

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 136 656

21 N° d'enregistrement national : 22 05848

51 Int Cl⁸ : A 61 K 8/34 (2022.01), A 61 K 8/36, 8/86, A 61 Q 1/
00, 19/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 15.06.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.12.23 Bulletin 23/51.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : L'OREAL SA — FR.

72 Inventeur(s) : GUITTOT MARINE et BOUSSOURA
BOUDIAF.

73 Titulaire(s) : L'OREAL SA.

74 Mandataire(s) :

54 Composition de maquillage comprenant un polyphénol, un composé polyoxyalkyléné ou polyglycérolé, un mélange d'isopropanol et d'éthanol, et procédé la mettant en œuvre.

57 Composition de maquillage comprenant un polyphénol, un composé polyoxyalkyléné ou polyglycérolé, un mélange d'isopropanol et d'éthanol, et procédé la mettant en œuvre

L'invention a pour objet une composition de maquillage et/ou de soin de la peau et/ou des lèvres, de préférence des lèvres, plus particulièrement de maquillage, comprenant:

a) au moins un polyphénol X comprenant au moins deux groupements phénols différents;

b) au moins un composé Y choisi parmi ceux aptes à former au moins deux liaisons hydrogène avec lesdits groupements phénols du polyphénol X, de préférence non ionique; polyoxyéthyléné et/ou polyoxypropyléné et/ou (poly)glycérolé;c) au moins un mélange de mono-alcools en C2-C8, comprenant au moins de l'éthanol et de l'isopropanol dans un rapport pondéral isopropanol/éthanol varie de 5/95 à moins de 100/0.

L'invention a également pour objet un procédé de maquillage et/ou de soin de la peau et/ou des lèvres, en particulier des lèvres, dans lequel on applique la composition précitée.

FR 3 136 656 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition de maquillage comprenant un polyphénol, un composé polyoxyalkyléné ou polyglycérolé, un mélange d'isopropanol et d'éthanol, et procédé la mettant en œuvre

- [0001] La présente invention a pour objet une composition de maquillage et/ou de soin de la peau et/ou des lèvres, comprenant au moins un composé de type polyphénol, au moins un composé Y capable de former des liaisons hydrogène avec le polyphénol et comprenant des motifs polyoxyalkyléné et/ou (poly)glycérolés, au moins un mélange d'alcools en C2-C8 comprenant au moins de l'éthanol et de l'isopropanol.
- [0002] Depuis quelques années, les consommatrices sont de plus en plus exigeantes sur la composition de leurs produits cosmétiques et cherchent en particulier à utiliser des produits comprenant une teneur de plus en plus importante en ingrédients naturels ou d'origine naturelle, en ingrédients dont l'impact environnemental est minimisé et/ou des ingrédients qui sont compatibles avec de nombreux conditionnements.
- [0003] La présence des polyphénols et en particulier ceux d'origine naturelle, est particulièrement recherchée pour leurs propriétés bénéfiques pour les matières kératiniques. Cependant, les compositions comprenant de tels composés ne donnent pas entière satisfaction en termes de stabilité dans le temps, en particulier quand elles contiennent des teneurs significatives en alcools courts (en particulier en C2-C8). En effet, ce type de composé, en milieu alcoolique, plus spécialement éthanolique, est sensible aux réactions d'hydrolyse, de transestérification. Ces réactions sont à l'origine de l'apparition au cours du temps, d'acide gallique et de ses esters. Or l'acide gallique et ses esters sont connus pour leur pouvoir sensibilisant sur la peau et les lèvres et donc leur taux respectif dans les compositions doit être et rester très limité au cours du temps.
- [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, qui produisent après application sur la peau et/ou les lèvres, un dépôt homogène et des propriétés sensorielles agréables telle que la perception d'un film très fin, une bonne tenue dans le temps de l'effet attendu par la composition, sans les inconvénients évoqués précédemment.
- [0005] Ces objectifs et d'autres sont atteints par la présente invention qui a pour objet une composition de maquillage et/ou de soin de la peau et/ou des lèvres, de préférence des lèvres, plus particulièrement de maquillage, comprenant /
- a) au moins un polyphénol X comprenant au moins deux groupements phénols différents ;

b) au moins un composé Y choisi parmi ceux aptes à former au moins deux liaisons hydrogène avec lesdits groupements phénols du polyphénol X, de préférence non ionique ; polyoxyéthyléné et/ou polyoxypropyléné et/ou (poly)glycérolé ;
 c) au moins un mélange de mono-alcools en C2-C8, comprenant au moins de l'éthanol et de l'isopropanol dans un rapport pondéral isopropanol/éthanol variant de 5/95 à moins de 100/0.

