

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 80 08742**

(54) Procédé de préparation de sels de colorants acides et de copolymères porteurs de fonctions amines tertiaires, sels obtenus et compositions cosmétiques de maquillage les contenant.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 09 B 69/10; A 61 K 7/00;  
C 08 F 8/00, 220/02, 226/10.

(22) Date de dépôt..... 18 avril 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 43 du 23-10-1981.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL, résidant en France.

(72) Invention de : Michel Guillon, Jean Mondet, Christos Papantoniou et Claudine Vandebossche.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Nony, conseil en brevets d'invention,  
29, rue Cambacérès, 75008 Paris.

La présente invention a pour objet un procédé d'obtention de sels de colorants acides et de copolymères porteurs de fonctions amines tertiaires, les sels obtenus par ledit procédé ainsi que les compositions de maquillage et notamment les rouges à lèvres et vernis à ongles contenant comme substances colorantes les sels obtenus par ledit procédé.

Les produits de maquillage représentent une part non négligeable des produits dits cosmétiques mais sont très souvent sujets aux variations de la mode.

Il en est tout particulièrement ainsi des rouges à lèvres et des vernis à ongles qui depuis quelques années ont retrouvé une certaine vogue.

Malgré les nombreux perfectionnements qui ont été apportés à ces produits de maquillage en vue de remédier à certains de leurs inconvénients, il en subsiste toujours un qui a considérablement entravé leur développement, il s'agit essentiellement du phénomène connu des cosméticiens sous le nom de "griffe".

Ces produits contiennent en effet des substances colorantes qui ont tendance à teindre superficiellement la peau, la muqueuse ou la kératine de l'ongle.

La "griffe" est donc l'aptitude à la teinture d'une substance colorante déterminée et l'on conçoit donc la nécessité d'en diminuer les effets de façon à ce que cette teinture reste suffisamment faible et qu'elle soit le moins visible possible après le démaquillage. Ceci est tout particulièrement vrai pour les rouges à lèvres qui lorsqu'ils sont appliqués en dehors de la muqueuse des lèvres ou lorsqu'ils "migrent", peuvent provoquer des tâches sur la muqueuse ou le pourtour des lèvres en modifiant ainsi de façon inesthétique le contour.

On a proposé divers moyens pour remédier à cet inconvénient majeur des produits de maquillage sans toutefois aboutir à des solutions satisfaisantes.

La Société déposante a en particulier proposé dans son brevet français 1.588.210 l'utilisation dans des rouges à lèvres de sels de colorants bromacides et de certaines amines telles que la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'amino-2 méthyl-2, propanediol-1,3, la mono-isopropanolamine, la morpholine et la diglycolamine.

Toutefois de tels sels n'ont pas permis de résoudre de

façon satisfaisante le problème posé par la "griffe".

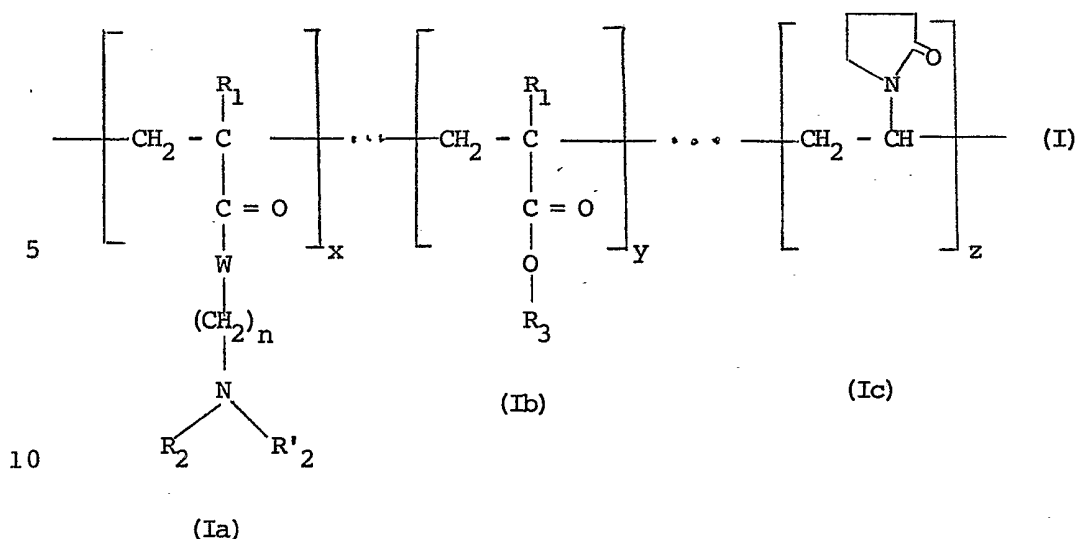
Après de nouvelles recherches dans ce domaine la Société déposante a constaté que d'excellents résultats pouvaient être obtenus si l'on utilisait pour la salification des copolymères particuliers, porteurs de fonctions amines tertiaires, et plus particulièrement des copolymères comportant des motifs porteurs de fonctions N,N-dialkylaminoalkyles.

Les essais effectués ont en effet permis de montrer qu'en utilisant ces sels de colorants acides et de copolymères aminés, il était possible, de diminuer et voire même de supprimer totalement l'effet de "griffe" provoqué par l'emploi de ces colorants dans les compositions de maquillage, telles que rouges à lèvres, vernis à ongles, fards à joues ou à paupières, fonds de teint et mascaras.

Par ailleurs on a constaté qu'en utilisant de tels sels, il était possible de réaliser d'excellentes dispersions des substances colorantes dans le corps des produits de maquillage de telle sorte qu'il ne s'en suit aucune inégalité de fabrication pouvant se traduire par des variations de teinte.

