dispersion

FEUILLE DE REMPLACEMENT

de particules solides dans un liant, caractérisée par le fait qu'au moins une partie desdites particules sont introduites dans ladite composition sous la forme de particules dont la surface est revêtue d'au moins un polymère cationique.

5 Dans les compositions de l'invention, des particules solides sont revêtues en surface avec un polymère cationique. Cela signifie qu'après revêtement, il n'y a ni changement de morphologie ni modification notable des tailles des particules, comme on peut le vérifier par microscopie électronique.

10 Dans la présente demande, l'expression "polymère cationique" désigne un polymère contenant des groupements cationiques ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportent des groupements amines primaires, secondaires, tertiaires et/ou quaternaires pouvant soit faire
15 partie de la chaîne polymère soit être portés par un substituant latéral.

Les polymères cationiques utilisés ont de préférence une masse moléculaire comprise entre 10^3 et 3.10^6 environ.

20 De préférence, les particules revêtues utilisées dans les compositions de l'invention sont revêtues uniquement avec un (ou plusieurs) polymère(s) cationique(s).

Les polymères cationiques utilisés sont notamment ceux qui contiennent au moins 10 % en poids de motifs comportant des groupements amines ou des groupements ammonium quaternaires dont le
25 taux de quaternisation, exprimé en équivalent cationique par gramme de polymère, est par exemple au moins égal à 0,05 méq cationique/g (méq : milliéquivalent).

Lorsque le polymère cationique porte des groupements amine ou ammonium quaternaire portés par un substituant latéral, la chaîne
30 polymère est par exemple une chaîne acrylique, vinylique, siliconée, fluorée ou saccharidique.

Parmi les polymères cationiques on peut citer plus particulièrement les protéines quaternisées, les polysiloxanes quaternisés et les polymères du type polyamine, polyaminoamide et
35 polyammonium quaternaire.

Les quantités de polymère déposées sur les particules varient avec le mode opératoire utilisé pour le revêtement. Généralement, la proportion pondérale de polymère cationique, par rapport au poids total des particules revêtues, est au moins égale à 0,1 % ;
5 la limite supérieure de la quantité de polymère cationique est suffisamment faible pour que les particules gardent leur individualité et leur forme. Autrement dit, le polymère cationique forme, au plus, une couche mince (éventuellement lacunaire) sur les particules revêtues. Le plus souvent, la proportion pondérale de
10 polymère cationique, dans les particules revêtues, est inférieure à 10%, et de préférence inférieure à 8%, par rapport au poids total des particules revêtues.

Les protéines quaternisées sont en particulier des polypeptides modifiés chimiquement portant en bout de chaîne, ou greffés sur
15 celle-ci, des groupements ammonium quaternaires. Parmi ces protéines on peut citer notamment :

- les hydrolysats de collagène portant des groupements triéthyl-ammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "QUAT-PRO E" par la Société MAYBROOK et dénommés dans le
20 dictionnaire CTFA "Triéthonium Hydrolyzed Collagen Ethosulfate";
- les hydrolysats de collagène portant des groupements chlorure de triméthylammonium ou de triméthylstéarylammonium, vendus sous la dénomination de QUAT-PRO S par la société MAYBROOK et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Steartrimonium Hydrolyzed Collagen";
- 25 - les hydrolysats de protéines animales portant des groupements triméthylbenzylammonium tels que les produits vendus sous la dénomination "CROTEIN BTA" par la société CRODA et dénommés dans le dictionnaire CTFA "Benzyltrimonium hydrolyzed animal protein";
- les hydrolysats de protéines portant sur la chaîne
30 polypeptidique des groupements ammonium quaternaires comportant au moins un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

Parmi ces hydrolysats de protéine, on peut citer entre autres :

- le CROQUAT L dont la chaîne peptidique a un poids moléculaire moyen d'environ 2500 et dont le groupement ammonium quaternaire
35 comporte un groupement alkyle en C₁₂;

- le CROQUAT M dont la chaîne peptidique a un poids moléculaire moyen d'environ 2500 et dont le groupement ammonium quaternaire comporte un groupement alkyle en $C_{10}-C_{18}$;

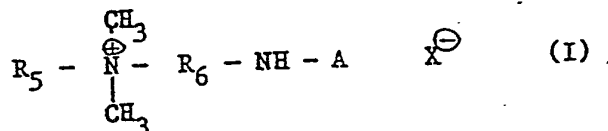
- le CROQUAT S dont la chaîne polypeptidique a un poids moléculaire moyen d'environ 2700 et dont le groupement ammonium quaternaire comporte un groupement alkyle en C_{18} ;

- le CROTEIN Q dont la chaîne polypeptidique a un poids moléculaire moyen de l'ordre de 12 000 et dont le groupement ammonium quaternaire comporte au moins un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone.

Ces différents produits sont vendus par la société CRODA.

D'autres protéines quaternisées sont celles répondant à la

formule :



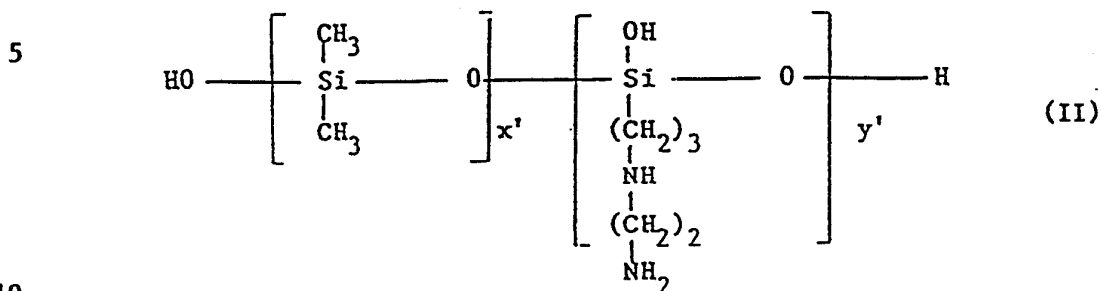
X^- est un anion d'un acide organique ou minéral dans laquelle A désigne un reste de protéine dérivé d'hydrolysats de protéine de collagène, R_5 désigne un groupement lipophile comportant jusqu'à 30 atomes de carbone, R_6 représente un groupement alkylène ayant 1 à 6 atomes de carbone, ces protéines ont un poids moléculaire compris entre 1500 et 10 000 de préférence 2000 et 5000. On peut citer par exemple les produits vendus par la Société INOLEX, sous la dénomination "LEXEIN QX 3000", appelé dans le dictionnaire CTFA "Cocotrimonium Collagen Hydrolysate".

Parmi les protéines quaternisées, on peut également citer les protéines végétales quaternisées, telles que les protéines de blé, de maïs ou de soja ; comme protéines de blé quaternisées, on peut citer celles commercialisées par la société CRODA sous les dénominations "HYDROTRITICUM WQ ou QM, appelées dans le dictionnaire CTFA "cocodimonium hydrolysed wheat protein", "HYDROTRITICUM QL" appelée dans le dictionnaire CTFA "Laurdimonium hydrolysed wheat protein", ou encore sous la dénomination "HYDROTRITICUM QS" appelée dans le dictionnaire CTFA "Steardimonium hydrolysed wheat protein".

