

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 134 980**

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

②1 N° d'enregistrement national : **22 04002**

⑤1 Int Cl⁸ : **A 61 K 8/34 (2022.01)**, A 61 K 8/84, 8/19, 8/88, 8/60, 8/49, 8/73, 8/36, 8/977, 8/976, A 61 Q 1/02, 1/08, 1/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 28.04.22.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 03.11.23 Bulletin 23/44.

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

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

⑦② Inventeur(s) : ILEKTI Philippe et PLOS GREGORY.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL SA.

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ **Composition de soin et/ou de maquillage comprenant un polyphénol, un composé apte à réagir par liaisons hydrogène avec le polyphénol, un monoalcool et un agent antioxydant.**

⑤⑦ Composition de soin et/ou de maquillage comprenant un polyphénol, un composé apte à réagir par liaisons hydrogène avec le polyphénol, un monoalcool et un agent antioxydant

La présente invention se rapporte à une composition comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable :(1) au moins un polyphénol X comprenant au moins deux groupements phénols différents, et2) au moins un composé Y comportant au moins deux groupements fonctionnels Gy, identiques ou différents, aptes à former au moins deux liaisons hydrogène avec lesdits groupements phénols du polyphénol X;(3) au moins un mono-alcool ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;(4) au moins un agent antioxydant.

Elle concerne également un procédé de revêtement des matières kératiniques, en particulier la peau, les fibres kératiniques telles que les cils et/ou les sourcils, comprenant une étape d'application sur lesdites matières kératiniques d'au moins une composition telle que définie précédemment.

FR 3 134 980 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition de soin et/ou de maquillage comprenant un polyphénol, un composé apte à réagir par liaisons hydrogène avec le polyphénol, un monoalcool et un agent antioxydant

- [0001] La présente invention concerne le domaine du soin et/ou du maquillage des matières kératiniques, et vise à proposer des compositions plus particulièrement dédiées au maquillage de la peau, notamment du visage, du contour de l'œil, des cils ou des sourcils.
- [0002] Les compositions dédiées au soin et/ou au maquillage sont couramment employées pour apporter un embellissement et/ou une couleur esthétique aux matières kératiniques telles que la peau comme les zones du visage, les cils, les sourcils et les ongles.
- [0003] Les consommatrices recherchent des produits de soin et/ou de maquillage qui soient stables dans le temps et qui produisent après application sur la matière kératinique un dépôt homogène, des propriétés sensorielles agréables telle que la perception d'un film très fin et présentant une bonne tenue dans le temps de l'effet soin et/ou de maquillage obtenu après application. La présence des polyphénols et en particulier ceux d'origine naturelle est particulièrement recherchée pour leurs propriétés bénéfiques pour les matières kératiniques telle que la peau ou les fibres kératiniques tels que les cils ou les sourcils. Les compositions comprenant des polyphénols ne donnent pas entière satisfaction en termes de stabilité dans la durée car elles ont tendance à jaunir ou s'assombrir dans le temps, probablement à cause d'un phénomène d'oxydation du polyphénol.
- [0004] Il subsiste donc le besoin de trouver de nouvelles compositions de soin et/ou maquillage des matières kératiniques à base de polyphénols qui soient stables dans le temps, produisent après application sur la matière kératinique un dépôt homogène et des propriétés sensorielles agréables telle que la perception d'un film très fin, ainsi qu'une bonne tenue dans le temps de l'effet soin et/ou de maquillage obtenu après application sans les inconvénients de jaunissement ou d'assombrissement évoqués précédemment .
- [0005] De manière inattendue, les inventeurs ont constaté qu'il est possible de d'atteindre ces objectifs en utilisant une composition comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable :
- (1) au moins un polyphénol X comprenant au moins deux groupements phénols différents, et
 - 2) au moins un composé Y comportant au moins deux groupements fonctionnels Gy,

identiques ou différents, aptes à former au moins deux liaisons hydrogène avec lesdits groupements phénols du polyphénol X ; et

(3) au moins un mono-alcool ayant de 2 à 8 atomes de carbone ; et

(4) au moins un agent antioxydant.

[0006] Les inventeurs ont en effet découvert que les compositions de l'invention étaient non seulement stables dans le temps sans observer de phénomène de jaunissement ou d'assombrissement mais qu'elles produisaient aussi après application sur la matière kératinique un dépôt homogène grâce à la formation d'un agent de revêtement résultant de l'interaction par liaisons hydrogènes, à température ambiante et pression atmosphérique, entre le polyphénol X et le composé Y . Cet agent de revêtement permettait une excellente tenue des effets cosmétiques attendus sur les matières kératiniques pouvant aller de la journée impliquant un démaquillage en fin de journée, à une tenue sur plusieurs jours qui soit résistante à la friction mécanique, à l'eau, au sébum, à l'huile, aux produits de nettoyage tels que les gels douches, les shampooings, les bi-phasiques et certaines eaux micellaires

[0007] Cette découverte est à la base de l'invention.

Objets de l'invention

[0008] Ainsi, un premier objet de la présente invention est une composition comprenant, de préférence dans un milieu physiologiquement acceptable :

1) au moins un polyphénol X comprenant au moins deux groupements phénols différents, et

2) au moins un composé Y comportant au moins deux groupements fonctionnels Gy, identiques ou différents, aptes à former au moins deux liaisons hydrogène avec lesdits groupements phénols du polyphénol X ; et

(3) au moins un mono-alcool ayant de 2 à 8 atomes de carbone ; et

(4) au moins un agent antioxydant.

[0009] Un deuxième objet de la présente invention est un procédé de revêtement des matières kératiniques comprenant une étape d'application sur lesdites matières kératiniques d'au moins une composition au moins une composition telle que définie précédemment.

Définitions

[0010] Dans le cadre de la présente invention, on entend notamment par « matière kératinique », la peau telle que le visage, le corps, les mains, les joues, les paupières, le contour des yeux, les fibres kératiniques telles que les cils, les sourcils, les poils comme ceux de la barbe, les ongles. Ce terme de « matières kératiniques », au sens de la présente invention s'étend également aux faux-cils et faux sourcils synthétiques.

[0011] Par "physiologiquement acceptable", on entend compatible avec la peau et/ou ses

phanères, qui présente une couleur, une odeur et un toucher agréables et qui ne génère pas d'inconforts inacceptables (picotements, tiraillements), susceptibles de détourner la consommatrice d'utiliser cette composition.

[0012] **On entend au sens de l'invention par « liaison hydrogène », une interaction impliquant un atome d'hydrogène d'un des deux réactifs et un hétéroatome électronégatif de l'autre réactif comme l'oxygène, l'azote, le soufre et le fluor. Dans le cadre de l'invention, les liaisons hydrogènes se font entre les fonctions hydroxyles (OH) des groupements phénols réactifs du polyphénol X et les groupes fonctionnels Gy réactifs contenant ces hétéroatomes électronégatifs et aptes à former des liaisons hydrogènes avec lesdits groupements phénols du polyphénol X.**

[0013] Par « température ambiante », on entend 25°C.

[0014] Par « pression atmosphérique », on entend 760 mm de Hg soit 101 325 Pascals.

Polyphénol

[0015] Les polyphénols X utilisables selon la présente invention comportent dans leur structure au moins deux groupements phénols différents.

[0016] Par « polyphénol », on entend tout composé présentant dans sa structure chimique au moins deux, de préférence au moins trois groupements phénols.

[0017] Par « polyphénol », on entend tout composé présentant dans sa structure chimique au moins deux composés benzéniques, sous forme libre ou condensée, chaque composé benzénique comprenant au moins un groupe hydroxyle (OH), de préférence au moins 2 groupes hydroxyles, voire 3 groupes hydroxyles.

[0018] Les polyphénols utilisables selon l'invention peuvent être synthétiques ou naturels. Ils peuvent être à l'état isolé ou contenus dans un mélange notamment contenus dans un extrait végétal. Les polyphénols sont des phénols comprenant au moins deux groupes phénoliques différemment substitués sur le cycle aromatique.

[0019] Les deux classes de polyphénols sont les flavonoïdes et les non-flavonoïdes.