Enfin on a noté aucune altération de la coloration dans le temps, la coloration du produit de maquillage étant pratiquement identique à celle de la couleur conférée à l'épiderme ou à la kératine de l'ongle.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de sels de colorants acides, et notamment de colorants halogéno-acides, azoïques, anthraquinoniques et autres, porteurs d'au moins une fonction acide, ce procédé consistant à faire réagir en milieu solvant organique ledit colorant sur un copolymère correspondant à la formule suivante:



dans laquelle:

n est 2 ou 3

15 W représente une liaison - O - ou - NH - ,

R<sub>1</sub> représente H ou -CH<sub>3</sub>

R<sub>2</sub> et R'<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle inférieur ayant de 1 à 3 atomes de carbone,

20 R<sub>3</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 18 atomes de carbone,

x représente de 5 à 95% en poids, de préférence de 15 à 75%,

y représente de 5 à 95% en poids, de préférence de 25 à 85%,

et z représente de 0 à 20% en poids,

x + y + z étant égal à 100%,

25 et à laver le sel obtenu jusqu'à élimination totale du colorant non salifié.

Selon l'invention la salification se fait à température ambiante et sous forte agitation pendant un temps pouvant varier entre environ 3 et 15h et si possible à l'abri de la lumière.

30 La séparation du sel est de préférence réalisée par filtration sur verre fritté et le lavage consiste à reprendre le précipité dans un certain volume de solvant de préférence l'éthanol et l'acétate d'éthyle.

Le sel est ensuite séché sous vide à température  
35 ambiante et le rendement obtenu oscille entre 80 et 100% de la théorie.

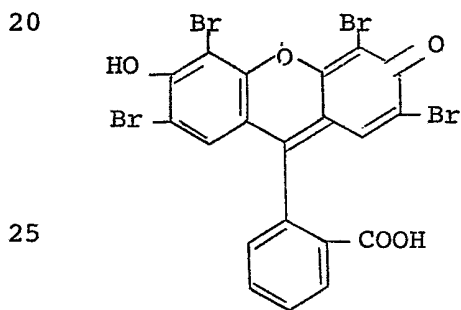
Les produits obtenus sont très fortement colorés et avant usage dans les compositions cosmétiques sont préalablement broyés en une poudre très fine de granulométrie inférieure à 250  
40 microns.

Le colorant est de préférence ajouté au copolymère sous forme d'une solution ou d'une dispersion dans un solvant tel que par exemple l'éthanol, l'acétate d'éthyle, le toluène, le cyclohexane, l'acétone, l'acétate de butyle etc...

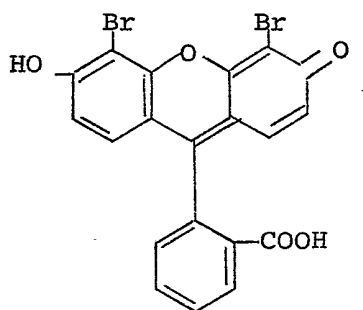
5 Le copolymère est de préférence présent sous forme d'une solution dans un solvant identique ou différent de celui utilisé pour solubiliser ou disperser le colorant. Cependant lorsque l'on utilise une solution du colorant, le polymère peut se présenter sous forme d'une dispersion sans pour autant influ-  
10 encer le rendement de la salification.

Selon un mode préféré de réalisation on utilise une dispersion du colorant et une solution du polymère.

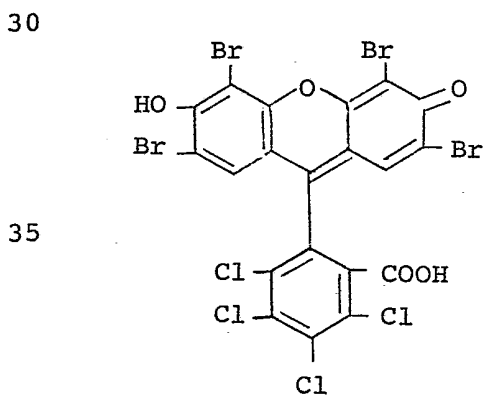
Parmi les différents colorants acides susceptibles d'être salifiés par le procédé selon l'invention on peut en  
15 particulier citer les colorants halogèno-acides connus sous les dénominations respectives de "D et C Red 21", "D et C orange 5", "D et C Red 27", "D et C orange 10", et "D et C Red 3", ces colorants correspondant aux formules suivantes:



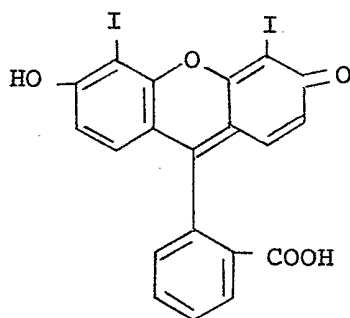
(II)  
(D et C Red 21)



(III)  
(Det C Orange 5)



(IV)  
(Det C Red 17)

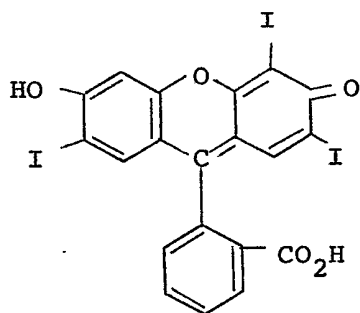


(V)  
(Det C Orange 10)

40

5

10



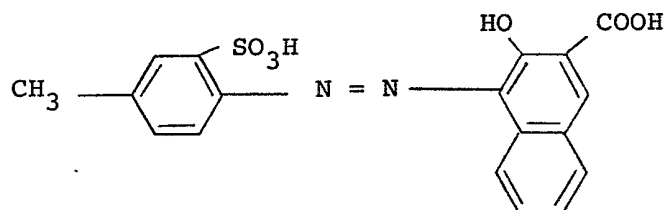
(VI)

15

(Det C Red 3)

Parmi les colorants acides de la série azoïque susceptibles d'être salifiés on peut citer ceux correspondant aux formules suivantes:

20

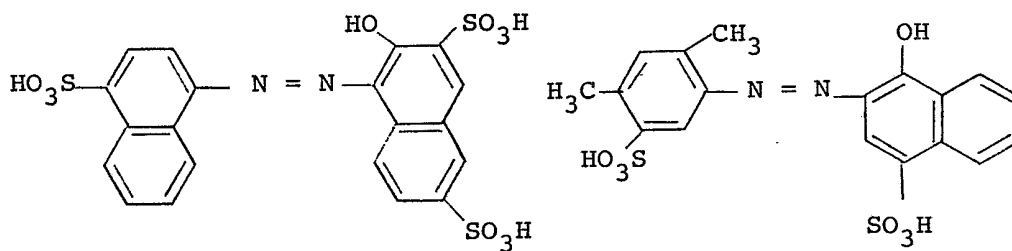


25

(VII)

(D et C Red 7 acide)

30



35

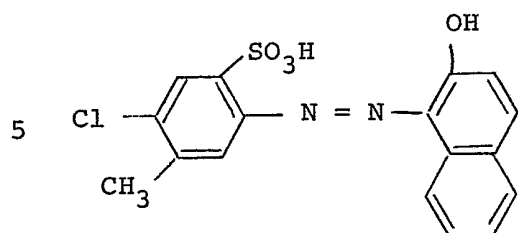
(VIII)

(D et C Red 2)

(IX)

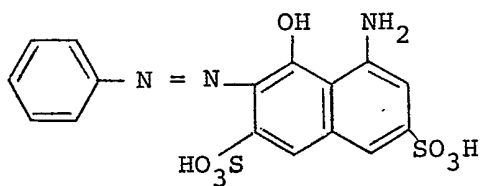
(Det C Red 4)

40



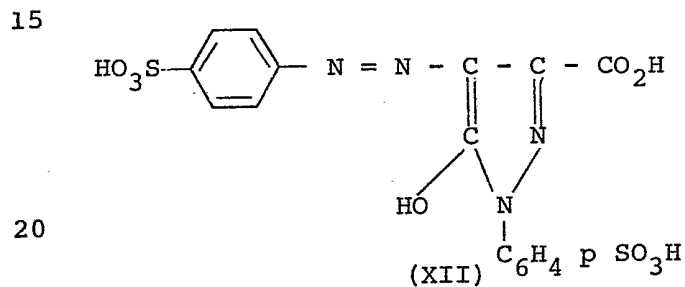
(X)

(D et C Red 8 acide)

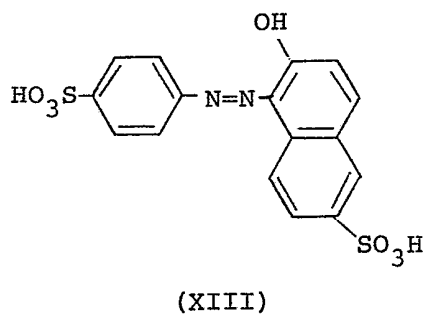


(XI)

(Det C Red 33 acide)

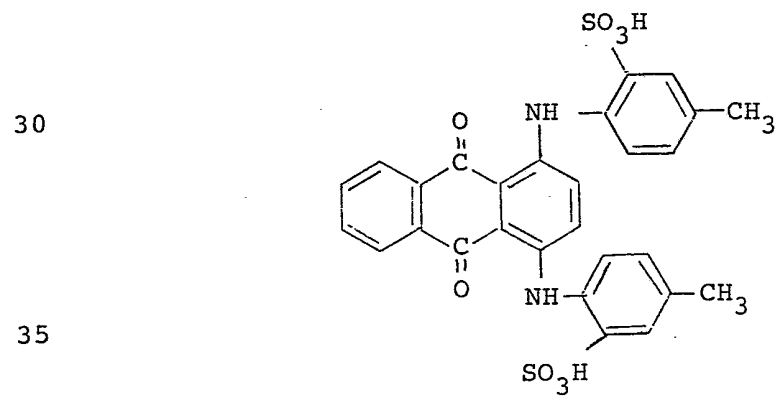


(D et C Yellow 5 acide)



(D et C Yellow 6 acide)

25 Parmi les colorants de la série anthraquinonique on peut citer le colorant correspondant à la formule suivante:



(Det C Green 5 acide)

Enfin parmi les colorants acides ayant des structures diverses on peut citer sans que cette énumération soit limitative le D et C Yellow 10 (Acide), le D et C Green 3 (Acide), le D et C Blue 1, le D et C Blue 2 et le D et C Violet 1.

5 Les différentes analyses effectuées sur les sels obtenus par le procédé selon l'invention ont permis de montrer que la fixation du colorant s'effectuait dans d'excellentes conditions, le pourcentage en colorant non fixé étant inférieur à 1%.

Les copolymères de formule (I) tels que définis ci-dessus servant à salifier les colorants acides sont pour la  
10 plupart connus et sont préparés selon les procédés classiques de copolymérisation c'est-à-dire soit en solution dans un solvant, soit en masse, soit encore en suspension dans un liquide inerte ou en émulsion. Selon l'invention on a de préférence utilisé la  
15 polymérisation en solution dans un solvant tel que par exemple le toluène, l'acétate d'éthyle, l'éthanol etc...

Les initiateurs de copolymérisation sont des générateurs de radicaux libres tels que l'azobisisobutyronitrile, les peresters ou les systèmes d'oxydoréduction.

20 La quantité de l'initiateur est généralement comprise entre 0,1 et 6% par rapport au poids total des monomères mis à copolymériser.

La réaction de copolymérisation est généralement effectuée à une température de l'ordre de 30 à 85°C pendant un  
25 temps compris entre 6 et 24h.

