

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 07.07.97.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.01.99 Bulletin 99/01.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —
FR.

⑦② Inventeur(s) : QUINN FRANCIS XAVIER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ UTILISATION POUR LE REVETEMENT DES MATIERES KERATINIQUES D'UN MATERIAU POLYMERIQUE
HYBRIDE; COMPOSITIONS COSMETIQUES OU DERMATOLOGIQUES.

⑤⑦ L'invention porte sur l'utilisation pour le revêtement
des matières kératiniques d'un matériau polymérique hybride
réticulé susceptible d'être obtenu à partir d'une solution
aqueuse comportant:

(a) au moins un polymère hydrosoluble comportant au
moins des groupes fonctionnels capables de former des
liaisons hydrogènes et;

(b) au moins un sel organique ou minéral d'ammonium
ou de cation métallique monovalent ou polyvalent; et par ré-
ticulation physique dudit polymère résultant d'interactions
hydrogènes entre les groupes fonctionnels dudit polymère
et les molécules d'eau dans la sphère d'hydratation dudit
cation hydraté, pour la préparation de compositions cosmé-
tiques ou dermatologiques.

L'invention porte plus particulièrement sur l'utilisation
dudit agent de revêtement pour des produits pour le ma-
quillage en particulier des fonds de teints, des rouges à lè-
vres, des mascaras, des eye-liners et des bases de soins
des ongles; pour des formulations capillaires notamment
des produits de coiffage et/ ou de maintien des cheveux ou
bien encore pour des produits pour le soin de la peau.



**UTILISATION POUR LE REVETEMENT DES MATIERES KERATINIQUES D'UN
MATERIAU POLYMERIQUE HYBRIDE ; COMPOSITIONS COSMETIQUES OU
DERMATOLOGIQUES**

- 5 La présente invention concerne des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant un agent susceptible de former, sur un support kératinique, après séchage, un dépôt ou un film constitué d'un matériau polymérique hybride ainsi que ses diverses applications comme agent de revêtement des matières
10 kératiniques en particulier dans le domaine des produits capillaires et dans le domaine des produits de maquillage.

On entendra dans toute la description par "matières kératiniques", les matières à traiter cosmétiquement ou dermatologiquement choisies parmi la peau, le cuir chevelu, les cheveux, les cils, les sourcils, les ongles ou les muqueuses.

- 15 On entendra dans toute la description par "agent de revêtement des matières kératiniques", tout matériau susceptible de former un film ou un dépôt sur un support kératinique.

- 20 De nombreuses applications cosmétiques font appel au transport d'un polymère hydrosoluble devant donner, après séchage, sur la matière kératinique à traiter, un dépôt ou un film présentant des caractéristiques mécaniques et cosmétiques spécifiques à l'utilisation envisagée. C'est le cas, par exemple, de nombreux produits de maquillage aqueux comme des fonds de teints, des rouges à lèvres
25 aqueux, des mascaras ou des vernis à ongles aqueux. C'est le cas également de nombreux produits capillaires destinés au maintien de la coiffure tels que des gels, des mousses, des lotions de coiffage. C'est enfin le cas de certains produits pour le soin de la peau.

- 30 L'un des objectifs de la présente invention est de rechercher dans le cadre des produits de maquillage du visage, en particulier les fonds de teints, un nouveau matériau polymérique de revêtement donnant, après évaporation du milieu solvant, un film extrêmement souple, facilement déformable sous l'action des mouvements du visage sans produire d'effet collant au toucher ni de transfert sur
35 un autre support. Les fonds de teints traditionnels transfèrent généralement couleur et matière par contact ou frottement sur un support (tissus, peau,...). La plupart des solutions apportées pour résoudre ce problème font appel à des polymères formant après évaporation du milieu solvant un film sur la peau qui colle et emprisonne les pigments. Il est très difficile d'obtenir un dépôt sur la peau
40 à la fois efficace, suffisamment souple pour ne pas introduire d'effet d'inconfort, sans effet collant et qui ne transfère pas.