[0020] Comme exemples de flavonoïdes, on peut citer les chalcones telles que la phlorétine, la phloridzine, l'aspalathine ou la néohespéridine; les flavanols tels que la catéchine, la fisétine, le kaempférol, la myricétine, la quercétine, la rutine, les procyanidines, les proanthocyanidines, les pyroanthocyanidines, les théaflavines ou les théarubigines (ou théarubrines) ; les dihydroflavonols telle que l'astilbine, la dihydroquercétine (taxifoline), ou la silibinine; les flavanones telles que l'hespéridine, la néohespéridine, l'hespéretine, la naringénine, la naringine ; les anthocyanines telle que la cyanidine, la delphinidine, la malvidine, la péonidine ou la pétunidine ; les tannins catéchiqes tels que l'acide tannique ; les isoflavonoïdes tels que la daidzéine, ou la génistéine; les néoflavanoïdes ; les lignanes tels que le pyrorésorcinol ; et leurs mélanges.

[0021] Parmi les polyphénols naturels utilisables selon l'invention, on peut citer également

les lignines.

- [0022] Comme exemples de non-flavonoïdes, on peut citer les curcuminoïdes tels que la curcumine ou la tétrahydrocurcumine ; les stilbénoloïdes tels que l'astringine, le resvératrol ou la rhaponticine ; les aurones telles que l'auréusidine ; et leurs mélanges.
- [0023] Comme polyphénols utilisables selon l'invention, on peut citer également l'acide chlorogénique, le verbascoside ; les coumarines substituées par des phénols
- [0024] Selon un mode particulier de l'invention, le polyphénol sera choisi parmi les tannins catéchiques tels que les gallotannins choisis parmi l'acide tannique ; les ellagitannins tels que l'épigallocatechine, l'épigallocatechine gallate, la castalagine, la vescalagine, la vescaline, la castaline, la casuarictine, les castanopsinines, les excoecarianines, la grandinine, la gradinine, les roburines, la ptérocarinine, l'acutissimine, les tellimagrandines, la sanguine, la potentilline, la pedunculagine, la geraniine, l'acide chébulagique, l'acide répandisinique, l'ascorgéranine, la stachyurine, la casuarinine, la casuariine, la puniacortéine, la coriariine, la cameliatannine, l'isodeshydrodigalloyle, deshydrodigalloyle, l'hellinoyle, la punicalagine, les rhoipteleannines..
- [0025] Selon un mode particulier de l'invention, le polyphénol est l'épigallocatechine, en particulier un extrait de thé vert de nom INCI GREEN TEA EXTRACT, notamment comprenant au moins 45% d'épigallocatechine par rapport au poids total dudit extrait comme le produit commercial vendu sous le nom DERMOFEEL PHENON 90 M-C® vendu par la société Evonik Nutrition & Care ou le produit commercial vendu sous le nom TEA POLYPHENOLS GREEN TEA EXTRACT® par la société Tayo Green Power.
- [0026] Selon un mode particulier de l'invention, le polyphénol est un procyanidine ou un mélange de procyanidines, en particulier un extrait d'écorce de pin maritime de nom INCI PINUS PINASTER BARK/BUD EXTRACT, notamment comprenant au moins 65% en poids de procyanidines par rapport au poids total dudit extrait comme le produit commercial vendu sous le nom PYCNOGENOL® vendu par la société BIOLANDES AROMES.
- [0027] On utilisera plus particulièrement comme polyphénol, l'acide tannique.
- [0028] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les polyphénol(s) de l'invention est (sont) présent(s) dans une quantité supérieure ou égale à 0,8% en poids, de préférence supérieure ou égale à 1,0% en poids, et plus particulièrement supérieure ou égale à 2,0% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0029] Selon un mode de réalisation particulier, le ou les polyphénol(s) de l'invention (est) sont présent(s) dans une quantité allant de 1,0 to 30,0% en poids, et plus particulièrement allant de 2,0 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

Composé Y

- [0030] Les composés Y utilisables selon l'invention comprennent dans leur structure

chimique au moins deux groupes fonctionnels Gy, identiques ou différents, aptes à former au moins deux liaisons hydrogène avec les groupements phénols du polyphénol X comprenant au moins deux phénols différents.

- [0031] Les composés Y utilisables selon l'invention comprennent au moins deux groupements fonctionnels, identiques ou différents, choisis parmi hydroxyle (OH), anhydride d'acide (R-CO-O-CO-R), éther (R₁-O-R₂), amino (NHR₁R₂R₃), amide (ROCNR'R''), carbamate, uréthane (R-HN-(C=O) O-R'), carbamide, urée (CO(NH₂)₂), thiol (RSH), glycéryl, acrylate, acrylamide, vinylpyrrolidone, alcool vinylique, vinylamine, vinylformamide, et leurs mélanges.
- [0032] Dans un mode de réalisation préféré la masse molaire du composé Y est supérieure à 200 g/mol, voire supérieure à 350 g/mol.
- [0033] Selon un mode particulier, le ou les composés Y, dans le milieu de la composition les contenant, ne comportent pas de groupe anionique dans leur structure chimique.
- [0034] Comme exemples de composés Y aptes à réagir avec les polyphénols X tels que ceux indiqués précédemment, on peut citer
- [0035] (1) Les alkyl éthers glycérolés comme le Glycerol Lauryl Ether.
- [0036] (2) Les polysaccharides modifiés ou non, de préférence non-ioniques. Les polysaccharides convenant à l'invention peuvent être des homopolysaccharides à l'image des fructanes, glucanes, galactanes et mannanes ou des hétéropolysaccharides à l'image de l'hémicellulose. Ils peuvent être amylicés comme des amidons natifs ou modifiés. Les polysaccharides non amylicés peuvent être choisis parmi les polysaccharides élaborés par des microorganismes ; les polysaccharides isolés des algues, les polysaccharides des végétaux supérieurs, tels que les polysaccharides homogènes, en particulier les celluloses et ses dérivés ou les fructoses, les polysaccharides hétérogènes tels que les galactomannanes, les glucomannanes, les pectines, et leurs dérivés ; et leurs mélanges. En particulier, les polysaccharides peuvent être choisis parmi les fructanes, les glucanes, l'amylose, l'amylopectine, le glycogène, les pullulanes modifiés ou non, les dextrans, les celluloses et leurs dérivés, en particulier les méthyl celluloses, hydroxy-alkylcelluloses, les éthylhydroxyéthylcelluloses, les cetyl hydroxyethylcelluloses, les mannanes, les xylanes, les arabanes, les galactanes, les galacturonanes, la chitine, les chitosanes, les glucuronoxylanes, les arabinoxylanes, les xyloglucanes, les glucomannanes, les arabinogalactanes, les agars, les gommes Karaya (acide environ 40%), les gommes de caroube, les gommes de guar et leurs dérivés non ioniques, en particulier l'hydroxypropyl guar, les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne, en particulier les gommes de scléroglycane. Ils sont plus particulièrement choisis parmi les celluloses comme les cetyl hydroxyethylcelluloses; les gommes de guar notamment modifiées tels que les hydroxypropyl guar, l'agarose ; les pullulanes, les inulines, les amidons.