- [0006] L'invention a également pour objet un procédé de maquillage et/ou de soin de la peau et/ou des lèvres, en particulier des lèvres, dans lequel on applique la composition précitée.
- [0007] D'autres aspects et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui vont suivre.
- [0008] Dans le cadre de la présente invention, il est indiqué que la peau désigne la peau du visage (joues, paupières, contour des yeux), du corps, des mains.
- [0009] Les compositions de maquillage et/ou de soin de la peau et/ou des lèvres selon l'invention sont des compositions cosmétiques. Cela sous-entend qu'elles comprennent avantageusement un milieu physiologiquement acceptable. Par "physiologiquement acceptable", on entend compatible avec la peau et/ou les lèvres, 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.
- [0010] On entend au sens de l'invention par « interaction par liaison hydrogène », une interaction impliquant un atome d'hydrogène d'un des deux réactifs et un hétéroatome électro-négatif de l'autre réactif comme l'oxygène, l'azote, le soufre et le fluor. Dans le cadre de l'invention, la ou les liaison(s) hydrogène se fait (font) entre la ou les fonction(s) hydroxyle(s) (OH) du ou des groupement(s) phénol(s) réactif(s) du polyphénol X et le ou les groupe(s) hydroxyle(s) du composé Y apte à réagir par liaison(s) hydrogène avec le polyphénol X.
- [0011] La présente l'invention comprend plus particulièrement la mise en œuvre d'un agent de revêtement obtenu par interaction par liaisons hydrogène, d'au moins un polyphénol X avec au moins un composé Y. Plus particulièrement, ledit agent de revêtement est à l'état latent dans la composition selon l'invention et n'apparaît totalement qu'in situ, c'est-à-dire une fois la composition appliquée sur la peau et/ou les lèvres. Autrement dit, dans la composition selon l'invention, avant son application, les conditions (ingrédients, teneurs) sont telles qu'elles ne favorisent pas l'interaction des polyphénol(s) X et composé(s) Y entre eux. De préférence, ces composés ne précipitent pas dans la composition avant son application.
- [0012] La composition selon l'invention est avantageusement sous une forme liquide à température ambiante.

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

[0014] Par « pression atmosphérique », on entend 760 mm de Hg soit $1,013 \cdot 10^5$ Pascals.

POLYPHENOL X

[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 groupements 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.

[0017] Par « groupements phénols différents », on entend des groupements phénols chimiquement différents (ne comportant pas les mêmes substituants).

[0018] Les polyphénols X 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 théarubines) ; 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 catéchiques 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 X 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 X 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 ptéocarinine, l'acutissimine, les tellima-

grandines, 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 rhoipteleanine..

[0025] Selon un mode particulier de l'invention, le polyphénol X est l'épigallocatechine, en particulier un extrait de thé vert de nom INCI GREEN TEA EXTRACT, notamment comprenant au moins 45% d'epigallocatechine 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 X 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 X, l'acide tannique. Ce composé est notamment commercialisé sous la dénomination Brewtan F par la société AJINOMOTO OMNICHEM Nv.

[0028] De préférence, la teneur en polyphénol est d'au moins 2 % en poids, de préférence comprise entre 2 et 30% en poids, et encore plus particulièrement de 3 à 25 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

COMPOSE Y

[0029] Le ou les composés Y aptes à former au moins deux liaisons hydrogène avec lesdits groupements phénols du polyphénol X sont donc des composés, hydrocarbonés ou siliconés, polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés et/ou (poly)glycérolés.

[0030] Selon un mode particulier, le ou les composés Y, dans le milieu de la composition, ne comportent pas de groupe anionique dans leur structure chimique, et en particulier sont non-ioniques.