- Un autre objectif de l'invention est de pouvoir réaliser des sticks aqueux de rouges à lèvres, à base d'un matériau polymérique de revêtement approprié, pouvant être
45 facilement fabriqués par extrusion sans chauffage, homogènes, stables et présentant des propriétés de rigidité, de dureté, de rhéofluidification et de transparence satisfaisantes. On recherche également un nouvel agent de revêtement des lèvres qui s'applique facilement sur les lèvres et permette de

produire un film homogène, souple, confortable, non collant, sans transfert, pouvant résister à l'eau, à la salive et aux corps gras et ayant un effet hydratant apportant mouillant, fraîcheur et douceur.

- 5 Un autre objectif de la présente invention est donc de rechercher, dans le cadre des mascaras aqueux, un nouveau matériau de revêtement polymérique des cils produisant, après séchage, des effets de maintien, de couvrance et de coloration des cils qui soient à la fois résistants à l'eau, à l'humidité ambiante, aux lavages par les solutions aqueuses de tensio-actifs et aux démaquillants classiques du visage à base d'huiles et résistants aux frottements à sec (passages de la main sur les cils). Ce même matériau de revêtement doit pouvoir adhérer facilement sur les cils et se répartir facilement le long des cils de façon homogène, sans laisser un effet collant et sans transférer. Les mascaras classiques ne permettent d'atteindre en général tous ces objectifs. On recherche également des formulations à base de ce matériau présentant un caractère rhéofluidifiant approprié (fluidification sous cisaillement) pour bien gainer et figer le cil jusqu'à son extrémité en vue d'obtenir un réel allongement du cil.

- Un autre objectif de l'invention est de pouvoir réaliser des gels aqueux pour la fixation et/ou la mise en forme de la chevelure, à base d'un polymère de revêtement approprié, ayant des propriétés rhéologiques permettant une bonne prise du produit avec les doigts, une facilité d'étalement sur les cheveux et un dépôt homogène et régulier le long des fibres. On recherche également, dans le cadre des produits de coiffage tels que les gels, les lotions ou les mousses, un nouvel agent de revêtement des cheveux qui permette de produire un film homogène, suffisamment souple voire élastomère, non collant, ayant de bonnes propriétés adhésives, pouvant notamment résister à l'humidité ambiante (pluie) voire même à plusieurs shampooings suivant l'effet cosmétique recherché et permettant d'apporter sur les cheveux un effet mouillé persistant. Les systèmes polymériques filmogènes ou de dépôts couramment utilisés dans les produits classiques de coiffage ne permettent pas en général d'atteindre tous ces objectifs.

- On connaît dans l'état de la technique des matériaux hybrides constitués par un réseau réticulé obtenu par complexation d'au moins un cation métallique avec au moins un polymère hydrosoluble porteur de groupements fonctionnels capables de former des liaisons hydrogènes tel que des sucres, des oligosaccharides, des polysaccharides, des dérivés cellulosiques ; la réticulation résultant d'interactions hydrogènes entre les groupements fonctionnels et les molécules d'eau dans la sphère d'hydratation du cation métallique hydraté. Notamment, le brevet US 4 506 684 décrit des matériaux cellulosiques réticulés de ce type destinés à la fabrication de produits de substitut au tabac ou d'additifs dans des cigarettes. Ces types de matériaux ont été étudiés dans les articles suivants :

- BAIN, Carbohydrate Research, 84, 1-12 (1980) : "An NMR study of the interaction between cadoxen and saccharides".
- 45 - MISRA, VISHNU, Carbohydrate Research, 59, 35-46 (1977) : "Studies on electrolyte/non-electrolyte interactions ; viscosity behavior of alkali halides in aqueous solutions".
- KESTING, J. of Applied Polymer Science , vol 9, p 663-88 (1965).

- RENDLEMAN, Advances in Carbohydrate Chemistry & Biochemistry, 21, p 209-271 (1966).
- BURGER, Biocoord. Chem. (1990) p 236-83.

5 La Demanderesse a découvert de manière surprenante que ce type de matériau polymérique hybride constituait un agent de revêtement des matières kératiniques remarquable permettant d'atteindre tous les objectifs de l'invention qui ont été énumérés ci-dessus et pouvant être utilisé dans de multiples formes de formulations cosmétiques et dermatologiques, notamment dans des produits capillaires, dans des produits de maquillage et dans des produits de soin de la peau.