- [0037] Selon un mode particulier, les polysaccharides non-ioniques conformes à l'invention seront différents des sucres issus des fruits ou des légumes notamment des sucres simples comme le glucose, le saccharose, le fructose et le sorbitol.
- [0038] (3) Les tensio-actifs non-ioniques alkyl ethers polyglycérolisés, en particulier choisis parmi le Polyglyceryl-2-Oleyl Ether, le Polyglyceryl-4-Oleyl Ether.
- [0039] (4) Les esters de glycérol ou de polyglycérol et d'acide gras, éventuellement polyhydroxylés, en particulier choisis parmi le Polyglyceryl-3 Polyricinoleate, le Polyglyceryl-2 Diisostéarate, le Polyglycéryl-4 Diisostéarate, le Polyglyceryl-4 Caprate, le Polyglycéryl-2 Stearate, le Polyglyceryl-3 Dicitrate/Stearate, le Polyglyceryl-10 Dioleate, le Polyglyceryl-3 Diisostearate, le Polyglyceryl-2 Triisostearate, le Polyglyceryl-10 Laurate, le Glyceryl Stearate Citrate, le Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate.
- [0040] (5) Les cires polyoxyéthylénées ou polyglycérolisées, notamment choisies parmi les cires esters polyoxyéthylénées comme la cire de jojoba polyoxyéthylénée (120 OE) (nom INCI : Jojoba Wax PEG-120 Esters), la PEG-8 Beeswax, la PEG-60 Lanoline, la PEG-75 Lanoline, le PPG-12-PEG-50 Lanoline, le Polyglyceryl-3 Beeswax.
- [0041] (5) Les polyéthylènes glycols de type $H(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ en particulier choisis parmi le PEG-6, le PEG-8, le PEG-14M, le PEG-20, le PEG-45M, le PEG-90, le PEG-90M, le PEG-150, le PEG-180, le PEG-220.
- [0042] (6) Les Poloxamers de type $HO-(CH_2-CH_2-O)_n-(CHCH_3-CH_2-O)O-(CH_2-CH_2-O)_p-H$, en particulier choisis parmi le Poloxamer 124, le Poloxamer 184, le Poloxamer 338, le Poloxamer 124, le Poloxamer 184, le Poloxamer 184, le Poloxamer 338.
- [0043] (7) Les polypropylène glycols alkyl ethers de type : $C_nH_{2n+1}-(O-C(CH_3)H-CH_2)_o-(O-CH_2-CH_2)_p-OH$ en particulier choisis parmi le PPG-26-Buteth-26, le PPG-5-Ceteth-20, le PPG-6-Decyltetradeceth-30.
- [0044] (8) Les composés de type : $H(O-C(C_nH_{2n+1})-CH_2)_o-(CH_2-CH_2-O)_p-(CH_2-C(C_qH_{2q+1})H-O)_rH$ en particulier le PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer.
- [0045] (9) Les composés de type: $C_nH_{2n+1}-(O-CH_2-CH_2)_o-O-CH_2-C(C_pH_{2p+1})HOH$ en particulier le Cetareth-60 Myristyl Glycol.
- [0046] (10) Les glycélines polyoxyéthylénées, en particulier la glycéline oxyéthylénée 26 OE (Glycereth-26).
- [0047] (11) Les alkylpolyethyleneglycols de type $C_nH_{2n+1}-(O-CH_2-CH_2)_o-OH$, en particulier choisis parmi le Ceteth-2, le Ceteth-10, le Ceteth-20, le Ceteth-25, l'Isoceteth-20, le Laureth-2, le Laureth-3, le Laureth-4, le Laureth-12, le Laureth-23, l'Oleth-2, l'Oleth-5, l'Oleth-10, l'Oleth-20, l'Oleth-25, le Deceth-3, le Deceth-5, le Beheneth-10,

le Steareth-2, le Steareth-10, le Steareth-20, le Steareth-21, le Steareth-100, le Cetareth-12, le Cetareth-15, le Cetareth-20, le Cetareth-25, le Cetareth-30, le Cetareth-33, le Coceth-7, le Trideceth-12.

- [0048] (12) Les alkylphosphates polyoxyéthylénés et les alkylphosphates polyoxypropylénés, en particulier choisis parmi le Trilaureth-4 Phosphate, le Ceteth-10 Phosphate, l'Oleth-10 Phosphate, PPG-5-Ceteth-10 Phosphate.
- [0049] (13) Les alkylamines polyoxyéthylénées de type $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-(\text{CH}=\text{CH})_o-(\text{CH})_p-\text{N}((\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_q)((\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_r)\text{H}$, en particulier : le PEG-2-Oleamine.
- [0050] (14) Les composés amides polyoxyéthylénés de type :
- [0051] $\text{R}-\text{CO}-\text{N}((\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{SO}_3\text{M}^+) \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}((\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{SO}_3\text{M}^+)-\text{CO}-\text{R}$ ou du type $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_o-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_p\text{H}$, en particulier choisis parmi le Disodium Ethylene Dicocamide PEG-15 Disulfate, le Trideceth-2-Carboxamide MEA.
- [0052] (15) Les esters de polyéthylène glycol et d'acide gras de type $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{CH}=\text{CH}_2)_o-\text{C}_p\text{H}_{2p}-\text{CO}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{CH}=\text{CH})_o-\text{C}_p\text{H}_{2p}-\text{CO}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{CO}-\text{CrH}_{2r+1}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{CH}=\text{CH})_o-\text{CO}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{O}-\text{CH}(\text{alkyl})-(\text{CH}_2)_p-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_q-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_r\text{H}_{2r+1}$ en particulier choisis parmi le PEG-6 Isostearate, le PEG-6 Stearate, le PEG-8 Stearate, le PEG-8 Isostearate, le PEG-20 Stearate, le PEG-30 Stearate, le PEG-32 Stearate, le PEG-40 Stearate, le PEG-75 Stearate, le PEG-100 Stearate, le PEG-8 Distearate, le PEG-150 Distearate, le Mereth-3 Myristate, le PEG-4 Olivatate, le Propyleneglycol Ceteth-3 Acetate, le PEG-30 Dipolyhydroxystearate.
- [0053] (16) Les acides carboxyliques polyoxyéthylénés de type $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_o-\text{COOH}$, en particulier choisis parmi le PEG-7 Capric Acid, PEG-6 Caprylic Acid, le PEG-7 Caprylic Acid, le Laureth-5 Carboxylic Acid, le Laureth-11 Carboxylic Acid, le Laureth-12 Carboxylic Acid.
- [0054] (17) Les alkylglycérides polyoxyéthylénés, en particulier choisis parmi le PEG-6 Caprylic/Capric Glycerides, le PEG-60 Almond Glycerides, le PEG-10 Olive Glycerides, le PEG-45 Palm Kernel Glycerides,
- [0055] (18) Les alkylglucoses polyoxyéthylénés, en particulier choisis parmi le Methyl-Gluceth-10, le Méthyl-Gluceth-20.
- [0056] (19) Les esters de sucre polyoxyéthylénés comme le PEG-120 Methyl Glucose Dioleate, le PEG-20 Methyl Glucose Sesquisteate.
- [0057] (20) Les alkyl glycol éthers polyoxyalkylénés comme le PPG-1-PEG-9 Lauryl Glycol Ether.
- [0058] (21) Les esters et les éthers de pentaérythritol polyoxyéthylénés ou polyglycérólés,

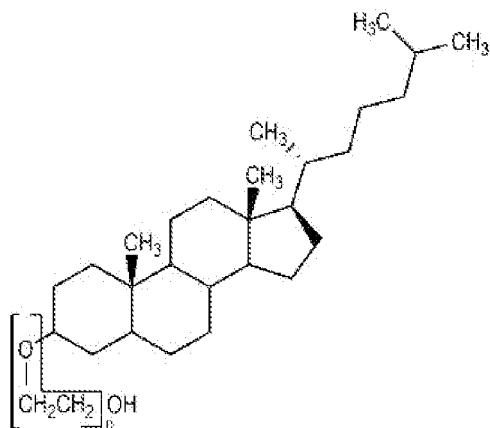
en particulier choisis parmi le PEG-150 Pentaerythrityl Tetrastearate.

[0059] (22) Les polysorbates, en particulier choisis parmi le Polysorbate-20, le Polysorbate-21, le Polysorbate-60, le Polysorbate-61, le Polysorbate-80, le Polysorbate-85.

[0060] (23) Les polyamines polyoxyéthylénées, en particulier le PEG-15 Cocopolyamine.

[0061] (24) Les dihydrocholesteryl esters polyoxyéthylénés.de structure :

[Chem 1]



en particulier le Dihydrocholeth-30.

[0062] (25) Les esters éventuellement hydrogénés de glycérol et d'acide gras polyoxyéthylénés choisis parmi le PEG-7 Glyceryl Cocoate, le PEG-30 Glyceryl Cocoate, le PEG-200 Glyceryl Stearate, le PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmitate.

[0063] (26) Les huiles de ricin hydrogénées polyoxyéthylénées comme le PEG-40 Hydrogenated Castor Oil, le PEG-60 Hydrogenated Castor Oil,

(27) les polyéthylèneglycol éthers d'ester d'acide gras et de propylène glycol comme le PEG-55 Propylene Glycol Oleate.

[0064] (26) Les beurres polyoxyéthylénés, en particulier le beurre de karité polyoxyéthyléné.

[0065] (27) Les silicones polyoxyalkylénées ou polyglycérolées, en particulier choisies parmi le PEG/PPG-17/18 Dimethicone, le PEG/PPG-18/18 Dimethicone, le Trideceth-9 PG-Amodimethicone, le PEG/PPG-22/24 Dimethicone.