Après la fin de la copolymérisation, le copolymère est alors précipité à l'aide d'un solvant organique approprié tel que par exemple le méthanol, l'heptane, l'éther de pétrole etc...

Lorsqu'il n'est pas possible d'obtenir une bonne précipitation à l'aide d'un solvant, une autre méthode pour isoler le  
30 copolymère peut consister en la formation d'un de ses sels par exemple avec l'acide oxalique, à filtrer le sel formé puis à libérer le copolymère par traitement à l'aide d'une base telle que l'ammoniaque.

35 Le polymère est alors repris par de l'éther que l'on évapore à sec.

Parmi les monomères susceptibles de conduire aux motifs de formule (Ia) on peut citer : les acrylates et méthacrylates de N,N-diméthylamino-2 éthyle, de N,N-diéthylamino-2 éthyle, de N,N-  
40 diméthylamino-3 propyle, de N,N-diéthylamino-3 propyle, et les



acrylamides et méthacrylamides de N,N-diméthylamino-2 éthyle, de N,N-diéthylamino-2 éthyle, de N,N-diméthylamino-3 propyle et de N,N-diéthylamino-3 propyle.

5 Parmi les monomères susceptibles de conduire aux motifs de formule (Ib) on peut citer les acrylates et méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'hexyle, de décyle, de dodécyle (lauryle) et de stéaryle.

10 Le choix de ces monomères dépend des propriétés que l'on souhaite conférer aux polymères. Ainsi le méthacrylate de méthyle apporte une certaine dureté alors que le méthacrylate de lauryle apporte de la souplesse et des propriétés lipophiles.

15 Ces copolymères de formule (I) ont un poids moléculaire compris entre 3.000 et 100.000 de préférence entre 5.000 et 70.000, ces poids moléculaires étant des poids moléculaires moyens en nombre déterminés par osmométrie ou par tonométrie.

La présente invention a également pour objet les compositions cosmétiques liquides ou solides, semi-solides contenant en tant que substances colorantes au moins un sel tel qu'obtenu par le procédé selon l'invention.

20 Ces compositions peuvent se présenter sous forme de sticks, de pâtes, d'émulsions, de suspensions, de dispersions ou de solutions et constituer des rouges à lèvres, des mascaras, des brillants à lèvres, des fards à joues, des fards à paupières, des fonds de teint, des eye-liners, des poudres ou encore des vernis  
25 à ongles.

Dans les compositions selon l'invention la proportion du sel est généralement comprise entre 0,1 et 20% par rapport au poids total de la composition.

30 La concentration dépend bien entendu de l'intensité de la coloration que l'on souhaite conférer.

Selon l'invention la substance colorante sous forme de sel peut être associée à des pigments minéraux ou organiques et notamment à des laques telles que les laques de calcium de D et C Red n°7, les laques de baryum des D et C Red n°6 et 9, les laques  
35 d'aluminium des D et C Red n°3 et D et C yellow n°5 et les laques de zirconium de D et C Orange n°5. A cette liste on peut également inclure les D et C Red 30 et 36 qui du fait de leur insolubilité dans l'eau et dans les huiles sont généralement considérés comme des pigments bien qu'ils ne se présentent pas sous  
40 forme de laques métalliques.

Parmi les pigments inorganiques on peut en particulier citer: les oxydes de fer (rouge, brun, noir et jaune), de chrome, les outremers (polysulfures d'aminosilicates), le di-oxyde de titane, le pyrophosphate de manganèse et le bleu de prusse (ferrocyanure ferrique). Ces différents composés seuls ou en mélange sont généralement employés à une concentration comprise entre 0,1 et 40% par rapport au poids total de la composition.

Par ailleurs ces compositions peuvent également contenir des agents nacrants tels que l'oxychlorure de bismuth, le mica titane et les cristaux de guanine.

Lorsque les compositions se présentent sous forme de sticks et notamment de rouges à lèvres, de fards à paupières ou à joues et de fonds de teint une partie importante de ces compositions est constituée par le corps gras qui peut être constitué d'une ou plusieurs cires et dans ce cas celle-ci peut être par exemple: l'ozokérite, la lanoline, l'alcool de lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée, la cire de lanoline, la cire d'abeille, la cire de Candellila, la cire microcristalline, la cire de Carnauba, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, le beurre de Cacao, les acides gras de lanoline, le pétrolatum, les vaselines, les mono, di et tri glycérides concrets à 25°C, les esters gras concrets à 25°C, les cires de silicone telles que le méthyloctadécane-oxypolysiloxane et le poly(diméthylsiloxyl) stéaroxysiloxane, le monoéthanolamide stéarique, la colophane et ses dérivés tels que les abiétates de glycol et de glycérol, les huiles hydrogénées concrètes à 25°C, les sucroglycérides et les oléates, myristates, lanolates, stéarates et dihydroxystéarates de calcium, magnésium, zirconium et d'aluminium.

Le corps gras peut également être constitué d'un mélange d'au moins une cire et d'au moins une huile et dans ce cas l'huile peut être par exemple : l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin, le perhydrosqualène, l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de calophyllum, l'huile de ricin, l'huile de sésame, l'huile de jojoba les huiles minérales ayant un point d'ébullition compris entre 310 et 410°C, les huiles de silicone telles que les diméthylpolysiloxanes, l'alcool linoléique, l'alcool linolénique, l'alcool oléique, l'huile de germes de céréales telle que l'huile de germes de blé, le lanolate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le myristate d'isopro-

5 pyle, le myristate de butyle, le myristate de cétyle, le stéarate d'hexadécyle, le stéarate de butyle, l'oléate de décyle, les acétyl-glycérides, les octanoates et décanoates d'alcools et de polyalcools tels ceux de glycol et de glycérol, les ricinoléates d'alcools et de polyalcools tels celui de cétyle, l'alcool isostéarylique, le lanolate d'isocétyle, l'adipate d'isopropyle, le laurate d'héxyle et l'octyldodécanol.