15 L'invention a donc pour objet principal l'utilisation pour le revêtement des matières kératiniques d'un matériau polymérique hybride susceptible d'être obtenu à partir d'une solution aqueuse comportant :

- (a) au moins un polymère hydrosoluble comportant au moins des groupes fonctionnels capables de former des liaisons hydrogènes et
 - (b) au moins un sel cosmétiquement acceptable, organique ou minéral, d'ammonium ou de cation métallique monovalent ou multivalent ; et par
- 20 réticulation physique dudit polymère résultant d'interactions hydrogènes entre lesdits groupes fonctionnels dudit polymère et les molécules d'eau dans la sphère d'hydratation dudit cation hydraté, pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques.

25 Un autre objet concerne les compositions cosmétiques et dermatologiques contenant dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un agent formant après application sur les matières kératiniques un film ou un dépôt constitué par un matériau polymérique hybride tel que défini ci-dessus.

30 D'autres objets apparaîtront à la lumière de la description et des exemples qui suivent.

Afin d'obtenir un réseau de réticulation par des liaisons hydrogènes entre les groupes fonctionnels du polymère hydrosoluble et les molécules d'eau dans la

35 sphère d'hydratation du cation solvaté, la proportion en sel d'ammonium ou de cation métallique par rapport au poids du polymère devra en général être égale à au moins 50% en poids mais ne devra pas dépasser la valeur correspondant à la limite de saturation de l'électrolyte dans l'eau, à la température de mise en oeuvre du mélange polymère/ sel d'ammonium ou de cation métallique. Cette

40 température varie en général de 10° à 180°C et plus préférentiellement de 20° à 100°C.

Selon une forme particulière de l'invention, afin d'obtenir sur le support kératinique un film ou un dépôt plus résistant à l'eau, à l'humidité ambiante, aux lavages par

45 les solutions aqueuses de tensio-actifs ou bien aux démaquillants classiques du visage à base d'huiles, on utilisera comme agent de revêtement un matériau polymérique hybride dans lequel le polymère hydrosoluble comportera en plus dans sa structure des groupes fonctionnels anioniques ou amphotères permettant

- d'obtenir, en plus du premier réseau de réticulation par pontage hydrogène, un deuxième réseau de réticulation résultant d'interactions ioniques entre les groupes fonctionnels ioniques et un cation de préférence métallique multivalent. Ledit cation participant à la formation du deuxième réseau de réticulation par pontage ionique pourra être le même que celui participant à la formation du premier réseau de réticulation par pontage hydrogène ou bien provenir d'un autre sel d'ammonium ou de cation métallique.

Les sels de l'invention sont choisis de préférence parmi les sels minéraux ou organiques cosmétiquement acceptables de métal alcalin tel que Li^+ , Na^+ , K^+ ; de métal alcalino-terreux comme Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ou de métal choisi parmi Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ce^{4+} , Zr^{2+} , Ti^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} ou bien d'ammonium (NH_4^+).

Les sels minéraux sont choisis par exemple parmi les halogénures comme les chlorures, bromures, iodures, les fluorures ; les sulfates ; les chlorates ; les phosphates ; les nitrates ; les carbonates ; les bicarbonates ; les nitrites ; les perchlorates ; les periodates et les sulfonates.

Les sels organiques sont choisis par exemple parmi les acétates, gluconates, tartrates, citrates, lactates, formates, thiocyanates, succinates, glycolates, malonates, dichloroacétates, oxalates, malates, adipates, fumarates, itaconates, maléates, butyrates, propionates, glycinates, carbamates, salicylates, thiosalicylates, pyruvates, sulfoxylates, thiosulfates, thiolates, benzoates, les sels amino-acides en particuliers les glutamates et aspartates.