[0066] (28) Les silanes polyoxyalkylénés ou polyglycérolés, en particulier choisis parmi le Bis-PEG-18 Methyl Ether Dimethyl Silane, le Bis-PEG-18 Methyl éther Dimethyl Silane.

[0067] (29) Les copolymères acrylates polyoxyéthylénés ou polyglycérolés, en particulier le copolymère de nom INCI : Acrylate/Palmeth-25 Acrylate Copolymer

[0068] (30) Les protéines, en particulier les protéines d'origine végétale, modifiées ou non, hydrolysées ou non telles que les protéines de soie, les kératines, les protéines de soja, les protéines de blé, les protéines de maïs, les protéines de lupin, les protéines de noisette, les protéines de conchyoline, les protéines d'avoine, les protéines de riz, les

protéines d'amande douce.

- [0069] (31) Les alcanediols polyoxyalkylénés comme le PEG-8 Caprylyl Glycol.
- [0070] (32) les amides et les stérols de colza (Rapeseed) polyoxyéthylénés, en particulier choisis parmi le PEG-4 Rapeseed Amide, le PEG-5 Rapeseed Sterol.
- [0071] (33) les lanolines polyoxyéthylénées comme le Laneth-15.
- [0072] (34) Les esters de sorbitol et d'acide gras polyoxyéthylénés comme PEG-40 Sorbitan Peroleate.
- [0073] (35) Les esters glycérolés polyoxyéthylénés comme le Glycereth-25 PCA Isostearate.
- [0074] (36) Les alcools polyvinyliques comme ceux de nom INCI suivants : ALLYL STEARATE/VINYL ALCOHOL COPOLYMER, ETHYLENE/ VINYL ALCOHOL COPOLYMER, POLYVINYL ALCOHOL, VINYL ALCOHOL /CROTONATES COPOLYMER, VINYL ALCOHOL /CROTONATES/VINYL NEODECANOATE COPOLYMER.
- [0075] (37) Les copolymères de vinyl pyrrolidone comme ceux de nom INCI suivants : POLYVINYL PYRROLIDONE / VINYL ALCOHOL, VINYL PYRROLIDONE/ EICOSENE COPOLYMER, VINYL PYRROLIDONE/HEXADECENE COPOLYMER, VINYL PYRROLIDONE / DIMETHYLAMINOPROPYLACRYLAMIDE ACRYLATES COPOLYMER, HYDROLYZED WHEAT PROTEIN/ VINYL PYRROLIDONE CROSSPOLYMER, VINYL PYRROLIDONE /METHACRYLAMIDE/VINYL IMIDAZOLE COPOLYMER, AMMONIUM ACRYLOYLDIMETHYL TAURATE/ VINYL PYRROLIDONE COPOLYMER, VINYL PYRROLIDONE/ACRYLATES/LAURYL METHACRYLATE COPOLYMER, SODIUM ACRYLOYLDIMETHYLTAURATE/ VINYL PYRROLIDONE CROSSPOLYMER, VINYL CAPROLACTAM/ VP/DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE COPOLYMER, VINYL PYRROLIDONE/DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE COPOLYMER, VINYL PYRROLIDONE/POLYCARBAMYL POLYGLYCOL ESTER.
- [0076] (38) Les polymères et les copolymères de caprolactame tels que les polyvinylcaprolactames, les polymères de nom INCI : VINYL CAPROLACTAM/ VINYL PYRROLIDONE /DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE COPOLYMER.
- [0077] (39) leurs mélanges.
- [0078] Selon un mode préférentiel, le ou les composés Y seront choisis parmi les composés non ioniques.
- [0079] Selon un mode préférentiel, le ou les composés Y seront choisis parmi les pullulanes ; les celluloses comme le Cetyl Hydroxyethyl cellulose ; les gommes de guar modifiées, en particulier l'hydroxypropyl guar ; les esters de polyglycérol et d'acide gras, en particulier le Polyglyceryl-10 Caprate, le Polyglyceryl-10 Laurate ; les polyéthylènes glycols comme le PEG-180 ; le PEG-40 Hydrogenated Castor Oil ; les poly-

sorbates, en particulier le Polysorbate 80 ; les cires esters polyoxyalkylénées comme la cire de jojoba polyoxyéthylénée (120 OE) ; et leurs mélanges.

[0080] Selon un mode préférentiel de l'invention, le rapport molaire des groupes hydroxyles (OH) réactifs du ou des polyphénol(s) X sur les groupes fonctionnels Gy réactifs du ou des composés Y avec lesdits groupes hydroxyles, varie préférentiellement de 1/3 à 20, plus préférentiellement de 1/2 à 15, et plus particulièrement de 3/4 à 3.

Mono-alcool

[0081] La composition selon l'invention comprend au moins au moins un mono-alcool comportant de 2 à 8 atomes de carbone, notamment de 2 à 6 atomes de carbone, et en particulier de 2 à 4 atomes de carbone tels que l'éthanol, l'isopropanol, le propanol ou le butanol, et leurs mélanges, et plus particulièrement l'éthanol.

[0082] Le ou les mono-alcools comportant de 2 à 8 atomes de carbone est (sont) alors, de préférence, présent(s) à des teneurs allant de 40% à 90% en poids, plus préférentiellement, allant de 40 à 80 % en poids, et plus particulièrement allant de 45 à 65% en poids par rapport au poids totale de la composition.

Agent antioxydant

[0083] La composition selon l'invention comprend également au moins un agent antioxydant.

[0084] Par « agent antioxydant », on entend au sens de la présente invention un composé qui ralentit ou empêche l'oxydation d'autres composés.

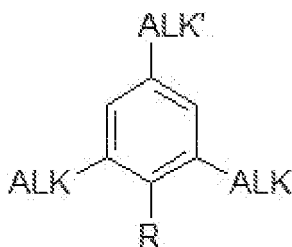
[0085] Les agents antioxydants, selon l'invention, peuvent être choisis parmi tous les composés connus pour leur activité antioxydante.

[0086] En particulier, les agents antioxydants peuvent être choisis parmi le sulfite de sodium ; le métabisulfite de sodium ; le tocophérol et ses esters, en particulier l'acétate de tocophérol ; l'acide ascorbique et ses dérivés, en particulier le palmitate d'ascorbyle, l'ascorbyl magnésium phosphate et l'ascorbyl glucoside, l'acide erythorbique, la mélatonine ; les pidolates ; le glutathion ; le tris(tetraméthylhydroxypiperidinol) citrate; et leurs mélanges.

[0087] Selon un mode particulier, les agents antioxydants peuvent être choisis parmi 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT), le tertibutyl-4-hydroxyanisole (BHA), le N,N'-bis(3,4,5-triméthoxybenzyl) éthylènediamine et ses sels; l'idébénone ; et leurs mélanges.

[0088] Selon un mode particulier l'agent antioxydant est choisi parmi ceux de formule (I) ou (II) suivantes :

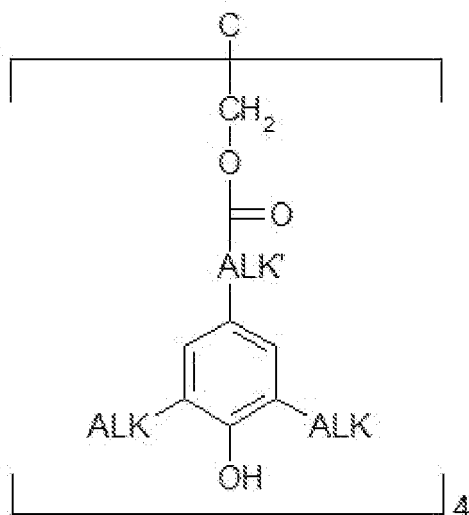
[0089] [Chem.1]



(I)

[0090] ou

[0091] [Chem.2]



(II)

[0092] dans laquelle :

- ALK' représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée en C₁-C₄, notamment en C₁-C₂ ; en particulier méthyle ou éthyle ;
- ALK, identique ou différent, représente une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, en C₁-C₈ ; et
- R est un groupement OH, SH ou NH₂.

[0093] De préférence, ALK représente une chaîne hydrocarbonée, identique ou différente, en C₃-C₄, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique ; en particulier ALK représente une chaîne hydrocarbonée en C₃-C₄, saturée, linéaire ou ramifiée, acyclique ; en particulier tertio-butyle.

[0094] De préférence, R est un groupement OH.