FEUILLE DE REMPLACEMENT

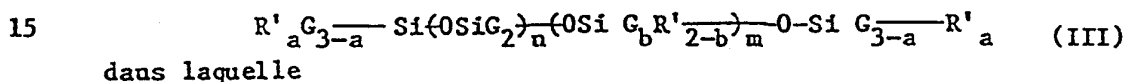
Une autre famille de polymères cationiques sont les polymères cationiques siliconés. Parmi ces polymères on peut citer

(a) les polysiloxanes quaternisés dénommés dans le dictionnaire CTFA "Amodiméthicone" et répondant à la formule :



dans laquelle x' et y' sont des nombres entiers dépendant du poids moléculaire qui est compris généralement entre 5000 et 10 000;

(b) les polymères cationiques siliconés répondant à la formule :



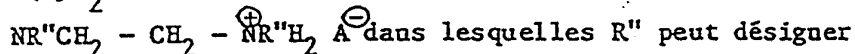
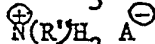
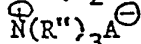
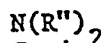
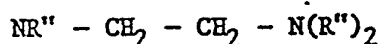
G est un atome d'hydrogène, ou le groupement phényle, OH, un groupement alkyle en C_1 - C_8 et de préférence méthyle,

a désigne 0 ou un nombre entier de 1 à 3 et de préférence 0,

b désigne 0 ou 1 et de préférence 1,

la somme $(n + m)$ est un nombre entier de 1 à 2000 et de préférence de 50 à 150, n pouvant désigner un nombre de 0 à 1999 et de préférence de 49 à 149 et m pouvant désigner un nombre entier de 1 à 2000 et de préférence de 1 à 10;

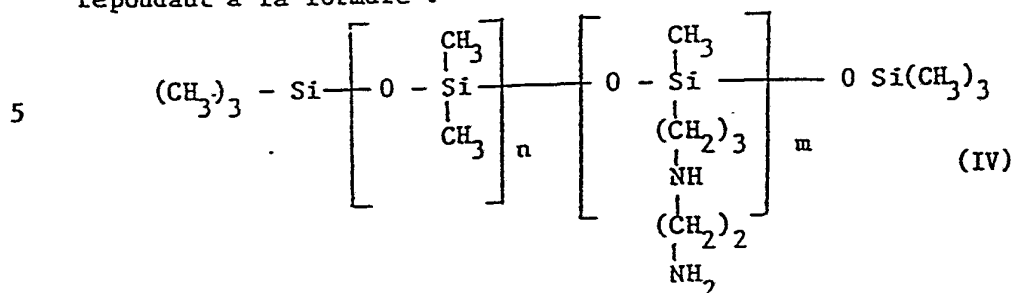
R' est un radical monovalent de formule $\text{C}_q \text{H}_{2q} \text{L}$ dans laquelle q est un nombre de 2 à 8 et L est choisi parmi les groupements :



hydrogène, phényle, benzyle, un radical hydrocarboné saturé monovalent et de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone et A^\ominus représente un ion halogénure tel que fluorure, chlorure, bromure ou iodure.

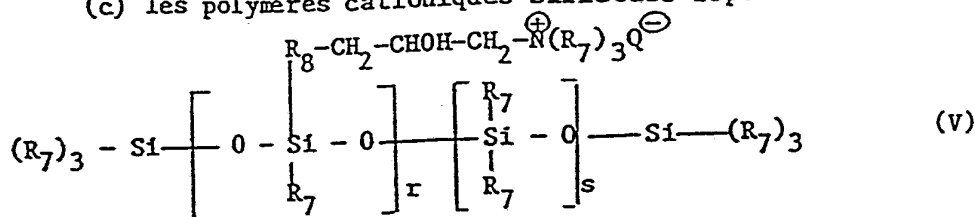
FEUILLE DE REMPLACEMENT

Un produit particulièrement intéressant entrant dans cette définition est le polymère dénommé "triméthylsilylamodiméthicone" répondant à la formule :



dans laquelle n et m ont les significations données ci-dessus (cf. formule III). De tels polymères sont décrits dans la demande de brevet EP-A-95238.

(c) les polymères cationiques siliconés répondant à la formule :



dans laquelle

R_7 désigne un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 18 atomes de carbone et en particulier un radical alkyle ou alcényle et de préférence méthyle;

R_8 désigne un radical hydrocarboné divalent, de préférence un radical alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ ou un radical alkylénoxy divalent en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ et de préférence en $\text{C}_1\text{-C}_8$;

Q^- est un ion halogénure, de préférence chlorure;

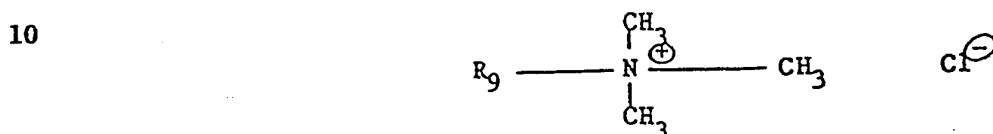
r représente une valeur statistique moyenne de 2 à 20 et de préférence de 2 à 8;

s représente une valeur statistique moyenne de 20 à 200 et de préférence de 20 à 50.

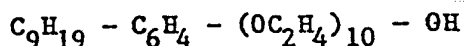
De tels polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet US-4 185 087.

Un polymère entrant dans cette classe est le polymère vendu par la Société UNION CARBIDE sous la dénomination "UCAR SILICONE ALE 56".

Lorsque ces polymères siliconés sont mis en oeuvre, une forme de réalisation particulièrement intéressante est leur utilisation conjointe avec des agents de surface cationiques, éventuellement des agents de surface non ioniques. On peut utiliser par exemple dans les compositions conformes à l'invention le produit commercial vendu sous la dénomination "EMULSION CATIONIQUE DC 929" par la Société DOW CORNING qui comprend, outre l'amodiméthicone, un agent de surface cationique répondant à la formule :

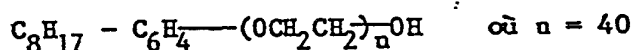


dans laquelle R_9 désigne un mélange de radicaux alcényle et/ou alcoyle ayant de 14 à 22 atomes de carbone, dérivés des acides gras du suif, et un agent de surface non ionique de formule :

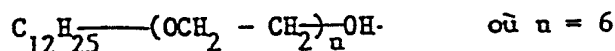


connu sous la dénomination "NONOXYNOL 10".

Une autre composition utilisable dans cette forme de réalisation de l'invention est la composition contenant le produit vendu sous la dénomination "DOW CORNING Q2 7224" par la Société DOW CORNING comportant en association le triméthylsilylamodiméthicone de formule (IV) un agent de surface non ionique de formule :



dénommé encore octoxynol-40, un autre agent de surface non ionique de formule :



encore dénommé isolaureth-6,

et du glycol.

Les polymères du type polyamine, polyaminoamide, polyammonium quaternaire, utilisables conformément à la présente invention sont décrits en particulier dans les brevets français de la demanderesse n° 82 07 996 ou 84 04 475. Parmi ces polymères on peut citer :

(1) les copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la Société GAF CORPORATION comme par exemple "GAFQUAT 734 ou 755" ou bien le produit dénommé

"COPOLYMERE 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2 077 143 et 2 393 573.

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires décrits dans le brevet français 1 492 597 et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30 M) par la Société UNION CARBIDE CORPORATION. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthyl-cellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium.

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire et décrits plus en détail dans le brevet américain 4 131 576 tels que les hydroxyalkyl celluloses comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl cellulose greffées avec un sel de méthacryloyléthyl triméthylammonium, méthacrylamidopropyl triméthylammonium, diméthylallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "CELQUAT L 200" et "CELQUAT H 100" par la Société NATIONAL STARCH.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets américains 3 589 578 et 4 031 307 et plus particulièrement le produit commercialisé sous la dénomination "JAGUAR C. 13 S" vendu par la Société MEYHALL.

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques ainsi que les produits d'oxydation et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont décrits dans les brevets français 2 162 025 et 2 280 361.

(6) Les polyaminopolyamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Ces polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un anhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-halohydrine,

un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alcoyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-halohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épihalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé notamment dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminopolyamide.

Ces polyaminopolyamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets français 2 252 840 et 2 368 508.