Les polymères hydrosolubles utilisés selon l'invention pour former le matériau de revêtement sont choisis de préférence parmi les polymères naturels, naturels modifiés ou synthétiques comportant des groupes fonctionnels accepteurs/donneurs de liaisons hydrogènes tels que OH, COOH, amino, amide, urée, uréthane, éther, thiol, aminoacide, peptide.

On peut citer notamment les polymères cellulosiques, les polysaccharides, les protéines ou les polypeptides et certains polymères synthétiques.

Parmi les polymères cellulosiques selon l'invention, on peut citer les éthers ou esters de cellulose ou d'amidon hydrosolubles tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, la méthylhydroxyéthylcellulose, la méthylhydroxypropylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose, l'éthylhydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose sous forme acide ou salifiée.

Parmi les polysaccharides selon l'invention, on peut citer :

- les gommes végétales telles que la gomme de guar, l'hydroxyéthyl guar ou l'hydroxypropylguar, les gommes de guar hydroxyalkylées portant des groupes cationiques, les carboxyméthyl guars hydroxyalkylées ou non, la gomme de Caroube, la gomme Tara, la gomme arabique, la gomme Karaya, la gomme de Ghatti, la gomme Tamarin, la gomme Tragacanth,

- les extraits d'algues comme les carraghénanes, les alginates, l'Agar-agar, l'agarose,
- les pectines,
- le Konjac et les glucomananes,
- 5 - les polysaccharides d'origine microbienne comme les gommés de Xanthane, les dextrans, les pullulanes, les gellanes et leurs dérivés, les shizophyllanes, les curdlans,
- les chitosanes acétylés ou non,
- l'acide hyaluronique.

10

Parmi les protéines hydrosolubles selon l'invention, on peut citer la gélatine, le collagène, l'élastine, les glycosaminoglycane et les polyaminoacides.

15

Parmi les polymères hydrosolubles synthétiques selon l'invention porteurs de groupes donneurs/accepteurs de liaisons hydrogène et d'éventuellement de groupes anioniques ou amphotères, on peut citer :

- des homopolymères et les copolymères de l'alcool vinylique ;
- des homopolymères ou copolymères d'oxyde d'éthylène en particulier avec des monomères du type oxyde de propylène ou oxyde de méthylène ;
- 20 - des homopolymères ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique hydrosolubles ;
- des homopolymères ou copolymères hydrosolubles de (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, de 2-hydroxypropyle, de (méth)acrylamide, de N,N-diméthylacrylamide, de N-isopropylacrylamide ;
- 25 - des polyoléfines hydrosolubles
- des homopolymères ou copolymères de vinylpyrrolidone ou de vinylcaprolactame ;
- des polyesteramides ou des polyamides hydrosolubles ;
- des polyuréthanes ou polyurées ou des copolymères urée/uréthane
- 30 hydrosolubles ;
- des silicones hydrosolubles ;
- des polyamines hydrosolubles.

35

Les matériaux hybrides de revêtement selon l'invention peuvent être préparés en mélangeant et en dissolvant, à température ambiante ou à chaud, par un dispositif d'agitation classique (dispersion cisailante du type Raineri, Moritz ou Ultraturrax ou par extrusion) dans une solution aqueuse le polymère hydrosoluble porteur des groupes donneurs/accepteurs de liaisons hydrogènes, l'électrolyte ou un mélange d'électrolytes comprenant le ou les cations métalliques susceptibles de participer

40 à la réticulation par pontage hydrogène et éventuellement à la réticulation par pontage ionique du polymère. La température de mise en oeuvre dépendra des caractéristiques de dissolution du polymère et/ou de(s) électrolyte(s).

45

Un autre objet de l'invention consiste en des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable au moins un agent formant après application sur les matières kératiniques un revêtement constitué par un matériau polymérique hybride tel que défini ci-dessus.