[0031] De préférence, le(s) composé(s) Y est/sont choisi(s) parmi les composés dont la masse molaire est supérieure à 200 g/mol, plus particulièrement supérieure à 350 g/mol.

[0032] Ils sont plus particulièrement choisis parmi les composés siliconés linéaires, ramifiés ou réticulés, polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés et/ou polyglycérolés, les alcools polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les alkylglycols ou glycérine polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les polyéthylenglycols, les Poloxamer, les esters polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés et/ou (poly)glycérolés, les esters de

sorbitol ou de sorbitane polyoxyéthylénés et les Polysorbate, les dérivés esters ou éthers de sucres polyoxyéthylénés, les alkylamines polyoxyéthylénées, ainsi que leurs mélanges.

[0033] **Les composés siliconés polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés**

[0034] Les polydimethylsiloxanes non ioniques, linéaires, ramifiés ou réticulés, polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés et/ou polyglycérolés comprenant de 2 à 50 motifs oxyéthylénés et/ou comprenant de 2 à 50 motifs oxypropylénés et/ou comprenant de 2 à 20 motifs glycérolés, comprenant éventuellement un groupement alkyle comprenant de 6 à 22 atomes de carbone ; les polydiméthylsiloxanes non ioniques à fonctions ester(s), polyoxyéthylénées, comprenant de 2 à 50 motifs oxyéthylénés ; ainsi que leurs mélanges.

[0035] De préférence, le ou les composés Y est/sont choisis parmi les composés suivants désignés par leur nom INCI : PEG-10 dimethicone, PEG-12 dimethicone, PEG-9 polydimethyl-siloxyethyl dimethicone, lauryl PEG-9 polydimethylsiloxyethyl dimethicone, dimethicone/PEG-10/15 crosspolymer, PEG/PPG-17/18 Dimethicone, PEG/PPG-18/18 Dimethicone, PEG/PPG-22/24 Dimethicone, bis-PEG-12 dimethicone candelillate, Bis-PEG-12 dimethicone beeswax, Dimethicone/polyglycerin-3 crosspolymer ainsi que leurs mélanges.

[0036] **Les alcools polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés**

[0037] Parmi les composés de ce type on peut citer, seuls ou en mélanges :

[0038] * Les alcools gras polyoxyéthylénés de type $R(O-CH_2-CH_2)_o-OH$, R représentant un radical alkyl en C8-C30, o représentant un nombre entier moyen allant de 2 à 50, notamment choisis parmi le Ceteth-2, le Ceteth-10, le Ceteth-20, le Ceteth-25, le Ceteth-40, 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-10, le Cetareth-12, le Cetareth-15, le Cetareth-20, le Cetareth-25, le Cetareth-30, le Cetareth-33, le Coceth-7, le Trideceth-12, et leurs mélanges.

[0039] * Les alcools polyoxyéthylénés et oxypropylénés de type : $R-(O-C(CH_3)_H-CH_2)_o-(O-CH_2-CH_2)_p-OH$; R représentant un radical alkyl en C₄-C₃₀, o et p, indépendamment l'un de l'autre, représentant un nombre entier moyen allant de 1 à 50. De préférence, le composé Y est choisi parmi les composés dont le nom INCI est le suivant : PPG-26-buteth-26, PPG-12-buteth-16, PPG-5-ceteth-20, PPG-4-ceteth-20, PPG-6-décyltétradeceth-30, et leurs mélanges.

[0040] **Les alkylglycols ou glycérine polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés**

[0041] On peut citer notamment, seuls ou en mélanges :

[0042] * Les glycérines polyoxyéthylénées, en particulier la glycérine oxyéthylénée 26 OE

(Glycereth-26).

- [0043] * Les alcanediols polyoxyalkylénés comme le PEG-8 Caprylyl Glycol.
- [0044] * Les composés de type : $R-(O-CH_2-CH_2)_o-O-CH_2-CH(R')OH$ en particulier le Cetareth-60 Myristyl Glycol.
- [0045] * Les alkyl glycol éthers polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés comme le PPG-1-PEG-9 Lauryl Glycol Ether.
- [0046] * Les composés de type $H(O-CR-CH_2)_o-(CH_2-CH_2-O)_p-(CH_2-C(R)H-O)rH$ en particulier le PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer.