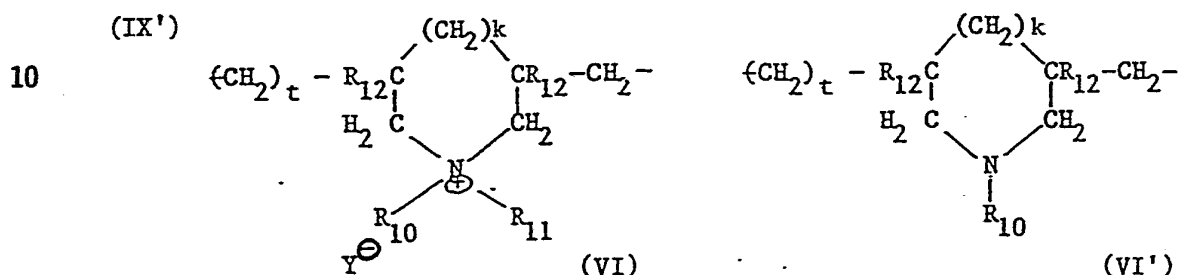
(7) Les dérivés de polyaminopolyamides résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyldialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle ou propyle. De tels polymères sont décrits dans le brevet français 1 583 363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylamino hydroxy-propyl/diéthylènetriamine vendus sous les dénominations "CARTARETINE F, F₄ ou F₈" par la Société SANDOZ.

(8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1 ; le polyaminopolyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminopolyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets américains 3 227 615 et 2 961 347.

Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "HERCOSETT 57" par la Société HERCULES INCORPORATED ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "DELSETTE 101" par la Société HERCULES dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

(9) Les cyclopolymères ayant un poids moléculaire de 20 000 à 3 000 000 tels que des homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (IX) ou (IX')

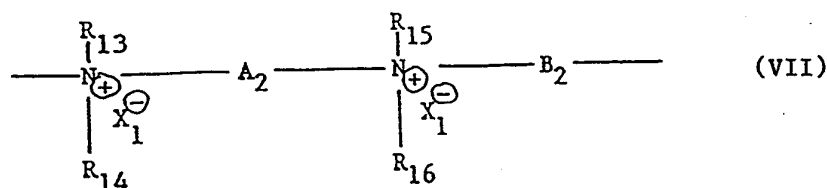
$$(IX') \quad (CH_2)_k \quad (CH_2)_k$$


15 k et t sont égaux à 0 ou 1, et la somme $k + t = 1$, R_{12} désigne
hydrogène ou méthyle, R_{10} ET R_{11} désignent indépendamment l'un
de l'autre, un groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de
carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement
20 alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement
amidoalcoyle inférieur et où R_{10} et R_{11} peuvent désigner
conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des
groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle,
ainsi que les copolymères comportant les motifs de formule (VI) ou
(VI') et des motifs dérivés d'acrylamide ou de liacétone
25 acrylamide, Y^{\ominus} est un anion tel que bromure, chlorure, acétate,
borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate,
phosphate. Parmi les polymères définis ci-dessus on peut citer plus
particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl
ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 ayant un poids
30 moléculaire inférieur à 100 000 et le copolymère de chlorure de
diméthyl diallyl ammonium et d'acrylamide ayant un poids
moléculaire supérieur à 500 000 et vendu sous la dénomination
MERQUAT 550 par la Société MERCK.

Ces polymères sont décrits plus particulièrement dans le brevet
français 2 080 759 et son certificat d'addition N° 2 190 406.

(10) Le polymère de polyammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :

5



10

15

dans laquelle R_{13} et R_{14} , R_{15} et R_{16} étant identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R_{13} et R_{14} et R_{15} et R_{16} ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R_{13} , R_{14} , R_{15} et R_{16} représentent un radical alkyle en C_2 - C_6 linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou



20

25

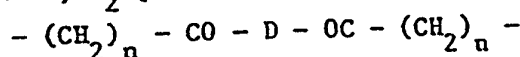
où R_{17} est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire.

A_2 et B_2 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements SO, SO_2 , disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester et

X_1^- désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique.

30

A_2 et R_{13} et R_{15} peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazinique; en outre si A_2 désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_2 peut également désigner un groupement :



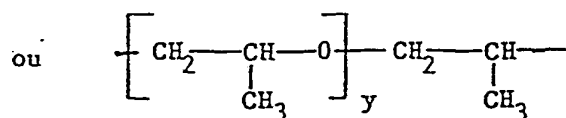
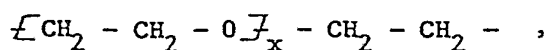
dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule : $O - Z - O -$

35

où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à la formule :

FEUILLE DE REMPLACEMENT



5

où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

10

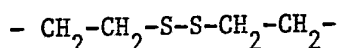
b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de pipérazine,

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :

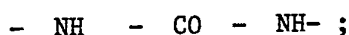


15

où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou bien le radical bivalent



d) un groupement uréylène de formule :



20

X^\ominus est un anion tel que chlorure ou bromure.

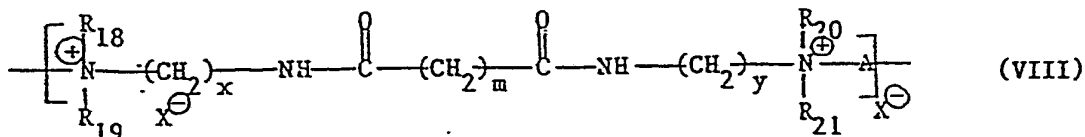
Ces polymères ont une masse moléculaire généralement comprise entre 1000 et 100 000.

25

Des polymères de ce type sont décrits en particulier dans les brevets français 2 320 330, 2 270 846, 2 316 271, 2 336 434, et 2 413 907 et les brevets US-A- 2 273 780, 2 375 853, 2 388 614, 2 454 547, 3 206 462, 2 261 002, 2 271 378, 3 874 870, 4 001 432, 3 929 990, 3 966 904, 4 005 193, 4 025 617, 4 025 627, 4 025 653, 4 026 945 et 4 027 020.

30

(11) Les polymères de polyammonium quaternaires constitués de motifs de formule :

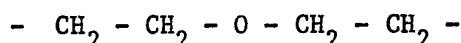


35

dans laquelle R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle β -hydroxyéthyle, β -hydroxypropyle ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p\text{OH}$ où p est égal à 0 ou un nombre

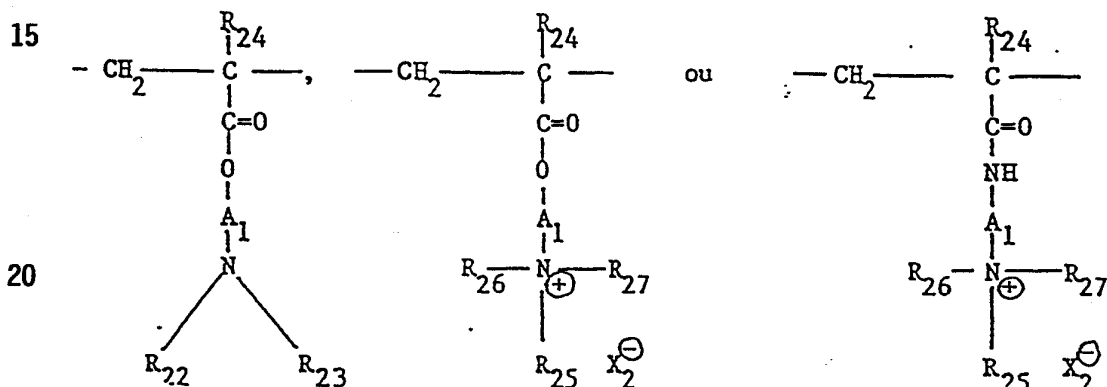
entier compris entre 1 et 6, sous réserve que R_{18} , R_{19} , R_{20} et R_{21} ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène, x et y , identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6 ;

- 5 m est égal à 0 ou un nombre entier compris entre 1 et 34,
 X désigne un atome d'halogène,
 A désigne le reste d'un radical dihalogénure et représente de préférence



- 10 De tels composés sont décrits plus en détail dans la demande de brevet européen 122 324.

(12) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acides acrylique ou méthacrylique et comportant des motifs :



dans lesquels R_{24} désigne H ou CH_3 .

- 25 A_1 est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone, ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,
 R_{25} , R_{26} , R_{27} identiques ou différents représentent un groupe alcoyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle,
 R_{22} et R_{23} représentent hydrogène ou un groupe alcoyle ayant de
 30 1 à 6 atomes de carbone.