10 De façon générale le corps gras dans ces compositions sous forme de stick peut représenter jusqu'à 99,9% en poids du poids total de la composition.

15 Ces compositions peuvent également contenir d'autres ingrédients tels que par exemple des glycols, des polyéthylène-glycols, des polypropylèneglycols, des monoalcanolamides, des polymères non colorés, des charges minérales ou organiques, des conservateurs, des filtres U.V ou d'autres additifs usuels en cosmétique.

20 Ces compositions sous forme de stick sont de préférence anhydres toutefois dans certains cas elles peuvent contenir une certaine quantité d'eau n'excédant pas généralement 40% par rapport au poids total de la composition cosmétique.

25 Quand les compositions cosmétiques selon l'invention se présentent sous forme semi-solides (pâtes ou crèmes) elles peuvent être soit anhydres soit aqueuses et constituent des mascaras, des eye-liners, des fonds de teint, des fards à joues, des fards à paupières, des rouges à lèvres, des anti-cernes, etc...

30 Lorsque ces pâtes ou crèmes sont par contre aqueuses, il s'agit alors plus particulièrement d'émulsions du type eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau dont la phase grasse représente de 1 à 98,8% en poids, la phase eau de 1 à 98,8% et l'agent émulsionnant de 0,1 à 30%.

35 Ces compositions peuvent également contenir d'autres ingrédients conventionnels tels que des parfums, des agents anti-oxydants, des conservateurs, des gélifiants, des filtres U.V, des colorants, des pigments, des agents nacrants, des polymères non colorés et des charges minérales ou organiques.

40 Lorsque les compositions se présentent sous forme d'une poudre elles sont essentiellement constituées par une charge minérale ou organique telle que du talc, du kaolin, des amidons, des poudres de polyéthylène ou des poudres de polyamide ainsi que

des additifs tels que des liants, des colorants, etc...

De telles compositions peuvent également contenir divers additifs habituels en cosmétique tels que des parfums, des anti-oxydants, des agents conservateurs etc...

5 Lorsque ces compositions selon l'invention se présentent sous forme de vernis à ongles, elles sont essentiellement constituées de nitrocellulose et d'un polymère naturel ou synthétique en solution dans un système solvant, cette solution contenant éventuellement d'autres additifs tels que des pigments  
10 et/ou des agents nacrants.

Selon cette forme de réalisation le sel obtenu par le procédé selon l'invention est présent en une proportion comprise entre 0,1 et 5% en poids.

On va maintenant donner à titre d'illustration et sans  
15 aucun caractère limitatif plusieurs exemples de préparation des sels selon l'invention ainsi que plusieurs exemples de compositions obtenues à l'aide de ceux-ci.

EXEMPLE 1 : Préparation du copolymère méthacrylate de N,N-diméthylamino-2 éthyle (25%)-méthacrylate de méthyle 75% (Polymère A).

20 Dans un ballon de 1 litre muni d'un agitateur mécanique, d'une arrivée d'azote et d'un réfrigérant, on introduit 112,5g de méthacrylate de méthyle, 37,5g de méthacrylate de N,N-diméthylamino-2 éthyle et 2,5g d'azobisisobutyronitrile en solution dans 150g de toluène.

25 La solution est chauffée sous agitation pendant 5h à 80°C. Après refroidissement on précipite le polymère par addition d'heptane.

Le polymère est récupéré par filtration et lavage afin d'éliminer les monomères résiduels.

30 On obtient ainsi le polymère recherché avec un rendement de 82%.

0 0  
0

35

Les Polymères du tableau I (Ex 2 à 7) ont été préparés selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 1 ci-dessus.

40

TABLEAU I

Monomères % en poids	Ex. 2 Polymère B	Ex. 3 Polymère C	Ex. 4 Polymère D	Ex. 5 Polymère E	Ex. 6 Polymère F	Ex. 7 Polymère G
Méthacrylate de N,N-diméthyla- mino-2 éthyle	75	50	75	50	25	18
Méthacrylate de lauryle			25	50	75	
Méthacrylate de méthyle	25	50				77
N-Vinylpyrroli- done						5
Rdt %	86	90	60	58	57	82
Précipitant	heptane	heptane	heptane	*	méthanol	heptane

\* précipitation par formation de l'oxalate et libération du copolymère aminé par l'ammoniaque.

EXEMPLE 8 : Préparation du sel du colorant "D et C Red 21"  
(formule II) et du Polymère A.

50g de colorant "D et C Red 21" sont dispersés dans  
1,5% d'éthanol. On y ajoute goutte à goutte sous agitation, 200g  
5 d'une solution éthanolique (et si nécessaire du chloroforme)  
contenant 50g du Polymère A préparé selon l'exemple 1. On agite  
l'ensemble pendant environ 15h à température ambiante et à l'abri  
de la lumière. On filtre sur verre fritté et on lave le produit  
recueilli plusieurs fois à l'aide d'éthanol puis à l'acétate  
10 d'éthyle jusqu'à élimination totale du colorant non fixé.

Après séchage sous vide on obtient le sel recherché  
avec un rendement de: 70%, le pourcentage de fixation du colorant  
étant de 35,5%. Par "pourcentage de fixation" on entend la teneur  
du polymère coloré en colorant acide).

15

O O  
O

20 Selon le même mode opératoire que celui décrit à  
l'exemple 8 on a également préparé les sels des exemples 9 à 14  
du tableau II.