Les polyéthyléneglycols

- [0047] En ce qui concerne ces composés, ces derniers peuvent être choisis, seuls ou en mélanges, parmi 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, et leurs mélanges.

Les Poloxamer

- [0048] Conviennent à la réalisation de l'invention les Poloxamer (nom INCI) qui correspondent en particulier à la formule suivante : $HO-(CH_2-CH_2-O)_n-(CHCH_3-CH_2-O)_o-(CH_2-CH_2-O)_p-H$, et par exemple choisis parmi le Poloxamer 124, le Poloxamer 184, le Poloxamer 338, le Poloxamer 124, le Poloxamer 184, le Poloxamer 184, le Poloxamer 338, ainsi que leurs mélanges.

- [0049] **Les esters polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés et/ou polyglycérolés**

- [0050] Conviennent par exemple :

- [0051] * Les esters de polyéthylène glycol et d'acide de type :

$R-CO-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ ou

$R-CO-(O-CH_2-CH_2)_q-O-CO-R$ ou

$R-CO-(O-CH_2-CH_2)_q-O-R$ ou

$R-O-(CH(CH_3)-(CH_2))_p-(O-CH_2-CH_2)_q-O-CO-R$

Dans lesquelles R représentent, identiques ou non, des groupements hydrocarbonés saturés ou non, en C₂-C₂₀ ; n, p, q, nombres entiers moyens, identiques ou non, variant de 2 à 150.

Ils peuvent être 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 Propyléneglycol Ceteth-3 Acetate, le PEG-30 Dipolyhydroxystearate, ainsi que leurs mélanges.

- [0052] * Les esters de glycérol et d'acide(s) carboxylique(s) ou de polymère(s) d'acide(s) carboxylique(s) éventuellement hydroxylés en C₆-C₄₀, plus particulièrement en C₈-C₃₀

, ou dérivés d'huiles végétales, lesdits esters étant polyoxyéthylénés, comprenant de 2 à 200 motifs oxyéthylénés, plus préférentiellement de 2 à 100 motifs oxyéthylénés, encore plus particulièrement entre 2 et 80 motifs oxyéthylénés. Ces composés se trouvent plus particulièrement sous forme de mono-, di- ou tri- glycérides, seuls ou en mélanges. A titre d'exemples de tels esters, on peut citer le PEG-6 Caprylic/Capric Glycerides, le PEG-60 Almond Glycerides, le PEG-10 Olive Glycerides, le PEG-45 Palm Kernel Glycerides, le PEG-7 Glyceryl Cocoate, le PEG-30 Glyceryl Cocoate, le PEG-40 Hydrogenated Castor Oil, le PEG-60 Hydrogenated Castor Oil, le PEG-30 Glyceryl Stearate, le PEG-200 Glyceryl Stearate, le PEG-20 Glyceryl Triisostearate, le PEG-70 Mango Glycerides, Hydrogenated Palm/Palm Kernel Oil PEG-6 Esters, le PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmate, le PEG-7 Glyceryl Cocoate, le mélange de glycérides de palme polyoxyéthylénés (200 OE) et de coprah polyoxyéthylénés (7 OE), ainsi que leurs mélanges.