X_2^- désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.

- Le ou les comonomères utilisables appartiennent à la famille des : acrylamide, méthacrylamide, diacétone acrylamide, acrylamide
 35 et méthacrylamide substitués à l'azote par des alcoyles inférieurs, des esters d'alcoyles des acides acrylique ou méthacrylique, la vinylpyrrolidone, des esters vinyliques.

FEUILLE DE REMPLACEMENT

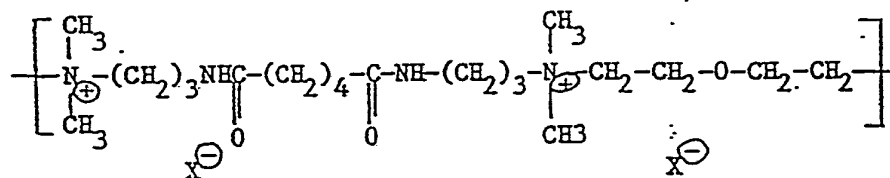
13) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tel que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations LUVIQUAT FC 905, FC 550 et FC 370 par la Société B.A.S.F.

- 5 D'autres polymères cationiques utilisables conformément à l'invention sont des polyalkylènes imines en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, les polyuréylènes quaternaires et les dérivés de
- 10 la chitine.

Parmi les polymères cationiques utilisables dans les compositions de l'invention, on citera notamment les polymères suivants :

- le polymère comportant des motifs de formule :

15

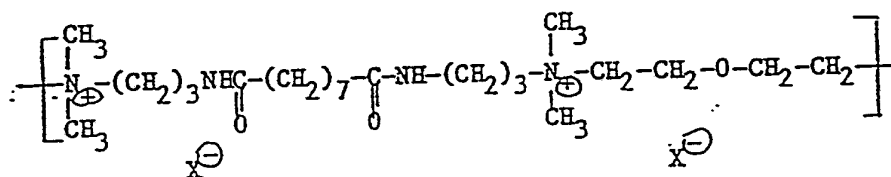


20

vendu sous la dénomination "MIRAPOL AD 1" par la Société MIRANOL,

- le polymère comportant les motifs de formule :

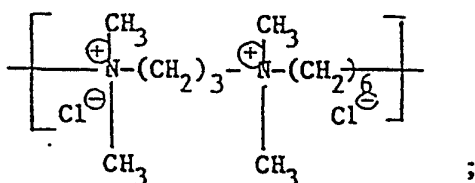
25



vendu sous la dénomination "MIRAPOL AZ1" par la Société MIRANOL,

- 30 - le poly (chlorure de méthacrylamidopropyltriméthylammonium) vendu sous la dénomination "POLYMAPTAC" par la Société TEXACO CHEMICALS ;

- un polymère quaternisé du type ionène décrit dans le brevet français de la demanderesse N° 2 270 846 et plus particulièrement ceux comportant les motifs :



5

- les cyclopolymères de diméthylallyl ammonium vendus sous les dénominations "MERQUAT 100" et "MERQUAT 550" par la Société MERCK ;

10

- les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que ceux vendus sous les dénominations "LUVIQUAT FC 905, FC 550 et FC 370" par la Société B.A.S.F.

15

- les copolymères de vinylpyrrolidone/acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non tels que les produits vendus sous les dénominations "COPOLYMERE 937", GAFQUAT 734 OU 755" par la Société GAF ;

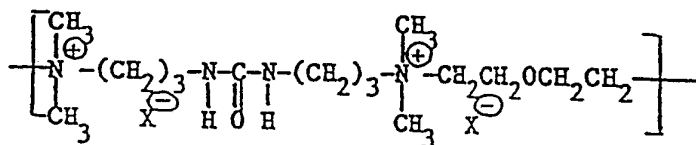
20

- les polymères d'éthers de cellulose quaternaires tels que ceux vendus sous les dénominations "JR" comme par exemple JR 125, JR 400, JR 30-M et LR tels que LR 400 et LR 30 par la Société UNION CARBIDE CORPORATION ;

- les dérivés de cellulose cationiques tels que les produits vendus sous les dénominations "CELQUAT L 200" et "CELQUAT H 100" par la Société National Starch ;

25

- les polymères d'ammonium quaternaires du type décrit dans le brevet US 4 157 388 et plus particulièrement le polymère comportant des motifs de formule :



30 vendu sous la dénomination de "MIRAPOL A 15" par la Société MIRANOL ;

- le poly (chlorure de diméthyl butényl ammonium)- α,ω -bis-(chlorure de triéthanol ammonium) vendu sous la dénomination de "ONAMER M" par la Société ONYX INTERNATIONALE.

35

- les polymères aminés à squelette siliconé tels que l'amodiméthicone contenu dans l'émulsion cationique DC929 commercialisée par DAW CORNING.

Les particules revêtues présentes dans la composition de l'invention comprennent de préférence des charges ou des pigments minéraux.

5 Les charges minérales, naturelles ou synthétiques sont par exemple choisies parmi : les carbonates de calcium, les silicates comme par exemple le silicate d'aluminium ou kaolin, les silicates de calcium, l'alumino-silicate de sodium, le silicate de magnésium ou talc, les alumino-silicates de potassium ou micas et l'alumino-silicate de magnésium hydraté ; les sulfates comme par
10 exemple le sulfate de baryum, le sulfate de calcium ; les dioxydes de silicium précipités ou pyrogénés, ainsi que les hydrogels et aérogels de silice.

Les pigments sont choisis par exemple parmi les pigments blancs tels que le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc et les pigments
15 colorés tels que : des oxydes de fer colorés (naturels ou synthétiques) de couleurs noire, rouge et jaune ; des oxydes de chrome verts hydratés ou non ; le bleu de Prusse ; les alumino-sulfosilicates de sodium et leurs différentes variantes connues sous le nom de pigments "ultramarines" ; l'aluminate de
20 cobalt ou bleu de cobalt et le violet de manganèse.

Les pigments peuvent être encore :

- soit des pigments nacrés tels que les mica-titanes (mica revêtu de particules de dioxyde de titane) et l'oxychlorure de bismuth ;
- 25 - soit les pigments micronisés d'oxydes métalliques choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium ou leurs mélanges.

Les pigments de départ destinés à être revêtus par un polymère cationique, conformément à l'invention, peuvent être des pigments
30 ayant subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécanochimique et/ou mécanique avec des composés tels que décrits par exemple dans Cosmetics & Toiletries, Février 1990. Vol. 105, p. 53-64, notamment avec des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des
35 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), des polyéthylènes, des

silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium.

5 Dans les compositions de l'invention, les proportions des particules revêtues, dispersées dans le liant, dépendent du type de compositions ; il s'agit des proportions usuelles pour le type de composition considéré.

Pour enrober les particules, on peut utiliser une méthode connue, par exemple l'une des méthodes suivantes :

10 1) On prépare une solution du polymère dans un de ses bons solvants. On disperse dans cette solution la poudre à enrober sous agitation vigoureuse et on ajoute un mauvais solvant du polymère sans aller jusqu'à la précipitation du polymère dans la solution, mais jusqu'au premier trouble. On laisse alors la suspension sous
15 agitation vigoureuse, par exemple pendant 4 heures. On laisse décanter la suspension, on rince avec un non-solvant du polymère et on sèche, par exemple à 80°C sous pression réduite.

20 2) On prépare une solution du polymère dans laquelle on disperse la poudre à enrober. On laisse le système sous agitation vigoureuse et on ajoute lentement un précipitant du polymère de façon à faire précipiter doucement le polymère à la surface de la poudre. On laisse décanter, on rince avec un non-solvant du polymère et on sèche la poudre.

25 3) On prépare une solution, avec un bon solvant du polymère, et on y disperse la poudre à enrober. On choisit un mauvais solvant du polymère dont le point d'ébullition est supérieur à celui du bon solvant et on réalise une évaporation lente du système. On aboutit à la formation d'un coacervat qui enrobe progressivement la poudre, puis on sèche la poudre.