[0095] Préférentiellement, au moins un agent antioxydant répond à la formule (II) et encore mieux au moins un agent antioxydant est le pentaerythrityl tetra-di-t-butyl hydroxyhy-

drocinnamate.

- [0096] A titre d'exemples de composés de formule (I), on peut citer le 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (nom INCI : BHT). Comme produit commercial, on peut citer le produit vendu sous la dénomination commerciale AGIDOL 1 CRYSTAL® par la société STERLITAMAK PETROCHEMICAL PLANT, IONOL CP® par la société OXIRIS CHEMICALS, NIPANOX BHT par la société CLARIANT, ou encore PUROLAN BHT® par LANXESS.
- [0097] Selon un mode préférentiel de l'invention, l'agent antioxydant est choisi parmi l'acide ascorbique, le métabisulfite de sodium, l'acide erythorbique, et leurs mélanges.
- [0098] La composition selon l'invention comprend de préférence, le ou les agents anti-oxydants en une quantité totale allant de 0,1 à 10% en poids, en particulier allant de 0,2 à 8% en poids, mieux allant de 0,3 à 5% en poids et préférentiellement allant de 0,3 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Phase aqueuse

- [0099] Selon un mode particulier, la composition de l'invention peut comprendre en plus de l'eau.
- [0100] La composition de l'invention peut notamment contenir une eau déminéralisée, ou encore une eau florale telle que l'eau de bleuet et/ou une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS ou l'eau de LA ROCHE POSAY et/ou une eau thermale.
- [0101] Le pH de la composition est de préférence inférieur à 6, plus préférentiellement compris entre 2 et 6 et plus particulièrement compris entre 2 et 5.
- [0102] La quantité d'eau est de préférence, inférieure ou égale à 30% en poids, et plus préférentiellement varie de 5 à 30% en poids, et plus particulièrement de 8 à 25% par rapport au poids total de la composition.
- [0103] La composition peut contenir en plus des solvants et des ingrédients solubles ou miscibles dans l'eau (miscibilité dans l'eau supérieure à 50 % en poids à 25 °C comme les polyols ayant de 3 à 8 atomes de carbone tels que le propylène glycol, le 1,3-butylène glycol, le caprylyl glycol, le pentylène glycol, la glycérine, le dipropylène glycol ; les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄.

Phase huileuse

- [0104] Selon un mode particulier, la composition de l'invention peut comprendre en plus une phase huileuse;
- [0105] On entend par « phase huileuse », une phase liquide à température ambiante (25°C) et à pression atmosphérique comprenant les huiles, les cires, les corps pâteux ainsi qu'éventuellement tous les solvants organiques et ingrédients qui sont solubles ou miscibles dans ladite phase.
- [0106] L'huile ou les huiles peuvent être choisies parmi les huiles minérales, animales,

végétales, synthétiques, en particulier choisies parmi les huiles hydrocarbonées et/ou siliconées et/ou fluorées, volatiles ou non volatiles, et leurs mélanges.

- [0107] Par « huile », on entend un corps gras liquide à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique (760mm de Hg soit 105 Pa). L'huile peut être volatile ou non volatile.
- [0108] Au sens de la présente invention, on entend par « huile siliconée », une huile comprenant au moins un groupe Si-O, et plus particulièrement un organopolysiloxane.
- [0109] On entend par « huile fluorée », une huile comprenant au moins un atome de fluor.
- [0110] On entend par « huile hydrocarbonée », une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et éventuellement une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique.
- [0111] Par « huile volatile », on entend, au sens de l'invention, toute huile susceptible de s'évaporer au contact de la peau en moins d'une heure, à température ambiante et pression atmosphérique. L'huile volatile est un composé cosmétique volatil, liquide à température ambiante, ayant notamment une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, notamment ayant une pression de vapeur allant de 2,66 Pa à 40000 Pa, en particulier allant de 2,66 Pa à 13000 Pa, et plus particulièrement allant de 2,66 Pa à 1300 Pa.
- [0112] Par « huile non volatile », on entend une huile restant sur la peau ou la fibre kératinique à température ambiante et pression atmosphérique au moins plusieurs heures et ayant notamment une pression de vapeur inférieure à 2,66 Pa, de préférence inférieure à 0,13 Pa. A titre d'exemple, la pression de vapeur peut être mesurée selon la méthode statique ou par la méthode d'effusion par thermogravimétrie isothermique, selon la pression de vapeur (norme OCDE 104).

Huiles hydrocarbonées volatiles

- [0113] A titre d'exemple d'huile hydrocarbonée volatile utilisable dans l'invention, on peut citer :
- les huiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbones, et notamment les isoalcanes en C₈-C₁₆ d'origine pétrolière (appelées aussi isoparaffines) comme l'isododécane (encore appelé 2,2,4,4,6-pentaméthylheptane), l'isododécane, l'isohexadécane, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars® ou de Permetyls®, les esters ramifiés en C₈-C₁₆, le néopentanoate d'iso-hexyle, et leurs mélanges. D'autres huiles hydrocarbonées volatiles comme les distillats de pétrole, notamment ceux vendus sous la dénomination Shell Solt par la société SHELL, peuvent aussi être utilisées ; les alcanes linéaires volatils comme ceux décrits dans la demande de brevet de la société Cognis DE10 2008 012 457 et comme celui vendu sous la dénomination commerciale CETIOL ULTIMATE® par la société BASF. On peut citer également le mélange dodécane/tétradécane dans le rapport

pondéral 85/15 commercialisé par la société BIOSYNTHIS sous la référence VEGELIGHT 1214® ainsi que le mélange d'alcane linéaires volatils en C9-C12-de nom INCI : C9-12 ALKANE tel que le produit commercialisé par la société BIOSYNTHIS sous la référence VEGELIGHT SILK®.

Huiles hydrocarbonées non volatiles

[0114] A titre d'exemple d'huile hydrocarbonée non volatile utilisable dans l'invention, on peut citer :

- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, les polybutènes, les polyisobutènes, hydrogénés ou non tels que le Parleam, le squalane ;

- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone comme le dicaprylyl ether ;

- les triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol, en particulier dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variant de C₄ à C₃₆, et notamment de C₁₈ à C₃₆, ces huiles pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles peuvent notamment être des triglycérides heptanoïques ou octanoïques, les huiles de germe de blé, de tournesol, de pépins de raisin, de sésame (820,6 g/mol), de maïs, d'abricot, de ricin, de karité, d'avocat, d'olive, de soja, d'amande douce, de palme, de colza, de coton, de noisette, de macadamia, de jojoba, de luzerne, de pavot, de potimarron, de courge, de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; l'huile de karité ; ou encore des triglycérides d'acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stéarineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810®, 812® et 818® par la société Dynamit Nobel

- les esters hydrocarbonés aliphatiques linéaires de formule RCOOR' dans laquelle RCOO représente un reste d'acide carboxylique comportant de 2 à 40 atomes de carbone, et R' représente une chaîne hydrocarbonée contenant de 1 à 40 atomes de carbone, tel que l'octanoate de céstéaryle, les esters de l'alcool isopropylique tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'éthyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le stéarate ou l'isostéarate d'isopropyle, l'isostéarate d'isostéaryle, le stéarate d'octyle, l'adipate de diisopropyle, les heptanoates, et notamment l'heptanoate d'isostéaryle, octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools comme le dioctanoate de propylène glycol, l'octanoate de cétyle, l'octanoate de tridécyle, le 4-diheptanoate et le palmitate d'éthyle 2-hexyle, le benzoate d'alkyle, le laurate d'hexyle, les esters de l'acide néopentanoïque comme le néopentanoate d'isodécyle, le néopentanoate d'isotridécyle, le néopentanoate d'isostéaryle, le néopentanoate d'octyl-2-docécyle, les esters de l'acide isononanoïque comme l'isononanoate d'isononyle, l'isononanoate d'isotridécyle, l'isononanoate d'octyle,

l'érucate d'oléyle; l'isopropyl sarcosinate de lauroyle, le sébaçate de diisopropyle , isocétyl stéarate, isodécyl néopentanoate, l'isostéaryl béhénate ;