TABIEAU II

Ex.	Colorants	Polymères	% de Fixation	Rdt %
9	D et C Red 21 (Formule II)	B	45	72
10	"	C	46	75
11	"	D	46	69
12.	"	E	44,5	76
13	"	F	46	70
14	"	G	45	65

EXEMPLES DE COMPOSITION

EXEMPLE 13 : On prépare selon l'invention un rouge à lèvres en procédant au mélange des ingrédients suivants:

	- Cire microcristalline.....	11 g
5	- Polyaurate de vinyle.....	20 g
	- Docosanoyl-1 (éthyl-2) hexyloxy-3 propanol-2.....	20 g
	- Lanoline liquide.....	9 g
	- Huile de ricin.....	8 g
10	- Huile de sésame.....	10 g
	- Acétoglycéride.....	9 g
	- Huile de vaseline.....	5 g
	- Alcool oléique.....	5 g
	- butylhydroxytoluène.....	0,2 g
15	- Cire de polyéthylène.....	2,8 g
	- Oxyde de fer noir.....	0,2 g
	- Oxyde de titane.....	1,1 g
	- Laque d'aluminium de F.D et C Yellow 5.....	2,4 g
	- Laque de calcium de D et C Red 7.....	1,45 g
20	- Laque d'aluminium de D et C Red 3.....	5,3 g
	- <u>Sel préparé selon l'exemple 8</u> .....	2 g
	- Parfum.....	0,8 g

EXEMPLE 14 : On prépare selon l'invention un rouge à lèvres en procédant au mélange des ingrédients suivants:

25	- Cire microcristalline dure.....	10 g
	- Lanolate d'isopropyle.....	6 g
	- Alcool de lanoline.....	6 g
	- Cire microcristalline molle.....	10 g
	- Lactate de myristyle.....	8 g
30	- Lanoline liquide.....	10 g
	- Polybutène.....	20 g
	- Huile de sésame.....	10 g
	- Huile de ricin.....	10 g
	- Alcool oléique.....	7,9 g
35	- Huile de vaseline.....	2 g
	- butylhydroxytoluène.....	0,1 g
	- oxyde de fer brun.....	2,7 g
	- Laque de calcium de D et C Red 7.....	0,18 g
	- D et C Red 8 (sel de sodium).....	1,26 g
40	- Laque d'aluminium de D et C Red 3.....	5,10 g



- Oxyde de titane..... 1,10 g
- Sel préparé selon l'exemple 10..... 2 g
- Parfum..... 0,6 g

EXEMPLE 15 : On prépare selon l'invention un brillant à lèvres en

5 procédant au mélange des ingrédients suivants:

- Copolymère acétate de vinyle - stéarate  
d'allyle 35/65..... 5 g
- Polylaurate de vinyle ..... 20 g
- Docosanoyl-1 (éthyl-2) hexyloxy-3  
10 propanol-2..... 20 g
- Cire de polyéthylène..... 15 g
- Huile minérale..... 12 g
- Huile de sésame..... 8 g
- Alcool oléique..... 3 g
- 15 - Butylhydroxytoluène..... 0,1 g
- Para-hydroxybenzoate de butyle..... 0,2 g
- Cire de polyéthylène..... 2 g
- Lanoline liquide..... 14,7 g
- Oxyde de titane..... 0,1 g
- 20 - D et C Red 36..... 1,1 g
- D et C Red 30..... 0,2 g
- Sel préparé selon l'exemple 8..... 0,5 g
- Parfum..... 0,2 g

EXEMPLE 16 : On prépare selon l'invention un fard à joues sous

25 forme d'une poudre compacte en procédant au mélange des ingrédients suivants:

- Talc..... 41,64g
- Amidon..... 10 g
- Stéarate de Zinc..... 2 g
- 30 - Oxychlorure de bismuth..... 10 g
- Huile de ricin..... 0,7 g
- Huile de vaseline..... 3,5 g
- Myristate d'isopropyle..... 0,5 g
- Alcool oléique..... 0,6 g
- 35 - Phytostérol..... 0,3 g
- Oléate de polypeptides..... 0,3 g
- Butyl hydroxyanisole..... 0,01 g
- Carbonate de magnésium..... 0,55 g
- Violet de manganèse..... 7 g
- 40 - Oxyde de fer..... 2 g

- Mica titane..... 20 g
- Sel préparé selon l'exemple 10..... 0,5 g
- Parfum..... 0,4 g

EXEMPLE 17 : On prépare selon l'invention une composition sous  
5 forme d'une poudre en procédant au mélange des ingrédients  
suivants:

- Talc..... 77,5 g
- Oxyde de Zinc..... 23,8 g
- Stéarate de Zinc..... 2,1 g
- 10 - Sel préparé selon l'exemple 8..... 0,3 g
- Laque d'aluminium de D et C Yellow 5..... 0,7 g
- Parfum..... 1,1 g

EXEMPLE 18 : On prépare selon l'invention une composition dite  
"traceur-liner" en procédant au mélange des ingrédients suivants:

- 15 - Acide stéarique..... 1 g
- Huile de ricin hydrogénée..... 3 g
- Triéthanolamine..... 0,4 g
- Méthylhydroxy propyl cellulose..... 2,5 g
- Monostéarate de polyéthylène glycol..... 12 g
- 20 - Parahydroxybenzoate de méthyle..... 0,1 g
- Parahydroxybenzoate de propyle..... 0,1 g
- Parahydroxybenzoate d'éthyle..... 0,1 g
- Silicates à haute teneur en Mg..... 0,5 g
- Dioxyde de titane..... 10 g
- 25 - Bleu outremer..... 0,8 g
- Sel préparé selon l'exemple 10..... 0,3 g
- Oxyde de fer noir..... 2 g
- Eau permutée stérile q.s.p..... 100 g

EXEMPLE 19 : On prépare selon l'invention un fard à joues sous  
30 forme d'une émulsion huile-dans-l'eau en procédant au mélange des  
ingrédients suivants:

- Acide stéarique..... 2,5 g
- Monostéarate de sorbitan  
polyoxyéthyléné à l'aide de 20 moles d'oxyde  
35 d'éthylène..... 0,5 g
- Huile de vaseline..... 10 g
- Triéthanolamine..... 1 g
- Sorbitol..... 5 g
- Silicates à haute teneur en Mg..... 3 g
- 40 - Dioxyde de titane..... 3 g