30 4) On utilise la technique dite du lit d'air fluidisé : on pulvérise, à chaud, une solution diluée du polymère dans un cyclone dans lequel la poudre est maintenue en sustentation.

35 5) On prépare une solution du polymère dans laquelle on disperse la poudre à enrober. On laisse le système sous agitation vigoureuse et on évapore lentement le solvant de façon à faire précipiter doucement le polymère à la surface de la poudre. On

laisse décanter, on rince avec un non-solvant du polymère, et on sèche la poudre.

6) Procédé par atomisation :

5 On prépare une solution du polymère dans laquelle on disperse la poudre à enrober. On aspire la solution par une pompe et on la fait passer dans une gaine chauffante où le solvant est évaporé. On récupère la poudre enrobée à l'aide d'un aspirateur dans un cyclone.

7) Procédé par lyophilisation :

10 On prépare une solution du polymère dans laquelle on disperse la poudre à enrober. On congèle le mélange et on le met sous vide. On récupère alors la poudre enrobée.

15 Les compositions de l'invention peuvent être des compositions anhydres. Les compositions anhydres se présentent notamment sous la forme d'une poudre compactée, d'une poudre coulée, d'un rouge à lèvres ou d'un vernis à ongles.

20 Les compositions de l'invention peuvent également se présenter sous la forme d'émulsions du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau, et être employées comme fond de teint ou mascara par exemple.

Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

Dans les compositions de maquillage, le liant est un liant gras usuel constitué d'une huile, d'un mélange d'huiles ou d'un mélange d'huile et de cire(s).

25 Dans les rouges à lèvres, le liant est également un liant gras généralement constitué par un mélange de cires de haut point de fusion (naturelles ou synthétiques), d'huiles (synthétiques, minérales ou végétales) et de cires à bas point de fusion (naturelles ou synthétiques).

30 Dans les vernis à ongles, le liant est constitué par la solution du polymère filmogène et du plastifiant dans le solvant organique choisi.

Dans les émulsions, le liant est notamment un liant gras usuel constitué par exemple d'une huile ou d'un mélange d'huiles.

35 Lorsque la composition comporte un pigment micronisé d'oxydes métalliques choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium ou leurs mélanges, elle peut constituer une

composition protectrice de l'épiderme humain contre les rayons ultra violets.

5 L'invention concerne également l'utilisation, dans la préparation d'une composition cosmétique, contenant une dispersion de particules solides dans un liant, de particules dont la surface est revêtue avec au moins un polymère cationique. Dans cette utilisation, la composition, et notamment les particules, le polymère cationique, ainsi que le liant, sont en particulier tels que définis ci-dessus.

10

L'invention concerne en outre un procédé de traitement cosmétique, caractérisé par le fait que l'on applique sur la peau ou les phanères une composition cosmétique telle que définie précédemment.

15

L'application des compositions de l'invention est effectuée de manière et en quantité usuelles.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

20 EXEMPLE DE PREPARATION 1

On introduit dans 100ml d'eau 30g d'un copolymère de vinylpyrrolidone et de diméthyl-amino-éthyl-méthacrylate quaternisé au sulfate de diéthyle, contenant 80 % en poids de motifs vinylpyrrolidone (GAFQUAT 755N de la Société GAF).

25 Parallèlement on prépare une dispersion de 75g de talc dans 230g d'eau. Quand on obtient une dispersion correcte, on verse celle-ci dans la solution de copolymère et on laisse sous agitation pendant 4 heures. On ajoute alors 710 ml d'acétone et on laisse à nouveau sous agitation pendant 4 heures. On laisse décanter la préparation, le talc est récupéré, rincé à l'acétonitrile, séché, broyé et tamisé. L'analyse élémentaire du résidu organique, montre

30 que l'on a obtenu une poudre revêtue contenant 2,41%, en poids, du polymère cationique.

De façon analogue, on a revêtu de l'oxyde de chrome et des mica-titanes :

35

- oxyde de chrome commercialisé par Whittaker sous la dénomination Ultra Green BC 7109 ;

- mica-titane 31/69 commercialisé par Mearl sous la dénomination Flamenco Satina ;
- mica-titane 83/17 commercialisé par Mearl sous la dénomination Timaca Sparkle.

5

EXEMPLE DE PREPARATION 2

On dissout 150,9 g d'un polymère de chlorure de méthacrylamido-propyltriméthylammonium dans 1300 ml d'eau. Parallèlement on prépare une dispersion de 500 g de talc dans 1500 ml d'eau. On ajoute la dispersion dans la solution de polymère, et on laisse sous agitation pendant 4 heures. La poudre est récupérée par centrifugation, et le culot est rincé avec 500 ml d'acétonitrile, puis séché, broyé et tamisé.

Le polymère cationique utilisé est le Polymaptac, commercialisé par la Société TEXACO CHEMICALS. Le talc revêtu contient 2 % du polymère cationique.

De façon analogue, on a revêtu de l'oxyde de chrome et des mica-titanes.

EXEMPLE DE PREPARATION 3

On opère de façon analogue à celle décrite à l'exemple 1, avec 82,8 g de polymère cationique dans 1500 ml d'eau. La poudre décantée est rincée avec 2600 ml d'isopropanol.

Le polymère cationique utilisé est le MEXOMERE PO commercialisé par la Société CHIMEX. IL s'agit d'un polymère résultant de la condensation de la N,N'-tétraméthylpropylènediamine sur le 1,6-dichlorohexane.

La proportion de polymère cationique dans le talc revêtu est de 5 %.

De façon analogue, on a revêtu de l'oxyde de chrome et des mica-titanes.

EXEMPLE DE PREPARATION 4

On utilise comme produit de départ 142,3g d'un polymère cationique siliconé porteur d'une chaîne latérale terminée par une fonction amine primaire, (amodiméthicone contenue dans l'émulsion

DC 929^(R) de Dow Corning). On dilue cette émulsion avec 1400 ml d'eau.

Parallèlement on prépare une dispersion de talc en introduisant 500 g de talc dans 1500 ml d'eau.

- 5 On ajoute la dispersion ainsi réalisée à l'émulsion de polymère siliconé et on laisse sous agitation pendant 4 heures. On distille ensuite l'eau, de façon à réaliser la coalescence de l'émulsion, et l'adsorption du polymère sur le talc.

- 10 Le produit est rincé à l'eau, séché à l'étuve sous vide, broyé et tamisé. Le talc revêtu contient 3 % du polymère cationique.

EXEMPLE DE PREPARATION 5

On introduit dans 1400 ml d'eau, 250 g d'une poly(éthylène-imine), polymère cationique qui contient des fonctions amines secondaires et primaires.

- 15 Parallèlement on prépare une dispersion de talc en introduisant 500 g de talc dans 1600 ml d'eau.

On introduit la dispersion de talc dans la solution de polymère, et on laisse sous agitation pendant 4 heures.

- 20 On récupère le talc revêtu qui est rincé à l'acétonitrile, puis séché en étuve, broyé et tamisé. Il contient 0,4 % du polymère cationique.

La poly(éthylène-imine) utilisée est commercialisée sous la dénomination POLYMINE SK par la Société BASF.

EXEMPLE DE PREPARATION 6: Enrobage par atomisation

- 25 On dissout dans 400 ml d'eau, 1,66 g de polymère MEXOMERE PO en solution à 60 % en poids dans l'eau, et on y disperse 100 g de dioxyde de titane micronisé. Il faut que le mélange soit suffisamment fluide (on rajoute de l'eau si nécessaire). On laisse le mélange sous agitation pendant 1 heure et on procède ensuite à
- 30 l'atomisation à l'aide de l'appareil BUCHI 190 - Mini Spray Dryer.

Conditions opératoires :

- Débit : 600 - 700
- Température entrée : 130°C (graduation 10)
- Température sortie : 60°C
- 35 - Aspirateur : 20
- Pompe : 10

Durant toute l'atomisation, le mélange reste sous agitation magnétique.