- les polyesters obtenus par condensation de dimère et/ou trimère d'acide gras insaturé et de diol tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR 0 853 634, tels qu'en particulier de l'acide dilinoléique et du 1,4-butanediol. On peut notamment citer à ce titre le polymère commercialisé par Biosynthis sous la dénomination Viscoplast 14436H® (nom INCI : Dilinoleic Acid/Butane diol Copolymer), ou encore les copolymères de polyols et de dimères diacides, et leurs esters, tels que le Hailuscent ISDA®,
- les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate commercialisé sous la dénomination Cetiol CC®, par Cognis ;
- les esters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 70 comme le tétrapélarionate de pentaérythryle,
- les esters aromatiques tels que le tridécyl trimellitate, le benzoate d'alcools en C₁₂-C₁₅, le 2-phenyl ethyl ester de l'acide benzoïque, le butyl octyl salicylate,
- les esters et polyesters de dimère diol et d'acide mono-ou dicarboxylique, tels que les esters de dimère diol et d'acide gras et les esters de dimère diols et de dimère diacide carboxylique, tels que les Lusplan DD-DA5® et Lusplan DD-DA7® commercialisés par la société NIPPON FINE CHEMICAL et décrits dans la demande US 2004-175338, dont le contenu est incorporé dans la présente demande par référence ;
- les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyl décanol, le 2-undécyl pentadécanol, l'alcool oléique ;
- les carbonates de di-alkyle, les 2 chaînes alkyles pouvant être identiques ou différentes, tels que le dicaprylyl carbonate commercialisé sous la dénomination Cetiol CC®, par Cognis ; et
- et leurs mélanges.

Huiles siliconées non volatiles

[0115] Parmi les huiles siliconées non volatiles, on peut citer les huiles siliconées comme les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatiles ; les silicones phénylées comme les phenyl triméthicones, les phenyl diméthicones, les diphenyl diméthicones, les triméthyl pentaphenyl trisiloxane, les tetraméthyl tetraphenyl trisiloxane, les triméthyl-siloxylphenyl diméthicone, les diphenylsiloxyl phenyl triméthicone, ainsi que leurs mélanges.

[0116] Huiles siliconées volatiles, linéaires ou cycliques

[0117] Comme huiles siliconées volatiles linéaires, on peut citer l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, le dodécaméthylpentasiloxane, et leurs mélanges.

[0118] Comme huiles de silicones volatiles cycliques, on peut citer l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane et

leurs mélanges.

- [0119] Selon un mode préférentiel de l'invention, la quantité totale d'huile(s) non volatile(s) est inférieure ou égale à 10% en poids, plus préférentiellement, en particulier inférieure ou égale à 5,0% en poids, voire inférieure à 2,0% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0120] Selon un mode particulier de l'invention, la composition de l'invention peut être exempte d'huile non volatile.
- [0121] Selon un mode préférentiel de l'invention, la quantité totale d'huile(s) volatile(s) est inférieure ou égale à 10% en poids, plus préférentiellement, en particulier inférieure ou égale à 5,0% en poids par rapport au poids total de la composition
- [0122] Selon un mode particulier de l'invention, la composition de l'invention peut être exempte d'huile volatile.

Pigment

- [0123] Selon un mode particulier, la composition selon l'invention comprend en plus au moins un pigment du type oxyde de fer (Nom INCI Iron Oxide).
- [0124] On entend par « pigment » des particules insolubles dans un milieu aqueux, destinées à colorer et/ou opacifier la composition et/ou le dépôt résultant.
- [0125] Par « pigment non enrobé », on entend tout pigment non traité par un agent de surface le recouvrant partiellement ou totalement en étant absorbé, adsorbé ou greffé sur ledit pigment.
- [0126] Selon un mode de réalisation préférentiel, le ou les pigments sont présents dans une quantité allant jusqu'à 35,0% en poids, plus préférentiellement allant jusqu'à 25,0 % en poids et plus particulièrement allant de 4 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0127] **Selon un mode de réalisation particulier, les pigments utilisés selon l'invention sont choisis parmi les oxydes de fer jaunes (CI 77492), les oxydes de fer rouge, les oxydes de fer noirs ('CI 77499) et leurs mélanges.**
- [0128] La taille du pigment utile dans le cadre de la présente invention est en général supérieure à 100 nm et peut aller jusqu'à 10 µm, de préférence de 200 nm à 5 µm, et plus préférentiellement de 300 nm à 1 µm.
- [0129] Selon une forme particulière de l'invention, les pigments présentent une taille caractérisée par un D [50] supérieur à 100 nm et pouvant aller jusqu'à 10 µm, de préférence de 200 nm à 5µm, et plus préférentiellement de 300 nm à 1 µm.
- [0130] Les tailles sont mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 3000® de chez Malvern, permettant d'appréhender la répartition granulométrique de l'ensemble des particules sur une large gamme pouvant aller de 0,01 µm à 1000 µm. Les données sont traitées sur la base de la théorie classique de diffusion de Mie. Cette théorie est la plus adaptée pour des dis-

tributions de taille allant du submicronique au multi-micronique, elle permet de déterminer un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., « Light Scattering by Small Particles », Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957.

[0131] D [50] représente la taille maximale que présente 50 % en volume les particules.

[0132] Dans le cadre de la présente invention, les pigments sont plus particulièrement les oxydes de fer noirs (CI 77499).

Additifs cosmétiques

[0133] Les compositions de l'invention peuvent contenir des additifs usuels dans la cosmétique. On peut citer notamment, les neutralisants, les actifs cosmétiques comme par exemple des émoullients, des hydratants, des vitamines, des filtres solaires, et leurs mélanges.

[0134] Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses des compositions selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

[0135] Les compositions de l'invention peuvent être fabriquées par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique.

[0136] Les compositions utilisées selon l'invention peuvent être des produits de soin des matières kératiniques telles que la peau comme le visage, les joues, les paupières, le contour des yeux, les cils, les sourcils et les ongles.

[0137] Les compositions utilisées selon l'invention peuvent être des produits de maquillage des matières kératiniques telles que la peau comme le visage, les joues, les paupières, le contour des yeux, les cils, les sourcils et les ongles comme les fonds de teint, les ombres à paupières, les mascaras, les eyeliners, les vernis à ongles, des primers ou des finishers.

[0138] **Ensemble ou kit de conditionnement et d'application**

[0139] La présente invention concerne également un ensemble, ou kit, de conditionnement et d'application d'une composition cosmétique de revêtement des matières kératiniques comprenant :

- un dispositif de conditionnement comprenant la composition cosmétique de revêtement des matières kératiniques telle que précédemment décrite,
- un applicateur de ladite composition.

[0140] Ledit applicateur peut être solidaire d'un organe de préhension formant capot pour ledit dispositif de conditionnement. Autrement dit, ledit applicateur peut être monté en position amovible sur ledit dispositif entre une position d'obturation et une position dégagée d'une ouverture de distribution du dispositif de conditionnement de ladite composition

[0141] Un ensemble de revêtement des matières kératiniques adapté à l'invention peut comprendre un applicateur configuré pour appliquer ladite composition cosmétique de revêtement des matières kératiniques, et le cas échéant un dispositif de conditionnement adapté à recevoir ladite composition.

Dispositif de conditionnement

[0142] Le dispositif de conditionnement comprend un récipient destiné à loger la composition de revêtement des matières kératiniques. Cette composition peut alors être prélevée dans le récipient en immergeant l'applicateur dans celui-ci.

[0143] Cet applicateur peut être solidaire d'un élément de fermeture du récipient. Cet élément de fermeture peut former un organe de préhension de l'applicateur. Cet organe de préhension peut former un capot à monter de façon amovible sur ledit récipient par tous moyens appropriés tels que par vissage, encliquetage, emmanchement ou autre. Un tel récipient peut donc loger de façon réversible ledit applicateur.

[0144] Ce récipient peut être éventuellement équipé d'un essoreur adapté à débarrasser un surplus de produit prélevé par l'applicateur.

[0145] Un procédé d'application de la composition selon l'invention sur les cils ou les sourcils peut également comporter les étapes suivantes :

- former un dépôt de la composition cosmétique sur les matières kératiniques.,
- laisser le dépôt sur matières kératiniques, le dépôt pouvant sécher.

[0146] Il est à noter que selon un autre mode de réalisation l'applicateur peut former un récipient de produit. Dans un tel cas un récipient peut par exemple être prévu dans l'organe de préhension et un canal interne peut relier intérieurement cet organe de préhension aux éléments en reliefs d'application.