- Oxyde de fer noir.....	0,1 g
- Oxyde de fer jaune.....	3 g
- <u>Sel préparé selon l'exemple 8</u> .....	2 g
- Mica titane.....	5 g
5 - Parahydroxybenzoate de méthyle.....	0,2 g
- Parahydroxybenzoate de propyle.....	0,150 g
- Eau permutée stérile q.s.p.....	100 g

EXEMPLE 20 : On prépare selon l'invention un fond de teint en procédant au mélange des ingrédients suivants:

10 - Acide stéarique.....	5,5 g
- Alcool cétylique.....	1,2 g
- Oléate de décyle.....	12,8 g
- Huile de vaseline.....	6,1 g
- Stéarate de polyéthylène glycol.....	0,7 g
15 - 2,4,4' trichloro-2'hydroxy-biphényl éther.....	0,15 g
- Triglycéride d'acide gras saturés C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub> .....	3,6 g
- Propylèneglycol.....	4 g
20 - Triéthanolamine.....	1 g
- Eau permutée stérile.....	84,65 g
- Parahydroxybenzoate de méthyle.....	0,2 g
- Parahydroxybenzoate de propyle.....	0,1 g
- Oxyde de fer jaune.....	1 g
25 - <u>Sel préparé selon l'exemple 8</u> .....	0,8 g
- Oxyde de fer noir.....	0,2 g
- Dioxyde de titane rutilé.....	8 g

EXEMPLE 21 : On prépare selon l'invention un vernis à ongles en procédant au mélange des ingrédients suivants:

30 - Nitrocellulose 1/2 seconde.....	12 g
- Copolymère arylsulfonamide formaldéhyde....	8 g
- Camphre.....	2 g
- Phtalate de butyle.....	4 g
- Acétate d'éthyle.....	10 g
35 - Toluène.....	20 g
- Alcool éthylique.....	3 g
- Alcool butylique.....	3 g
- Acétate de butyle.....	38 g
- Bentone 27.....	1 g
40 - Acide phosphorique.....	0,01 g

- Oxyde de titane..... 0,5 g
- Laque de zirconium de D et C Yellow 5..... 0,5 g
- Oxyde de fer brun..... 0,3 g
- Sel préparé selon l'exemple 8..... 0,7 g

5 EXEMPLE 22 : On prépare selon l'invention un fard à paupières sous forme d'une émulsion eau-dans-l'huile en procédant au mélange des ingrédients suivants:

- Ester d'acide gras saturé et de sorbitan... 4 g
- Cire microcristalline..... 5 g
- 10 - Cire d'abeilles..... 2 g
- Huile de paraffine..... 8 g
- Parahydroxybenzoate de méthyle..... 0,3 g
- Mica titane pigment..... 10 g
- Poudre de polyéthylène..... 4,5 g
- 15 - Sel préparé selon l'exemple 10..... 0,5 g
- Eau permutée stérile q.s.p..... 100 g

EXEMPLE 23 : On prépare selon l'invention un mascara en procédant au mélange des ingrédients suivants:

- Cire de carnauba..... 10 g
- 20 - Cérésine..... 9 g
- Stéarate de triéthanolamine..... 12 g
- Hydroxyéthyl cellulose..... 2 g
- Oxyde de fer noir..... 10 g
- Parahydroxybenzoate de méthyle..... 0,3 g
- 25 - Mercurithiolate de sodium..... 0,002 g
- Sel préparé selon l'exemple 8..... 1 g
- Eau déminéralisée q.s.p..... 100 g

EXEMPLE 24 : On prépare selon l'invention un fond de teint anhydre sous forme d'un stick en procédant au mélange des ingrédients suivants:

- Cire de carnauba..... 6 g
- Huile de paraffine..... 22 g
- Lanolate d'isopropyle..... 4 g
- Myristate d'isopropyle..... 33,15 g
- 35 - Isononyl isononanoate..... 6 g
- Parahydroxybenzoate de propyle..... 0,1 g
- Carbonate de magnésie..... 6 g
- Talc..... 12 g
- Bioxyde de titane..... 9 g
- 40 - Oxyde de fer jaune..... 0,9 g

- Oxyde de fer noir.....	0,25 g
- <u>Sel préparé selon l'exemple 10</u> .....	0,4 g
- Parfum.....	0,2 g

---

100 g

5

EXEMPLE 25 : On prépare selon l'invention un fard à paupières sous forme d'une poudre compactée en procédant au mélange des ingrédients suivants:

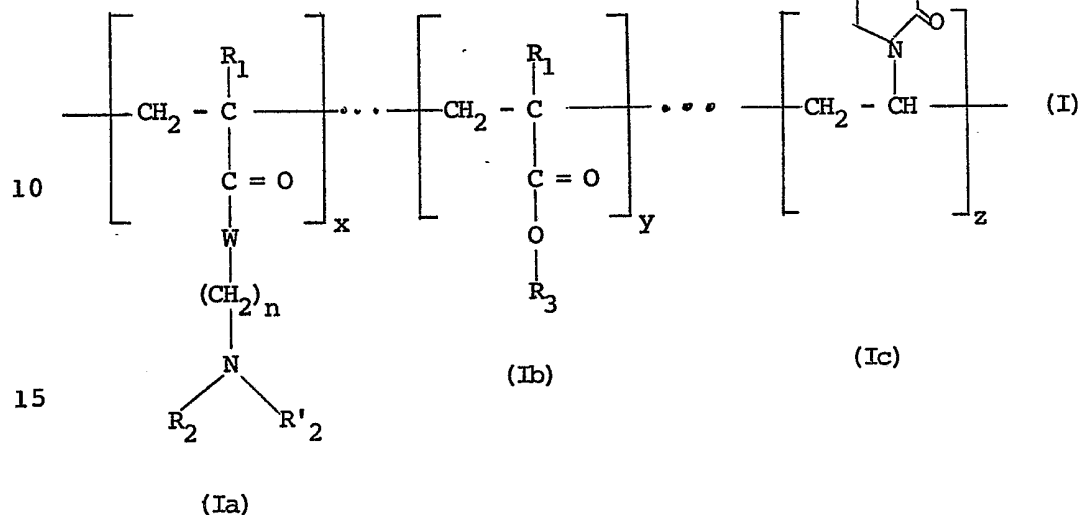
- Talc.....	14,99 g
10 - Violet de manganèse.....	15 g
- <u>Sel préparé selon l'exemple 10</u> .....	7 g
- Oxyde de fer.....	3 g
- Oxychlorure de bismuth.....	10 g
- Micas.....	15 g
15 - Dioxyde de titane.....	17 g
- Carmin de cochenille.....	3 g
- Huile de vaseline.....	8,7 g
- Myristate d'isopropyle.....	1,2 g
- Alcool oléique.....	1,5 g
20 - Phytostérol.....	0,9 g
- Oléate de polypeptides.....	0,9 g
- Huile de ricin.....	1,8 g
- Butyl hydroxyanisole.....	0,01 g

---

100 g

# REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de sels de colorants acides porteurs d'au moins une fonction acide, caractérisé par le fait qu'il consiste à faire réagir en milieu solvant organique ledit colorant sur un copolymère correspondant à la formule suivante:



dans laquelle:

n est 2 ou 3

W représente une liaison - O - ou - NH - ,

R<sub>1</sub> représente H ou -CH<sub>3</sub>

R<sub>2</sub> et R'<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical alkyle inférieur ayant de 1 à 3 atomes de carbone,

R<sub>3</sub> représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 18 atomes de carbone,

x représente de 5 à 95% en poids, de préférence de 15 à 75%,

y représente de 5 à 95% en poids, de préférence de 25 à 85%,

et z représente de 0 à 20% en poids,

x + y + z étant égal à 100%,

et à laver le sel obtenu jusqu'à élimination totale du colorant non salifié.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est réalisé à température ambiante et sous agitation pendant un temps compris entre environ 3 et 15h.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le milieu solvant organique est un solvant unique ou un mélange de solvants pris dans le groupe constitué par l'éthanol, l'acétate d'éthyle, le toluène, le

cyclohexane, l'acétone et l'acétate de butyle.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le sel obtenu est lavé à l'aide d'un solvant tel que l'éthanol ou l'acétate d'éthyle.

5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le colorant acide est un colorant halogénoacide tels ceux connus sous les dénominations de "D et C Red 21", "D et C Orange 5", "D et C Red 27", "D et C Orange 10" et "D et C Red 3".

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le colorant acide est un colorant de la série azoïque tels ceux connus sous les dénominations de "D et C Red 7", "D et C Red 8", "D et C Red 33", "D et C Yellow 5", "D et C Yellow 6", sous leur forme acide libre, ainsi  
15 que le "D et C Red 2" et le "D et C Red 4".

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le colorant acide est un colorant de la série anthraquinonique et notamment celui connu sous la dénomination de "D et C Green 5".

20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les motifs (Ia) du copolymère dérivent de la polymérisation de monomères pris dans le groupe constitué par: les acrylates et méthacrylates de N,N-diméthylamino-2 éthyle, de N,N-diéthylamino-2 éthyle, de N,N-  
25 diméthylamino-3 propyle, de N,N-diéthylamino-3 propyle, et les acrylamides et méthacrylamides de N,N-diméthylamino-2 éthyle, de N,N-diéthylamino-2 éthyle, de N,N-diméthylamino-3 propyle et de N,N-diéthylamino-3 propyle.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications  
30 précédentes, caractérisé par le fait que les motifs (Ib) du copolymère dérivent de la polymérisation de monomères pris dans le groupe constitué par: les acrylates et méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'héxyle, de décyle, de dodécyle et de stéaryle.

35 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les polymères de formule (I) ont un poids moléculaire compris entre 3.000 et 100.000 et de préférence entre 5.000 et 70.000.

40 11. Sels de colorants acides obtenus selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

12. Composition cosmétique liquide, semi-solide ou solide, caractérisée par le fait qu'elle contient en tant que substance colorante au moins un sel tel qu'obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

5           13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la substance colorante est comprise entre 0,1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

10           14. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, caractérisée par le fait qu'elle contient également des charges inorganiques ou organiques à une concentration comprise entre 0,1 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

15           15. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des agents nacrants tels que l'oxychlorure de bismuth, le mica titane et les cristaux de guanine.

20           16. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de stick et contient jusqu'à 99,9% en poids d'un corps gras constitué d'au moins une cire et éventuellement d'au moins une huile.

25           17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait qu'elle contient jusqu'à 40% en poids d'eau par rapport au poids total de la composition.

          18. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de pâte ou de crème anhydre ou aqueuse.

30           19. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une émulsion eau-dans-l'huile ou huile-dans-l'eau, la phase grasse représentant de 1 à 98,8% en poids, la phase eau de 1 à 98,8% et l'agent émulsionnant de 0,1 à 30% en poids par rapport au poids total de la composition.

35           20. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme d'une poudre compacte ou libre et contient une charge telle que du talc, du kaolin, de l'amidon, de la poudre de polyéthylène ou de la poudre de polyamide.

40           21. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée par le fait qu'elle se présente



sous forme d'un vernis à ongles et contient dans une base pour vernis de 0,1 à 5% en poids d'au moins un sel d'un colorant acide tel qu'obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 21, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des ingrédients cosmétiques conventionnels tels que des parfums, des agents anti-oxydants, des conservateurs et des filtres UV.