On récupère un produit très fin au toucher, sans besoin de le tamiser ni de le sécher. Le dioxyde de titane revêtu contient 1 % du polymère cationique.

5

EXEMPLE DE PREPARATION 7 : Enrobage par lyophilisation

On dissout dans 50 ml d'eau, 0,606 g de polymère POLYMAPTAC en solution à 33 % en poids dans l'eau, et on incorpore, sous agitation magnétique 10 g de talc. On laisse sous agitation magnétique pendant 5 heures.

10

On verse le mélange dans un récipient de 600 ml, on le congèle à l'aide d'azote liquide puis on le met sur le lyophilisateur nodulaire VIRTIS - Modèle 10 020 pendant au moins 18 heures.

On récupère un produit assez pulvérulent que l'on tamise sur 100 μ m. Le talc revêtu contient 2 % du polymère cationique.

15

EXEMPLE DE PREPARATION 8 :

On opère de façon analogue à celle décrite à l'exemple 7, avec 0,893 g de protéine de blé quaternisée vendu sous la dénomination HYDROTRITICUM WQ par la Société CRODA (en solution à 28 % en poids dans l'eau) dans 50 ml d'eau et 10 g de talc.

20

On récupère un produit assez pulvérulent que l'on tamise sur 100 μ m.

Le talc revêtu contient 2,5 % du polymère cationique.

25

EXEMPLES DE COMPOSITIONS

EXEMPLE A : Formulation d'un fard à paupières

	- Talc traité selon l'invention*.....	40%
	- Oxyde de chrome anhydre.....	15%
	- Nacre (mica-titane).....	35%
30	- Liant gras.....	10%

* selon l'exemple de préparation 1

35

On réalise cette préparation cosmétique selon un mode opératoire classique de formulation en utilisant un

agitateur-démotteur du type Baker-Perkin. La nacre est introduite à la fin du mélange des poudres. Quand le mélange est homogène on ajoute le liant gras sous agitation réduite. Ce liant est constitué de :

- 5 - Alccol oléique..... 11 %
 - Vaseline..... 11 %
 - Huile de paraffine..... 67 %
 - Myristate d'isopropyle..... 11 %

 Sur les cosmétiques ainsi préparés, on a effectué un test
10 d'évaluation sensorielle. Pour ce faire on a constitué un groupe de
25 personnes testrices qui ont évalué ces cosmétique selon un
critère d'appréciation qui est la faculté à faire des stries. Le
test consiste à appliquer la formule testée sur les paupières. Le
résultat est jugé immédiatement après application et 4 heures
15 après. Lorsqu'une formule présente une bonne adhérence sur la peau
le maquillage reste uniforme plusieurs heures après l'application.
Lorsque l'adhérence est mauvaise, il y a apparition de stries qui
séparent les zones où le maquillage adhère de celles où le
maquillage s'est détaché de la peau. Les formules utilisant des
20 talcs revêtus selon l'invention ont été jugées toujours très
supérieures à celles utilisant des talcs non revêtus.

EXEMPLE B : Fards à paupières compactés -

Etude des propriétés mécaniques

25

FORMULATION

On a préparé des fards à paupières compactés (ci-après :
"compacts") selon les formulations indiquées dans le tableau 1
ci-après.

30

Le liant est celui décrit à l'exemple A ci-dessus.

TEST DE CHUTE

On réalise 9 chutes successives du compact à 20 cm de hauteur.
On note la perte de poids du compact après les 9 chutes.

35

TEST DE DURETE

La dureté est mesurée avec un duromètre de la marque ZWICK.

Elle est exprimée en degrés Shore.

5 De façon générale, on cherche à trouver un compromis qui permette d'obtenir un compact qui puisse se déliter (pour prélever du produit et l'appliquer) mais qui soit suffisamment dur pour présenter une bonne solidité et être manipulable sans précautions particulières et sans perte de produit.

10 La dureté est fonction de la pression de compactage qui permet d'obtenir des produits qui donnent une perte minimum dans le test de chute.

Les résultats sont résumés dans le Tableau 1 suivant.

15 Pressions de compactage :

- 60 b (60 bars) : $6 \cdot 10^6$ Pa
- 40 b (40 bars) : $4 \cdot 10^6$ Pa
- 30 b (30 bars) : $3 \cdot 10^6$ Pa

T A B L E A U 1

Témoïn	enrobage Mexomère PO selon l'exemple 3	enrobage PolyMAPTAC selon l'exemple 2	enrobage Gafquat selon l'exemple 1
Talc	40% Talc traité	40% Talc traité	40% Talc traité
Oxyde de chrome	15% Oxyde de chrome traité	15% Oxyde de chrome traité	15% Oxyde de chrome traité
Mica-titane 31/69	20% Mica-titane 31/69 traité	20% Mica-titane 31/69 traité	20% Mica-titane 31/69 traité
Mica-titane 83/17	15% Mica-titane 83/17 traité	15% Mica-titane 83/17 traité	15% Mica-titane 83/17 traité
Liant	10% Liant traité	10% Liant	10% Liant
Compactage: 60 b / 2,9g 30b/2,7g	Compactage 60b/3g 30b/3g	Compactage 60b/3g 30b/3g	Compactage 60b/3g 40b/3g
Dureté: 38 29	Dureté 33,8 21,8	Dureté 43,7 32,3	Dureté 56,7 49,5
Chutes (Perte en poids %). 5,80% 21,6%	Chutes (Perte en poids %) 0% 0,3%	Chutes (Perte en poids %) 0% 0,11%	Chutes (Perte en poids %) 0,33% 1,06%

FEUILLE DE REMPLACEMENT

EXEMPLE C : fond de teint

On prépare, sous la forme d'une émulsion eau-dans-l'huile, un fond de teint ayant la formulation suivante :

5		- Cétyldiméthicone copolyol*.....	5,00%
		- Cyclométhicone**.....	5,00%
	A	- Glycérides d'acide isostéarique estérifiés par l'acide succinique.....	2,00%
		- Argile modifiée***.....	10,00%
10		- Glycérol.....	15,00%
		- Conservateur.....	0,50%
	B	- Sulfate de magnésium.....	0,50%
		- Eau.....	46,80%
		- Triglycérides d'acides caprylique et caprique.....	4,00%
15		- Diméthiconol dans cyclométhicone****.....	16,00%
		- Oxyde de fer jaune traité.....	1,43%
	C	- Oxyde de fer rouge traité.....	0,55%
		- Oxyde de fer noir traité.....	0,22%
		- Dioxyde de titane traité.....	4,80%

* commercialisé sous la dénomination ABIL WE 0.9 par GOLDSCHMIDT.

**commercialisé sous la dénomination VOLATILE SILICONE 7158 par UNION CARBIDE

*** SIMAGEL SI 345 (Stéarinerie DUBOIS).

**** Q2 1401 vendu par DOW CORNING.

Pour préparer ce fond de teint, on opère de la façon suivante :

A l'ensemble A on ajoute à 70°C et sous agitation l'ensemble B.

Une fois l'émulsion formée, on ajoute le mélange C.

Les pigments traités étaient revêtus par le GAFQUAT 755 N, selon le procédé de l'exemple 1.

EXEMPLE D: Fond de teint

On prépare, sous la forme d'une émulsion huile-dans-l'eau, un fond de teint ayant la formulation suivante :

		- Eau.....	52,50%
		- Copolymère acide acrylique/acrylate d'alkyle en C10-C30*.....	0,10%
35		- Polymère carboxyvinylique (Carbopol 940 de GOODRICH)	0,60%
	A	- Triéthanolamine.....	0,80%
		- Oxyde de fer jaune traité.....	1,43%
		- Oxyde de fer rouge traité.....	0,55%
		- Oxyde de fer noir traité.....	0,22%
40		- Dioxyde de titane traité.....	4,80%

B	{	- Glycérol.....	2,00Z
		- Conservateurs.....	0,20Z
		- Eau.....	20,80Z
C	{	- Diméthiconol dans cyclométhicone**.....	16,00Z

5

* : Pemulen TR2 (GOODRICH)

** : vendu par DOW CORNING sous la dénomination Q2 1401.

Pour préparer ce fond de teint, on opère de la façon suivante :

A l'aide d'un disperseur, on prépare à 70°C le mélange A. On ajoute, toujours à chaud, l'ensemble B. On prépare l'émulsion en ajoutant l'ensemble C au mélange A + B, en maintenant l'agitation jusqu'au retour à la température ambiante.