[0147] Enfin il est à noter que l'ensemble de conditionnement et d'application peut se présenter sous la forme d'un kit, l'applicateur et le dispositif de conditionnement pouvant être logés séparément sous un même article de conditionnement.

[0148] Les expressions « compris entre ... et ... » et « allant de ... à ... » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié. Dans la description et les exemples, sauf indication contraire les pourcentages sont des pourcentages pondéraux. Les pourcentages sont donc exprimés en poids par rapport au poids total de la composition. Les ingrédients sont mélangés, dans l'ordre et dans les conditions facilement déterminées par l'homme de l'art.

[0149] L'invention va maintenant être décrite au moyen d'exemples qui sont présents à vocation illustrative uniquement et ne doivent pas être interprétés comme des exemples limitatifs de l'invention.

[0150] **Exemples 1 à 6 (invention) et exemples A et B (hors invention)**

[0151] On a préparé les exemples 1 à 6 de l'invention et les exemples A et B hors invention sans antioxydant.

[0152] .[Tableaux 1]

| Ingrédients | Ex1 | Ex2 | Ex3 | Ex4 | Ex5 | Ex6 | ExA | ExB |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Acide tannique | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Polysorbate-80 (TWEEN-80-LQ® de CRODA)a | 5 | 5 | 5 | - | - | - | 5 | - |
| Polyglycéryl-10 Laurate (DERMOFEELG10 L® de DR STRAETMANS) | - | - | - | 5 | 5 | 5 | | 5 |
| Ascorbic Acid | 0,5 | | | 0,5 | | | | |
| Sodium Meta- bisulfite | | 0,5 | | | 0,5 | | | |
| Erythorbic Acid | | | 0,5 | | | 0,5 | | |
| Eau | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Ethanol | qsp 100 | qsp 100 | qsp 100 | qsp 100 | qsp 100 | qsp 100 | qsp 100 | qsp 100 |

Protocole de préparation

[0153] On a dispersé l'acide tannique (polyphénol X) ainsi que le tensioactif non-ionique (composé Y) : le Polysorbate-80 ou le Polyglyceryl-10 Laurate dans l'éthanol. Une fois le mélange homogène, on a ajouté pour les exemples 1 à 6 de l'invention sous agitation la préparation contenant l'antioxydant préalablement dissous dans l'eau.

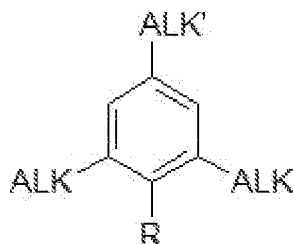
[0154] On a observé l'aspect de chaque composition après deux mois de stockage à température ambiante (25°C).

[0155] Après deux mois à température ambiante, les compositions A et B sans antioxydant se sont assombries contrairement aux exemples 1 à 6 de l'invention comprenant un agent antioxydant.

Revendications

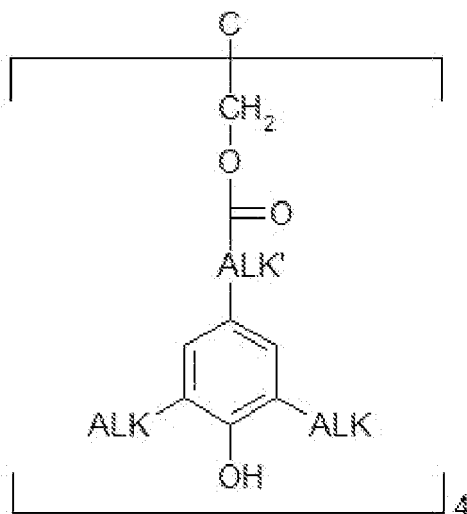
- [Revendication 1] Composition comprenant, notamment dans un milieu physiologiquement acceptable :
- (1) au moins un polyphénol X comprenant au moins deux groupements phénols différents, et
 - 2) au moins un composé Y comportant au moins deux groupements fonctionnels Gy, identiques ou différents, aptes à former au moins deux liaisons hydrogène avec lesdits groupements phénols du polyphénol X ;
 - (3) au moins un mono-alcool ayant de 2 à 8 atomes de carbone ;
 - (4) au moins un agent antioxydant.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, où le polyphénol est choisi parmi les tannins catéchiques, notamment choisi parmi les gallotannins et les ellagitannins.
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 1 ou 2, où le polyphénol est l'épigallocatechine., notamment un extrait de thé vert comprenant au moins 45% en poids d'épigallocatechine par rapport au poids dudit extrait.
- [Revendication 4] Composition selon la revendication 1, où le polyphénol est un procyanidine ou un mélange de procyanidines, en particulier un extrait d'écorce de pin maritime, notamment comprenant au moins 65% en poids de procyanidines par rapport au poids total dudit extrait.
- [Revendication 5] Composition selon la revendication 1 ou 2, où le polyphénol est l'acide tannique.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le ou les polyphénol(s) sont présents dans une quantité supérieure ou égale à 0,8% en poids, de préférence supérieure ou égale à 1,0% en poids, et plus particulièrement supérieure ou égale à 2,0% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le ou les polyphénol(s) est (sont) présent(s) dans une quantité allant de 1,0 to 30,0% en poids, et plus particulièrement allant de 2,0 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le composé Y comprend au moins deux groupements fonctionnels Gy, identiques ou différents, choisis parmi hydroxyle, anhydride d'acide, amine, amide, carbamate, uréthane, carbamide, urée, thiol, glycéryl, acrylate, acrylamide, vinylpyrrolidone, alcool vinylique, vinylamine, vi-

- nylformamide, et leurs mélanges.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où la masse molaire du composé Y est supérieure à 200 g/mol, voire supérieure à 350 g/mol.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le composé Y dans le milieu de la composition (B), ne comporte pas de groupe anionique dans leur structure chimique, et en particulier sont non-ioniques.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le ou les composés Y sont non ioniques ; et sont de préférence, choisis parmi les pullulanes; les celluloses comme le Cetyl Hydroxyethyl cellulose ; les gommes de guar modifiées, en particulier l'hydroxypropyl guar ; les esters de polyglycérol et d'acide gras, en particulier le Polyglyceryl-10 Laurate ; les polyéthylènes glycols comme le PEG-180 ; le PEG-40 Hydrogenated Castor Oil ; les polysorbates, en particulier le Polysorbate 80 ; les cires esters polyoxyalkylénées comme la cire de jojoba polyoxyéthylénée (120 OE) ; et leurs mélanges.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le rapport molaire des groupes hydroxyles (OH) réactifs du polyphénol X sur le ou les groupes fonctionnels Gy réactifs du composé Y varie de 1/3 à 20, plus préférentiellement de 1/2 à 15, plus particulièrement de 3/4 à 3.
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le mono-alcool comportant de 2 à 8 atomes de carbone est choisi parmi l'éthanol, l'isopropanol, le propanol ou le butanol, et leurs mélanges, et plus particulièrement est l'éthanol.
- [Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où le ou les mono-alcools comportant de 2 à 8 atomes de carbone est (sont) présent(s) à des teneurs allant de 40% à 90% en poids, plus préférentiellement, allant de 40 à 80 % en poids, et plus particulièrement allant de 45 à 65% en poids par rapport au poids totale de la composition.
- [Revendication 15] Composition selon l'une quelconque des revendications précédente où l'agent antioxydant répond à l'une des formules (I) ou (II) suivantes :



(I)

ou



(II)

dans laquelle :

- ALK' représente une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire ou ramifiée en C₁-C₄, notamment en C₁-C₂ ; en particulier méthyle ou éthyle ;
- ALK, identique ou différent, représente une chaîne hydrocarbonée, saturée ou insaturée, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, en C₁-C₈ ; et
- R est un groupement OH, SH ou NH₂.

[Revendication 16] Composition selon la revendication 13 où l'agent antioxydant de formule (I) est le 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (nom INCI : BHT).

[Revendication 17] Composition selon la revendication 13 où l'agent antioxydant de formule (II) est le pentaerythrityl tetra-di-t-butyl hydroxyhydrocinnamate.

[Revendication 18] Composition selon l'une quelconque des revendications précédente où l'agent antioxydant est choisi parmi le sulfite de sodium ; le méta-

bisulfite de sodium ; le tocophérol et ses esters, en particulier l'acétate de tocophérol ; l'acide ascorbique et ses dérivés, en particulier le palmitate d'ascorbyle, l'ascorbyl magnésium phosphate et l'ascorbyl glucoside, l'acide erythorbique, la mélatonine ; les pidolates ; le glutathion ; le tris(tetramethylhydroxypiperidinol) citrate, et leurs mélanges.