Le milieu aqueux cosmétiquement acceptable des compositions de l'invention, est constitué de préférence par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable et compatible avec l'agent de revêtement tel qu'un monoalcool, un polyalcool, un éther de glycol, l'acétone ou un ester, seul ou sous forme de mélange. Il est plus particulièrement constitué d'eau ou d'eau et d'un alcool inférieur en C_1 - C_4 comme l'éthanol ou l'isopropanol.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes appropriées pour une application topique, notamment sous forme de solutions du type lotion ou sérum ; sous forme de gels aqueux ; sous forme d'émulsions obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), de consistance liquide plus ou moins épaissie telles que des laits, des crèmes plus ou moins onctueuses ou sous forme solide telle qu'un stick. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

Les agents de revêtement selon l'invention sont présents dans les compositions conformes à l'invention dans des concentrations en matières sèches allant de préférence de 0,1 à 60% en poids en matières sèches et plus préférentiellement de 0,5 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition. La concentration en agent de revêtement dépendra de l'application cosmétique ou dermatologique envisagée.

De façon connue, toutes les compositions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, tels que des huiles, cires ou autres corps gras usuels, des gélifiants et/ou épaississants classiques ; des émulsionnants ; des agents hydratants ; des émollients ; des filtres solaires ; des actifs hydrophiles ou lipophiles comme des céramides ; des agents anti-radicaux libres ; des tensio-actifs ; des polymères ; des protéines ; des bactéricides ; des séquestrants ; des antipelliculaires ; des antioxydants ; des conservateurs ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; des parfums ; des charges ; des matières colorantes. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Selon une forme particulière de l'invention, les compositions selon l'invention peuvent contenir des actifs cosmétiques ou dermatologiques entrappés physiquement dans la matrice du matériau hybride à savoir liés par des liaisons ioniques et/ou hydrogènes au matériau hybride. Ces actifs pourront être choisis parmi n'importe quel agent soluble ou dispersible dans l'eau et qui se retrouve piégé dans le film ou le revêtement formé au final. Ces actifs peuvent être par exemple des colorants anioniques hydrosolubles dont le contre-ion cationique participe à la réticulation physique du polymère, des pigments organiques ou minéraux, colorés ou non, des cations anti-irritants comme le Strontium, etc...

Les compositions capillaires selon l'invention sont de préférence des produits de coiffage tels que des gels, des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des produits de fixation et de coiffage telles que des laques ou spray. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux. Les compositions capillaires selon l'invention peuvent en outre apporter de la coloration temporaire aux cheveux. En effet, le matériau hybride de revêtement peut piéger dans sa matrice un ou plusieurs colorants, un ou plusieurs pigments organiques ou minéraux par des liaisons ioniques et/ou hydrogènes.

Les compositions de l'invention peuvent être également utilisées comme produit de soin, de traitement ou de protection de la peau en particulier pour le visage, pour les mains ou pour le corps comme par exemple, des produits déodorants sous forme de sticks.

Les compositions peuvent être des produits pour le maquillage et plus particulièrement des fonds de teints, des mascaras ou des eye-liners, des rouges à lèvres ou bien des bases de soin pour les ongles. Les compositions de l'invention peuvent être des produits pour le maquillage non-transfert.

Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement non-thérapeutique cosmétique de la peau, du cuir chevelu, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses, caractérisé par le fait qu'on applique sur le support kératinique une composition telle que définie ci-dessus, selon la technique d'utilisation habituelle de cette composition.

Les exemples qui suivent servent à illustrer la présente invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1 : Gel coiffant

On réalise un gel ayant la composition suivante :

- Gomme de Caroube	2 % en poids
- CaCl_2	2 % en poids
- Eau	qsp 100 % en poids

MODE OPERATOIRE :

On disperse 20 g de poudre de gomme de caroube dans 920 ml d'eau à température ambiante à l'aide d'une défloculeuse du type RAYNERI dans un réacteur de 2 litres. On incorpore lentement la poudre de gomme pendant 5 minutes à 850 tours/minute. On agite le mélange pendant 15 minutes à 850 tours/minute. On chauffe ensuite la dispersion aqueuse à 80°C en maintenant l'agitation. On ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de CaCl_2 obtenue par dissolution de

20g de sel déshydraté dans 60 ml d'eau. On agite le mélange à 80°C pendant 60 mn. On obtient alors un gel transparent.