10

Les pigments traités sont des pigments qui ont été soumis à un traitement de revêtement comme décrit à l'exemple 1.

15

EXEMPLE E : Vernis à ongles

Formulation :

A	{	- Nitrocellulose.....	14,90Z
		- Acétate de butyle.....	26,00Z
		- Acétate d'éthyle.....	8,20Z
B	{	- Argile modifiée.....	1,00Z
		- Alcool anhydre	8,00Z
		- Résine santolite**.....	7,10Z
		- Camphre.....	2,40Z
		- Phtalate de dibutyle.....	4,80Z
C	{	- Toluène.....	26,00Z
		- Acide citrique.....	0,50Z
		- Oxyde de fer traité*.....	0,23Z
		- Dioxyde de titane.....	0,66Z
		- Pigment D & C n°5.....	0,08Z
30	{	- Pigment D & C n°7.....	0,08Z
		- Pigment D & C n°34.....	0,05Z

20

25

30

* Oxyde de fer : traité comme décrit à l'exemple 1.

** Résine toluènesulfonamide-formaldéhyde (Santolite).

35

Pour préparer ce vernis à ongles, on opère constamment à température ambiante et sous agitation. On prépare séparément les mélanges A et B. On ajoute A dans B, puis on ajoute l'ensemble C constitué par les pigments.

FEUILLE DE REMPLACEMENT

Dans les exemples F, G, H qui suivent, les fards à paupières sont préparés de façon analogue à l'exemple A en introduisant les oxydes de fer à la fin du mélange des poudres.

5

EXEMPLE F : Fard à paupières

	- Talc	22,9 g
10	- Mica traité	22,0 g
	- Oxychlorure de Bismuth	8,0 g
	- Dioxyde de titane	2,0 g
15	- Stéarate de zinc	3,0 g
	- Poudre de nylon vendu sous la dénomination "ORGASOL" par la Société ATOCHEM	20,0 g
	- Oxyde de fer noir	6,0 g
20	- Oxyde de fer rouge	6,5 g
	- Oxyde de fer jaune	3,0 g
	- Liant gras	6,5 g
25		

Le mica est revêtu par le GAFQUAT 755 N, selon le procédé de l'exemple 1.

30 Le liant est celui décrit à l'exemple A ci-dessus.

EXEMPLE G : Fard à paupières

5	- Talc traité	23,36 g
	- Mica traité	22,44 g
	- Oxychlorure de bismuth	8,0 g
10	- Dioxyde de titane	2,0 g
	- Stéarate de zinc	3,0 g
	- Poudre de nylon vendu sous la dénomination "ORGASOL" par la Société ATOCHEM	20,0 g
15	- Oxyde de fer noir traité	6,12 g
	- Oxyde de fer rouge traité	6,63 g
	- Oxyde de fer jaune traité	3,06 g
20	- Liant gras	5,29 g

Les pigments traités sont revêtus par le POLYMAPTAC selon le procédé de l'exemple 7.

25

Le liant est celui décrit à l'exemple A ci-dessus.

EXEMPLE H : Fard à paupières

	- Talc traité	24,045 g
5	- Mica	22,0 g
	- Oxychlorure de bismuth	8,0 g
	- Dioxyde de titane	2,0 g
10	- Stéarate de zinc	3,0 g
	- Poudre de nylon vendu sous la dénomination "ORGASOL" par la Société ATOCHEM	20,0 g
	- Oxyde de fer noir traité	6,3 g
15	- Oxyde de fer rouge traité	6,825 g
	- Oxyde de fer jaune traité	3,15 g
	- Liant gras	4,58 g
20		

Les pigments traités sont revêtus par le MEXOMERE PO, selon le procédé de l'exemple 6.

25 Le liant est celui décrit à l'exemple A ci-dessus.

Un test d'évaluation sensorielle a été effectué, de façon analogue à celui décrit dans l'exemple A, auprès de 16 personnes, avec les exemples F, G et H qui ont été comparés à une formule selon l'exemple F dans laquelle les pigments n'étaient pas revêtus. Les formules utilisant des pigments revêtus selon l'invention ont été jugées toujours supérieures à celles utilisant des pigments non revêtus.

30

EXEMPLE I : Fard coulé

		- Trilaurate de glycérol	2,23 g
5	A	- Copolymère d'acide acrylique et d'éthylène vendu sous la dénomination "A-C Copolymère 540" par la Société ALLIED	9,81 g
		- Vaseline	7,15 g
		- Alcool de lanoline	3,06 g
10		- Néopentanoate d'isostéaryl e	17,17 g
	B	- Octyldodécanol	9,42 g
15		- Mélange d'octylstéarate et d'octylpalmitate vendu sous la dénomination "ESTAMOL EH 16/18" par la Société DS INDUSTRIE	18,84 g
		- Diméthicone vendu sous la dénomination "SILBIONE" par la Société RHONE POULENC	0,31 g
20	C	- Sel d'aluminium du produit de réaction de l'anhydride octénylsuccinique avec l'amidon vendu sous la dénomination "DRY FLO" par la Société NATIONAL STARCH	15,27 g
25		- Mélange de mica et de dioxyde de titane vendu sous la dénomination "FLAMENCO SUPERPEARL" par la Société MEARL	9,00 g
	D	- Dioxyde de titane	4,00 g
		- Oxyde de fer noir traité	0,5 g
30		- Oxyde de fer rouge traité	2,84 g
		- Oxyde de fer jaune traité	0,4 g

Les oxydes de fer sont revêtus par le GAFQUAT 755 N, selon le procédé de l'exemple 1.

On broie le mélange D dans le mélange B. On ajoute le mélange A.

35 On chauffe à 80 - 90° C tout en agitant pour homogénéiser. On ajoute C.

On coule à chaud dans une coupelle.

FEUILLE DE REMPLACEMENT

EXEMPLE J : Mascara

5	A	- Acide stéarique	6,0 g
		- Stéarate de glycérol	3,665 g
		- Cire d'abeille	5,495 g
10	A	- Cire de Carnauba	1,875 g
		- Paraffine	7,5 g
		- Rosin (nom CTFA)	1,83 g
15	B	- Propylparabène	0,05 g
		- Oxyde de chrome vert traité	6,10 g
		- Mélange d'ultramarines et de silice (vendu sous la dénomination "BLEU D'OUTREMER SPECIAL" par la Société WACKHERR) traité	0,90 g
20	C	- Dioxyde de titane	0,50 g
		- Eau	56,799 g
		- Méthyl parabène	0,23 g
25	C	- Hydroxyéthylcellulose vendu sous la dénomination "CELLOSIZOP 4400 H" par la Société AMERCHOL	0,22 g
		- Triéthanolamine	3,0 g
		- Gomme arabique pulvérisée vendue par la Société ALLAND ROBERT	5,836

30 Les pigments traités sont revêtus par le POLYMAPTAC, selon le procédé de l'exemple 7.

On chauffe le mélange A à 90° C.

On y ajoute B puis on ajoute la phase aqueuse C chauffée à 70 - 80° C.

On agite 10 à 15 minutes pour obtenir l'émulsion et on laisse refroidir.