- [Revendication 19] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, où l'agent antioxydant est choisi parmi l'acide ascorbique, le métabisulfite de sodium, l'acide erythorbique, et leurs mélanges.
- [Revendication 20] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes où le ou les agents antioxydants est (sont) présent(s) en une quantité totale allant de 0,1 à 10% en poids, en particulier allant de 0,2 à 8% en poids, mieux allant de 0,3 à 5% en poids et préférentiellement allant de 0,3 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 21] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en plus au moins un pigment du type oxyde de fer non enrobé, et de préférence au moins un oxyde de fer noir non enrobé.
- [Revendication 22] Composition selon la revendication 19, où le ou les oxyde(s) de fer non enrobés (s) est (sont) présent(s) dans une quantité allant jusqu'à 35,0% en poids, plus préférentiellement allant jusqu'à 25,0 % en poids et plus particulièrement allant de 4 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 23] Composition selon la revendication 20, comprenant en plus de l'eau.
- [Revendication 24] Composition selon la revendication 21, où la quantité d'eau est inférieure ou égale à 30% en poids, et plus préférentiellement varie de 5 à 30% en poids, et plus particulièrement de 8 à 25% par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 25] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en plus une phase huileuse.
- [Revendication 26] Composition selon la revendication 23, où la quantité totale d'huile(s) non volatile(s) est inférieure ou égale à 10% en poids, plus préférentiellement, en particulier inférieure ou égale à 5,0% en poids, voire inférieure à 2,0% en poids, voire exempte d'huile non volatile par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 27] Composition selon la revendication 23, où la quantité totale d'huile(s) volatile(s) est inférieure ou égale à 10% en poids, plus préférentiellement, en particulier inférieure ou égale à 5,0% en poids par rapport au poids total de la composition.

- [Revendication 28] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, sous la forme d'un produit de soin des matières kératiniques telles que la peau comme le visage, les joues, les paupières, le contour des yeux, les cils, les sourcils et les ongles.
- [Revendication 29] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, sous la forme d'un produit de maquillage des matières kératiniques telles que le visage, les joues, les paupières, le contour des yeux, les cils, les sourcils et les ongles.
- [Revendication 30] Ensemble, ou kit, de conditionnement et d'application d'une composition cosmétique de revêtement des fibres kératiniques comprenant :
- un dispositif de conditionnement comprenant la composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes ;
- un applicateur de ladite composition.
- [Revendication 31] Procédé de revêtement des matières kératiniques, en particulier la peau, les fibres kératiniques telles que les cils et/ou les sourcils, comprenant une étape d'application sur lesdites matières kératiniques d'au moins une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 27.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 905409
FR 2204002

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--|---|----------------------------------|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | <p>DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 8 août 2011 (2011-08-08), anonymous: "Poreless Pack", XP093017331, Database accession no. 1602090 * le document en entier * -----</p> | 1-31 | <p>A61K8/34 A61K8/84 A61K8/19 A61K8/88 A61K8/60 A61K8/49 A61K8/73 A61K8/36</p> |
| X | <p>DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 4 septembre 2018 (2018-09-04), anonymous: "Anti-Aging Body Cream", XP093017334, Database accession no. 5959093 * le document en entier * -----</p> | 1-31 | <p>A61K8/9778 A61K8/9767 A61Q1/02 A61Q1/08 A61Q1/10</p> |
| X | <p>DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 1 octobre 2009 (2009-10-01), anonymous: "Honey Luster Gloss", XP093002069, Database accession no. 1199609 * le document en entier * -----</p> | 1-31 | <p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>A61K A61Q</p> |
| X | <p>DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 27 avril 2020 (2020-04-27), anonymous: "Rose Skin Illusion", XP093007275, Database accession no. 7572563 * le document en entier * -----</p> | 1-31 | |
| | | -/-- | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 25 janvier 2023 | | Szarek, Sophie | |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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</p> | | | |

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 905409
FR 2204002

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|---|--|----------------------------------|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | <p>DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 5 février 2018 (2018-02-05), anonymous: "Serum", XP093012859, Database accession no. 5371441 * le document en entier * -----</p> | 1-31 | <p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> |
| X | <p>DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 26 mars 2009 (2009-03-26), anonymous: "Skin Volume Water", XP093012842, Database accession no. 1077602 * le document en entier * -----</p> | 1-31 | |
| X | <p>DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 31 octobre 2016 (2016-10-31), anonymous: "Sheer Liquid Sunshine", XP093007325, Database accession no. 4301309 * le document en entier * -----</p> | 1-31 | |
| X | <p>US 2002/131942 A1 (ZULLI FRED [CH] ET AL) 19 septembre 2002 (2002-09-19) * exemple E * -----</p> | 1-31 | |
| X | <p>US 2014/170080 A1 (FUCHSHUBER LILIAN [AU] ET AL) 19 juin 2014 (2014-06-19) * tableau 6 * -----</p> | 1-31 | |
| X | <p>CN 105 287 339 A (LIU AIHONG) 3 février 2016 (2016-02-03) * le document en entier * -----</p> | 1-31 | |
| | | -/-- | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 25 janvier 2023 | | Szarek, Sophie | |
| <p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>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</p> | | | |

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 905409
FR 2204002

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--|--|--|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| X | JP H06 219926 A (TOYAMA CHEMICAL CO LTD) 9 août 1994 (1994-08-09) * exemples 4, 5, 6, 7, 8 * ----- | 1-31 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) |
| A | FR 3 090 377 A1 (LVMH RECH [FR]) 26 juin 2020 (2020-06-26) * le document en entier * ----- | 1-31 | |
| A | FR 2 773 811 A1 (GRINDA JEAN ROBERT [FR]) 23 juillet 1999 (1999-07-23) * le document en entier * ----- | 1-31 | |
| A | WO 2010/070234 A2 (OREAL [FR]; FELTIN CHARLOTTE [FR] ET AL.) 24 juin 2010 (2010-06-24) * le document en entier * ----- | 1-31 | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 25 janvier 2023 | | Szarek, Sophie | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | 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 | |

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2204002 FA 905409**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-01-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|--|---------------------|--------------------------------------|---------------------|
| US 2002131942 A1 | 19-09-2002 | CH 694629 A5 | 13-05-2005 |
| | | EP 1216687 A2 | 26-06-2002 |
| | | JP 2002193760 A | 10-07-2002 |
| | | US 2002131942 A1 | 19-09-2002 |
| ----- | | | |
| US 2014170080 A1 | 19-06-2014 | AU 2012292965 A1 | 27-02-2014 |
| | | BR 112014001829 A2 | 17-01-2017 |
| | | CA 2844808 A1 | 14-02-2013 |
| | | CN 103764115 A | 30-04-2014 |
| | | EP 2741733 A1 | 18-06-2014 |
| | | JP 5985637 B2 | 06-09-2016 |
| | | JP 2014521703 A | 28-08-2014 |
| | | KR 20140066693 A | 02-06-2014 |
| | | RU 2566717 C1 | 27-10-2015 |
| | | US 2014170080 A1 | 19-06-2014 |
| WO 2013020182 A1 | 14-02-2013 | | |
| ----- | | | |
| CN 105287339 A | 03-02-2016 | AUCUN | |
| ----- | | | |
| JP H06219926 A | 09-08-1994 | JP 3432848 B2 | 04-08-2003 |
| | | JP H06219926 A | 09-08-1994 |
| ----- | | | |
| FR 3090377 A1 | 26-06-2020 | CN 113453658 A | 28-09-2021 |
| | | EP 3897547 A1 | 27-10-2021 |
| | | FR 3090377 A1 | 26-06-2020 |
| | | JP 2022514357 A | 10-02-2022 |
| | | KR 20210105937 A | 27-08-2021 |
| | | US 2021378946 A1 | 09-12-2021 |
| WO 2020127431 A1 | 25-06-2020 | | |
| ----- | | | |
| FR 2773811 A1 | 23-07-1999 | AUCUN | |
| ----- | | | |
| WO 2010070234 A2 | 24-06-2010 | FR 2940111 A1 | 25-06-2010 |
| | | WO 2010070234 A2 | 24-06-2010 |
| ----- | | | |