EXEMPLE 2 COMPARATIF (ne faisant pas partie de l'invention) :

5

On réalise gel ayant la composition suivante :

- | | | |
|--------------------|-----|----------------|
| - Gomme de Caroube | | 2 % en poids |
| - Eau | qsp | 100 % en poids |

10

MODE OPERATOIRE :

On procède dans les mêmes conditions que celles de l'exemple 1 sans l'étape d'addition de la solution de CaCl_2 . On obtient également une solution visqueuse et

15

TESTS SENSORIELS DE COIFFAGE

On applique sur 10 personnes sur une moitié de tête respectivement 1,5 g de gel coiffant de l'exemple 1 et 1,5 g de gel de l'exemple 2 comparatif. Ces trois personnes ont jugées que le gel coiffant de l'exemple 1 présentait par rapport à celui de l'exemple 2 de meilleurs propriétés au niveau de :

20

- la brillance,
- du gonflant
- du maintien des cheveux,
- de la douceur au toucher des cheveux.

25

EXEMPLE 3: Stick aqueux transparent pour l'hygiène ou le soin

30

On réalise un stick ayant la composition suivante :

- | | | |
|--------------------|-----|---------------|
| - Gomme de Caroube | | 20 % en poids |
| - CaCl_2 | | 20 % en poids |
| - Eau | qsp | 60 % en poids |

35

MODE OPERATOIRE :

On opère dans un extrudeur à 6 zones avec un débit de 3 kg/hr.

40

Zone 1 : on introduit à 100°C, la poudre de Caroube ;

Zone 2 : on introduit à 100°C, l'eau ;

45

Zones 3 et 4 : on mélange à 120°C, le caroube et l'eau ;

Zone 5 : on introduit à 120°C, une solution à 30% de CaCl_2 ;

Zone 6 : on extrude à 95°C le stick ;

On obtient un stick transparent avec un toucher agréable et frais.

5 **EXEMPLE 4 COMPARATIF (ne faisant pas partie de l'invention) :**

On réalise un stick aqueux ayant la composition suivante :

- | | | |
|----|---|---------------|
| 10 | - Mélange Gomme de Caroube/Carraghénane
(50/50 en poids) | 33 % en poids |
| | - Eau | 67 % en poids |

MODE OPERATOIRE :

15

On opère également dans un extrudeur à 6 zones avec un débit de 3 kg/hr.

Zone 1 : on introduit à 100°C, le mélange Caroube/Carraghénane ;

20 Zone 2 : on introduit à 100°C , l'eau ;

Zones 3 à 5 : on mélange à 120°C, le mélange Caroube/Carraghénane et l'eau ;

25 Zone 6 : on extrude à 95°C le stick ;

On obtient par rapport au produit de l'exemple 3, un stick moins rigide, moins transparent avec un toucher moins agréable et une sensation de fraîcheur moins marquée.

30

REVENDEICATIONS

1. Utilisation pour le revêtement des matières kératiniques d'un matériau polymérique hybride susceptible d'être obtenu à partir d'une solution aqueuse comportant :
- (a) au moins un polymère hydrosoluble comportant au moins des groupes fonctionnels capables de former des liaisons hydrogènes et
- (b) au moins un sel cosmétiquement acceptable, organique ou minéral, d'ammonium ou de cation métallique monovalent ou multivalent ; et par réticulation physique dudit polymère résultant d'interactions hydrogènes entre lesdits groupes fonctionnels dudit polymère et les molécules d'eau dans la sphère d'hydratation dudit cation, pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques.
2. Utilisation selon la revendication 1 selon laquelle la proportion en sel d'ammonium ou de cation métallique par rapport au poids du polymère est égale à au moins 50% en poids mais ne dépasse pas la valeur correspondant à la limite de saturation dudit sel dans l'eau à la température de mise en oeuvre du mélange polymère/ sel d'ammonium ou de cation métallique.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 où le polymère hydrosoluble comporte, en plus des groupes fonctionnels capables de former des liaisons hydrogènes, des groupes fonctionnels anioniques ou amphotères capables de former soit avec le cation participant à la première réticulation par pontage hydrogène soit avec un autre cation provenant d'un autre sel organique ou minéral, un deuxième réseau de réticulation résultant d'interactions ioniques entre les groupes fonctionnels ioniques et ledit cation.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, où les sels minéraux ou organiques cosmétiquement acceptables sont choisis parmi ceux de métal alcalin ; de métal alcalino-terreux ou de métal choisis parmi Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ce^{4+} , Zr^{2+} , Ti^{2+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , V^{3+} , V^{4+} , V^{5+} ; ou bien ceux d'ammonium (NH_4^+).
5. Utilisation selon la revendication 4, où les sels minéraux sont choisis parmi les halogénures ; les sulfates ; les chlorates ; les phosphates ; les nitrates ; les carbonates ; les bicarbonates ; les nitrites ; les perchlorates ; les periodates et les sulfonates.
6. Utilisation selon la revendication 4, où les sels organiques sont choisis parmi les acétates, gluconates, tartrates, citrates, lactates, formates, thiocyanates, succinates, glycolates, malonates, dichloroacétates, oxalates, malates, adipates, fumarates, itaconates, maléates, butyrates, propionates, glycinates, carbamates, salicylates, thiosalicylates, pyruvates, sulfoxylates, thiosulfates, thiolates, benzoates, les sels amino-acides en particuliers les glutamates et aspartates.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, où le polymère hydrosoluble utilisé pour former le matériau de revêtement est choisi parmi les