[0053] * Les esters de polyglycérol comprenant 2 à 20 motifs glycérol et d'acide(s) carboxylique(s) ou de polymère(s) d'acide(s) carboxylique(s), saturé(s) ou insaturé(s), comprenant 6 à 40 atomes de carbone, de préférence 8 à 30 atomes de carbone, ou des esters de polyglycérol comprenant 2 à 20 motifs glycérol et dérivés d'huiles végétales, ainsi que leurs mélanges. De préférence, les composés Y sont choisis parmi les esters polyglycérolés comprenant 2 à 20 motifs glycérol et d'acide(s) carboxylique(s), saturé(s) ou insaturé(s), comprenant 6 à 40 atomes de carbone, de préférence 8 à 30 atomes de carbone, ou encore dérivés d'huiles végétales, et leurs mélanges. Les acides carboxyliques peuvent entre autre comprendre 1 à 3 groupements carboxyliques, et de préférence, sont des monoacides carboxyliques. Les composés polyglycérolés sont plus particulièrement des mono-, di- ou tri- esters. A titre d'exemples on peut citer les composés suivants, désignés par leur nom INCI : Polyglycéryl-2 Stearate, Polyglycéryl-2 Isostearate, Polyglycéryl-2 Diisostéarate, Polyglycéryl-3 Diisostearate, Polyglycéryl-3 Dicitrate/Stearate, Polyglycéryl-4 Diisostearate, Polyglycéryl-4 Caprate, Polyglycéryl-4 Laurate, Polyglycéryl-5 Laurate, Polyglycéryl-5 oleate, Polyglycéryl-6 Caprylate, Polyglycéryl-6 dicaprate, Polyglycéryl-6 Distearate, Polyglycéryl-6 Caprylate/Caprate, Polyglycéryl-6 Dioleate, Polyglycéryl-6 trilaurate, Polyglycéryl-10 Laurate, Polyglycéryl-10 Dioleate, les esters d'huile d'amandon d'abricot (Apricot Kernel Oil) polyglycérolés comprenant 3 à 10 motifs glycérol, ainsi que leurs mélanges.

[0054] * Les beurres polyoxyéthylénés, en particulier le beurre de karité polyoxyéthyléné.

[0055] * Les cires polyoxyéthylénées, 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, et leurs mélanges

- [0056] * Les dihydrocholesteryl esters polyoxyéthylénés en particulier le Dihydrocholeth-30.
- [0057] * Le PEG-55 Propylene Glycol Oleate.
- [0058] * Les esters de pentaérythritol polyoxyéthylénés, en particulier choisis parmi le PEG-150 Pentaerythrityl Tetrastearate.
- [0059] * Les esters glycérolés polyoxyéthylénés comme le Glycereth-25 PCA Isostearate,
- [0060] * Les lanolines polyoxyéthylénées comme le Laneth-15,
- [0061] * Leurs mélanges.
- [0062] **Les esters de sorbitol ou sorbitane polyoxyéthylénés et Polysorbate**
- [0063] Ces composés sont plus particulièrement choisis parmi les esters de sorbitol ou de sorbitane (appelé également sorbitan) et d'acide(s) carboxylique(s), saturé(s) ou non, en C₆-C₄₀, avantageusement en C₈-C₃₀, et comprennent 2 à 50 motifs oxyéthylénés.
- [0064] Parmi les Polysorbate (nom INCI), on peut citer tout particulièrement les composés de noms INCI suivants : le Polysorbate-20, le Polysorbate-21, le Polysorbate-60, le Polysorbate-61, le Polysorbate-80, le Polysorbate-85, ainsi que leurs mélanges. En ce qui concerne les esters, on peut citer le PEG-40 Sorbitan Peroleate.
- [0065] **Les dérivés esters ou éthers de sucres polyoxyéthylénés**
- [0066] Les dérivés de sucres sont plus particulièrement des dérivés de glucose comme par exemple les alkylglucoses polyoxyéthylénés tels que les composés définis par les noms INCI suivants : le Methyl-Gluceth-10, le Méthyl-Gluceth-20. Conviennent également les esters de sucre polyoxyéthylénés comme par exemple les composés de nom INCI suivants : le PEG-120 Methyl Glucose Dioleate, le PEG-20 Methyl Glucose Sesquisteate, ainsi que leurs mélanges.
- [0067] **Les (poly)amines polyoxyéthylénées** ,
- [0068] Conviennent à la réalisation de l'invention, les alkylamines polyoxyéthylénées , plus particulièrement de formule R-N[(CH₂-CH₂-O)_H]_q [(CH₂-CH₂-O)_rH] avec R représentant un groupement hydrocarboné, saturé ou non, en C₈-C₃₀, et q ou r, identiques ou non, représentent un nombre entier moyen allant de 1 à 50 et en particulier le PEG-2-Oleamine. Peuvent également convenir les polyamines polyoxyéthylénées comme par exemple la PEG-15 Cocopolyamine.
- [0069] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, le ou les composés Y sont choisis parmi :
- * Les alcools gras polyoxyéthylénés de type R(O-CH₂-CH₂)_o-OH, R représentant un radical alkyl en C₈-C₃₀, o représentant un nombre entier moyen allant de 2 à 50 ;
 - * Les alcools polyoxyéthylénés et oxypropylénés de type : R-(O-C(CH₃)_H-CH₂)_o-(O-CH₂-CH₂)_p-OH ; R représentant un radical alkyl en C₄-C₃₀, o et p, indépendamment l'un de l'autres, représentant un nombre entier moyen allant de 1 à 50 ;
 - * Les esters de polyglycérol comprenant 2 à 20 motifs glycérol et d'acide(s) car-