35 On obtient ainsi un mascara onctueux, présentant une dispersion fine des pigments.

EXEMPLE K : Composition protectrice de l'épiderme humain

5	A	- Mélange de stéarate de glycérol et de stéarate de polyéthylène glycol à 100 motifs d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "ARLACEL 165" par la Société ICI	1, g
		- Huile de vaseline	15, g
10	A	- Acide stéarique	2, g
		- Glycérine	3, g
15	B	- Dioxyde de titane traité à l'hexamétaphosphate de sodium (vendu sous la dénomination "MT 150W" par la Société TAYCA) enrobé	10,5 g
		- Ether d'alcool cétylique et d'hydroxyéthylcellulose vendu sous la dénomination "NATROSOL PLUS Grade 330 CS" par la Société AQUALON	0,5 g
20	B	- Conservateurs	qs
		- Parfum	qs
		- Eau	q.s.p. 100, g

25 Le dioxyde de titane est revêtu à 5 % par le GAFQUAT 755 N, selon le procédé de l'exemple 1.

On chauffe le mélange A à 80° C et on ajoute le mélange B à 80° C. On laisse refroidir sous agitation.

30 On obtient ainsi une émulsion Eau dans Huile pour la protection de l'épiderme humain contre le rayonnement ultra-violet.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique pour la peau ou les phanères contenant une dispersion de particules solides dans un liant, caractérisée par le fait qu'au moins une partie desdites particules sont introduites dans ladite composition sous la forme de
5 particules dont la surface est revêtue d'au moins un polymère cationique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que lesdites particules revêtues comprennent des charges minérales ou des pigments minéraux.

10 3. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que lesdites particules revêtues comprennent des charges choisies parmi : les carbonates de calcium, les silicates comme par exemple le silicate d'aluminium ou kaolin, les silicates de calcium, l'alumino-silicate de sodium, le silicate de magnésium
15 ou talc, les alumino-silicates de potassium ou micas et l'alumino-silicate de magnésium hydraté ; les sulfates comme par exemple le sulfate de baryum, le sulfate de calcium ; les dioxydes de silicium précipités ou pyrogénés, ainsi que les hydrogels et aérogels de silice.

20 4. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que lesdites particules revêtues comprennent des pigments choisis parmi :
les pigments blancs tels que le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc et les pigments colorés tels que : des oxydes de fer colorés
25 (naturels ou synthétiques) de couleurs noire, rouge et jaune ; des oxydes de chrome verts hydratés ou non ; le bleu de Prusse ; les alumino-sulfosilicates de sodium et les pigments ultramarines ; l'aluminate de cobalt ou bleu de cobalt et le violet de manganèse.

30 5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que lesdites particules revêtues comprennent des pigments nacrés tels que les mica-titanes et l'oxychlorure de bismuth.

6. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que lesdites particules revêtues comprennent des pigments de zinc, de cérium, de zirconium ou leurs mélanges.

5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la proportion pondérale de polymères cationiques, dans les particules revêtues, est d'au moins 0,1 % en poids, par rapport au poids total des particules revêtues.

10 8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ladite proportion est inférieure à 10 % et de préférence inférieure à 8 %.

15 9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que lesdites particules revêtues sont revêtues uniquement avec un ou plusieurs polymères cationiques.

20 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit polymère cationique contient des motifs comportant dans la chaîne polymère, ou portant sur un substituant latéral, un groupement amine primaire, secondaire ou tertiaire et/ou un groupement ammonium quaternaire.

11. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit polymère cationique contient au moins 10 % en poids desdits motifs.

25 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisée par le fait que ledit polymère cationique contient lesdits groupements amine ou ammonium qui font partie de la chaîne polymère.

30 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisée par le fait que lesdits groupements amine ou ammonium quaternaire sont portés par un substituant latéral.

14. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la chaîne polymère dudit polymère cationique est une chaîne acrylique, vinylique, siliconée, fluorée ou saccharidique.

35 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la

forme d'une poudre compactée, d'une poudre coulée, d'un rouge à lèvres, d'un vernis à ongles ou d'une émulsion.

5 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle constitue une composition anhydre.

17. Utilisation, dans la préparation d'une composition cosmétique pour la peau ou les phanères, contenant une dispersion de particules solides dans un liant, de particules dont la surface est revêtue avec au moins un polymère cationique.

10 18. Utilisation selon la revendication 17, caractérisée par le fait que ladite composition est telle que définie dans l'une quelconque des revendications 2 à 16.

15 19. Procédé de traitement cosmétique destiné au maquillage de la peau ou des phanères, caractérisé par le fait que l'on applique sur la peau ou les phanères une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR92/00230

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl.5	A61K 7/48; A61K 7/02; A61K 7/027;	A61K 7/043
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl.5	A61K	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP, A, 0 249 685 (ROTRING-WERKE RIEPEKG) 23 December 1987; see page 25, line 1- page 27, line 3 see page 28, line 18- page 29, line 23; claims 1-16	1-2,4-12,15, 17-19
X	FR, A, 2 234 359 (PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMAN) 17 January 1975; see page 3, line 19- line 24 see page 5, line 17- line 36; claims 1-10	1-2,4-12, 15-19
X	LU, A, 57 903 (L'OREAL) 4 August 1970 see claims 1-13	1-2,4-12,15, 17-19
A	EP, A, 0 369 741 (ADVANCED POLYMER SYSTEMS INC.) 23 May 1990 (see the whole document)	1-19
A	EP, A, 0 279 319 (REVLON INC.) 24 August 1988 cited in the application see the whole document	1-19

<p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
30 June 1992 (30.06.92)	14 July 1992 (14.07.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. FR 9200230
SA 58608**

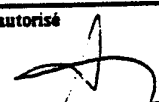
This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 30/06/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0249685	23-12-87	US-A- 4665107 JP-A- 62254833	12-05-87 06-11-87
FR-A-2234359	17-01-75	BE-A- 816577 CH-A- 584280 DE-A, C 2427952 GB-A- 1482218 JP-C- 1097961 JP-A- 50037830 JP-B- 56039788 NL-A- 7406860 US-A- 3991007	19-12-74 31-01-77 09-01-75 10-08-77 27-05-82 08-04-75 16-09-81 24-12-74 09-11-76
LU-A-57903	04-08-70	None	
EP-A-0369741	23-05-90	JP-A- 2231418	13-09-90
EP-A-0279319	24-08-88	JP-A- 63246312 US-A- 5066485	13-10-88 19-11-91

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 92/00230

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB 5 A61K7/48;	A61K7/02;	A61K7/027; A61K7/043
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	A61K	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	EP,A,0 249 685 (ROTRING-WERKE RIEPEKG) 23 Décembre 1987 voir page 25, ligne 1 - page 27, ligne 3 voir page 28, ligne 18 - page 29, ligne 23; revendications 1-16 ---	1-2, 4-12, 15, 17-19
X	FR,A,2 234 359 (PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMAN) 17 Janvier 1975 voir page 3, ligne 19 - ligne 24 voir page 5, ligne 17 - ligne 36; revendications 1-10 ---	1-2, 4-12, 15-19
X	LU,A,57 903 (L'OREAL) 4 Août 1970 voir revendications 1-13 ---	1-2, 4-12, 15, 17-19
<p>° Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
2 30 JUIN 1992	14. 07. 92	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	SIATOU E. 	

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴		(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)
Catégorie °	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	EP,A,0 369 741 (ADVANCED POLYMER SYSTEMS INC.) 23 Mai 1990 voir le document en entier ---	1-19
A	EP,A,0 279 319 (REVLON INC.) 24 Août 1988 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-19

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9200230
SA 58608

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 30/06/92
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0249685	23-12-87	US-A- 4665107	12-05-87
		JP-A- 62254833	06-11-87
FR-A-2234359	17-01-75	BE-A- 816577	19-12-74
		CH-A- 584280	31-01-77
		DE-A, C 2427952	09-01-75
		GB-A- 1482218	10-08-77
		JP-C- 1097961	27-05-82
		JP-A- 50037830	08-04-75
		JP-B- 56039788	16-09-81
		NL-A- 7406860	24-12-74
		US-A- 3991007	09-11-76
LU-A-57903	04-08-70	Aucun	
EP-A-0369741	23-05-90	JP-A- 2231418	13-09-90
EP-A-0279319	24-08-88	JP-A- 63246312	13-10-88
		US-A- 5066485	19-11-91

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82