polymères comportant au moins des groupes fonctionnels accepteurs/donneurs de liaisons hydrogènes du type OH, COOH, thiol, amino, amide, urée, uréthane, éther, aminoacide, peptide.

- 5 8. Utilisation selon la revendication 7, où le polymère hydrosoluble utilisé pour former le matériau de revêtement est choisi parmi les éthers ou esters de cellulose ou d'amidon naturels ou modifiés, les polysaccharides naturels ou modifiés, les protéines d'origine végétale ou animale, les polymères synthétiques hydrosolubles.
- 10 9. Composition cosmétique ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu aqueux cosmétiquement acceptable au moins un agent formant après application sur les matières kératiniques un revêtement constitué par un matériau polymérique hybride tel que défini selon l'une quelconque des
- 15 revendications 1 à 8.
- 20 10. Composition selon la revendication 9, où l'agent de revêtement est présent dans des concentrations en matières sèches allant de 0,1 à 60% en poids en matières sèches et plus préférentiellement de 0,5 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un actif cosmétique ou dermatologique entrappé physiquement dans la matrice du matériau hybride à savoir lié par des liaisons hydrogènes ou ioniques.
- 30 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un produit capillaire.
- 35 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un produit capillaire pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un produit de soin, de traitement et/ou de protection de la peau.
- 40 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un produit pour le maquillage.
- 45 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un fonds de teint.
17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un mascara ou d'un eye-liner.
18. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un rouge à lèvres.

19. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une base de soin des ongles.
- 5 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'un produit de maquillage non-transfert.
- 10 21. Procédé de traitement non-thérapeutique cosmétique de la peau, du cuir chevelu, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses, caractérisé par le fait qu'on applique sur le support kératinique une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 9 à 20 selon la technique d'utilisation habituelle de cette composition.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 547157
FR 9708606

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 001 (C, 31 janvier 1996 & JP 07 233045 A (KAO CORP.) * abrégé *	1-21
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 034 (C-003), 22 mars 1980 & JP 55 009042 A (MATSUMOTO SEIYAKU KKK) * abrégé *	1-21
A	--- EP 0 413 418 A (IMAGINATIVE RESEARCH ASSOCIATES INC.) * le document en entier *	1-21
A	--- DE 968 469 C (PINKAU) * le document en entier *	1-21
A	--- WO 97 18263 A (RHONE-POULENC CHIMIE) * le document en entier *	1-21
A	--- EP 0 522 624 A (UNILEVER) * le document en entier *	1-21
A	--- EP 0 432 835 A (UNILEVER) * le document en entier *	1-21
A	--- EP 0 139 913 A (DIAMALT AG) * le document en entier *	1-21
A	--- DE 32 22 040 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES) * le document en entier *	1-21
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
7 avril 1998		Fischer, J.P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		