boxylique(s) ou de polymère(s) d'acide(s) carboxylique(s), saturé(s) ou insaturé(s), comprenant 6 à 40 atomes de carbone, ou de dérivés d'huiles végétales ;

* Les esters de glycérol et d'acide(s) carboxylique ou de polymère d'acide(s) carboxylique, saturé(s) ou insaturé(s) en C₆-C₄₀, plus particulièrement en C₈-C₃₀, ou dérivés d'huiles végétales, lesdits esters étant (poly)oxyéthylénés, comprenant de 1 à 200 motifs oxyéthylénés, plus particulièrement de 1 à 100, voire de 1 à 80 motifs oxyéthylénés ;

* Les Polysorbate ;

* Leurs mélanges.

[0070] Selon une variante très avantageuse de l'invention, le ou les composés Y sont choisis parmi les esters de polyglycérol comprenant 2 à 20 motifs glycérol et d'acide(s) carboxylique(s) ou de polymère(s) d'acide(s) carboxylique(s), saturé(s) ou insaturé(s), comprenant 6 à 40 atomes de carbone. De façon encore plus préférée, ils sont choisis parmi les composés suivants, désignés par leur nom INCI : Polyglycéryl-2 Stearate, Polyglyceryl-2 Isostearate, Polyglyceryl-2 Diisostéarate, Polyglyceryl-3 Diisostearate, Polyglyceryl-3 Dicitrate/Stearate, Polyglycéryl-4 Diisostearate, Polyglyceryl-4 Caprate, Polyglyceryl-4 Laurate, Polyglyceryl-5 Laurate, Polyglyceryl-5 oleate, Polyglyceryl-6 Caprylate, Polyglyceryl-6 dicaprate, Polyglyceryl-6 Distearate, Polyglyceryl-6 Caprylate/Caprate, Polyglyceryl-10 Laurate, Polyglyceryl-10 Dioleate, ainsi que leurs mélanges.

[0071] Conformément à un mode de réalisation particulier de l'invention, la teneur en composé(s) Y représente au moins 1 % en poids, plus particulièrement au moins 2 % en poids, de préférence de 2 à 40 % et encore plus préférentiellement de 3 à 35% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.

[0072] Plus particulièrement, le rapport de la masse de(s) polyphénol X, exprimée de matière active, à la masse des composés Y, exprimée de matière active, varie entre 0,25 et 3, de préférence entre 0,5 et 2.

MONO ALCOOLS EN C2-C8

[0073] Comme indiqué auparavant, la composition selon l'invention comprend au moins un mélange de mono-alcools en C₂-C₈, plus particulièrement en C₂-C₅, dans lequel sont au moins présents l'éthanol et l'isopropanol. En particulier le rapport pondéral isopropanol/éthanol varie de 5/95 à moins de 100/0.

[0074] Conformément à un mode de réalisation plus préféré de l'invention, le rapport pondéral isopropanol/éthanol varie de 5/95 à 99/1, notamment de 10/90 à 95/5, et encore plus préférentiellement de 15/85 à 95/5, voire 40/60 à 95/5.

[0075] Plus particulièrement, la teneur en mono alcools en C₂-C₈, de préférence en C₂-C₅, est supérieure ou égale à 25 % en poids, de préférence comprise entre 25 et 98% en poids, plus particulièrement comprise entre 30 et 85 % en poids et encore plus particu-

lièrement entre 35 et 80% en poids, par rapport au poids total de la composition.

EAU ET SOLVANTS HYDROSOLUBLES

- [0076] La composition peut éventuellement comprendre de l'eau. Il peut s'agir d'une eau déminéralisée, ou encore d'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 d'une eau thermale.
- [0077] Plus particulièrement la teneur en eau est inférieure ou égale à 20% en poids, de préférence inférieure ou égale à 15% en poids d'eau, est inférieure ou égale à 10% poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0078] Conformément à un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention, la teneur en eau de la composition est comprise entre 0 et 5% en poids, bornes comprises, par rapport au poids total de ladite composition.
- [0079] Conformément à un mode de réalisation préféré de l'invention, la teneur en eau est inférieure à 5% en poids, plus particulièrement inférieure à 2% en poids, et plus particulièrement encore inférieure à 1% en poids, par rapport au poids de la composition. Selon un mode particulier la composition est anhydre. Il est à noter que dans un tel cas, l'eau n'est pas ajoutée délibérément dans la composition mais peut être présente en faibles quantités, voire à l'état de trace dans les différents produits utilisés.
- [0080] Si la composition comprend de l'eau, alors le pH de la phase aqueuse est avantageusement inférieur à 8,0, plus préférentiellement inférieur à 7,0, et plus particulièrement varie de 2 à 6.
- [0081] La composition peut éventuellement comprendre d'autres ingrédients ou solvants 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 di-propylène glycol ; les cétones en C₃-C₄, les aldéhydes en C₂-C₄.

ACIDES CARBOXYLIQUES / ACIDE PHYTIQUE

- [0082] La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins un acide carboxylique hydroxylé choisi parmi les acides mono- ou poly-carboxyliques non aromatiques en C₂-C₁₀ ou aromatiques en C₆, portant au moins un radical OH libre en position alpha ou bêta d'un groupement acide carboxylique libre ou engagé dans un hétérocycle ; parmi l'acide férulique, l'acide acétique, et parmi l'acide phytique, ainsi que leurs mélanges.
- [0083] Plus particulièrement, l'acide carboxylique hydroxylé comprend un groupement carboxylique (appelé aussi indifféremment groupement acide carboxylique) engagé dans un hétérocycle ou comprend 1 à 4 groupements carboxyliques libres.
- [0084] Plus particulièrement, le nombre de radicaux hydroxyles libres varie de 1 à 4.

- [0085] Conviennent également à la réalisation de l'invention les acides carboxyliques hydroxylés, peuvent également comprendre une fonction ester. Cette fonction ester est plus particulièrement obtenue par réaction d'un radical hydroxyle libre avec un acide carboxylique, saturé ou non, comprenant 2 à 20 atomes de carbone.
- [0086] Selon une première variante, l'acide carboxylique hydroxylé est choisi parmi les acides mono- ou poly-carboxyliques non aromatiques en C₂-C₁₀, portant au moins un radical OH en position alpha d'un groupement acide carboxylique libre ou engagé dans un hétérocycle ; l'acide carboxylique hydroxylé comprenant un groupement acide carboxylique engagé dans un hétérocycle ou comprenant 1 à 4 groupements acides carboxyliques libres ; le nombre de radicaux hydroxyles libres variant de 1 à 4 ; ledit acide carboxylique hydroxylé pouvant éventuellement comprendre une fonction ester.
- [0087] De préférence, l'acide hydroxylé selon cette variante est choisi parmi les alpha-hydroxyacides tels que notamment l'acide érythorbique, l'acide ascorbique, l'acide citrique, l'acide lactique, ainsi que leurs isomères ; l'acide glycolique, ainsi que leurs mélanges. A titre d'exemple d'acide carboxylique hydroxylé comprenant également une fonction ester, on peut citer les composés obtenus à partir d'acide ascorbique ou érythorbique, portant une fonction ester sur l'un des radicaux hydroxyle libre du groupement dihydroxyéthyle, et tout particulièrement le palmitate d'ascorbyle.
- [0088] Selon une autre variante, l'acide hydroxylé est choisi parmi les acides mono- ou poly-carboxylique aromatiques en C₆, portant un radical OH en position bêta d'un groupement acide carboxylique libre, comme plus particulièrement l'acide salicylique.
- [0089] En ce qui concerne l'acide phytique, il est rappelé que cet acide, d'origine naturelle, correspond à l'ester hexaphosphorique de l'inositol (alcool saturé cyclique en C₆, chaque atome de carbone comprenant un groupement hydroxyle).
- [0090] De préférence, la composition comprend au moins un alpha-hydroxyacide, de préférence ne comprenant pas de fonction ester, ou l'acide phytique, ou un mélange de ceux-ci.
- [0091] Plus particulièrement, la teneur en le(s)dit(s) acide(s) varie de 0,1 à 6 % en poids, plus de particulièrement de 0,2 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

MATIERE COLORANTE

- [0092] La composition selon l'invention peut éventuellement comprendre au moins une matière colorante, synthétique, naturelle ou d'origine naturelle.
- [0093] Plus particulièrement, la teneur en matière(s) colorante(s) de la composition est avantageusement d'au moins 0,01% en poids, plus particulièrement comprise entre 0,05 et 30% en poids, en particulier entre 0,1 et 25% en poids, par rapport au poids total de la composition
- [0094] La/les matière(s) colorante(s) peut/peuvent être choisie(s) parmi les pigments enrobés

ou non enrobés, les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, et leurs mélanges.

Pigments

- [0095] On entend par « pigments » des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans un milieu de la composition, destinées à colorer et/ou opacifier la composition et/ou le dépôt résultant.
- [0096] Selon un premier mode de réalisation particulier, les pigments utilisés sont choisis parmi les pigments minéraux.
- [0097] Par « pigment minéral », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment inorganique. On peut citer, parmi les pigments minéraux utiles dans la présente invention, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, le dioxyde de titane, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium et la poudre de cuivre. Les pigments minéraux suivants peuvent aussi être utilisés : Ta₂O₅, Ti₃O₅, Ti₂O₃, TiO, ZrO₂ en mélange avec TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, CeO₂, ZnS.
- [0098] 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.
- [0099] 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.
- [0100] 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 distributions 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.
- [0101] D[50] représente la taille maximale que présente 50 % en volume les particules.
- [0102] Dans le cadre de la présente invention, les pigments minéraux sont plus particulièrement l'oxyde de fer et/ou le dioxyde de titane. A titre d'exemple, on peut citer plus particulièrement les dioxydes de titane et oxyde de fer, enrobés de stéaroyl glutamate d'aluminium, par exemple commercialisé sous la référence NAI® par la société MIYOSHI KASEI.
- [0103] Comme pigments minéraux utilisables dans l'invention, on peut également citer les

nacres.

- [0104] Par « nacres », il faut comprendre des particules colorées de toute forme, irisées ou non, notamment, produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées et qui présentent un effet de couleur par interférence optique.
- [0105] Les nacres peuvent être choisies parmi les pigments nacrés, tels que le mica titane recouvert avec un oxyde de fer, le mica titane recouvert avec de l'oxychlorure de bismuth, le mica titane recouvert avec de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un colorant organique, ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Il peut également s'agir de particules de mica à la surface desquelles sont superposées au moins deux couches successives d'oxydes métalliques et/ou de matières colorantes organiques.
- [0106] On peut également citer, à titre d'exemple de nacres, le mica naturel recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth.
- [0107] Les nacres peuvent plus particulièrement posséder une couleur ou un reflet jaune, rose, rouge, bronze, orangé, brun, or et/ou cuivré.
- [0108] Parmi les pigments utilisables selon l'invention, on peut également citer ceux à effet optique différent d'un simple effet de teinte conventionnel, c'est-à-dire unifié et stabilisé tel que produit par les matières colorantes classiques, comme, par exemple, les pigments monochromatiques. Au sens de l'invention, « stabilisé » signifie dénué d'effet de variabilité de la couleur avec l'angle d'observation ou encore en réponse à un changement de température.
- [0109] Par exemple, ce matériau peut être choisi parmi les particules à reflet métallique, les agents de coloration goniochromatiques, les pigments diffractants, les agents thermochromes, les agents azurants optiques, ainsi que les fibres, notamment, interférentielles. Bien entendu, ces différents matériaux peuvent être associés de manière à procurer la manifestation simultanée de deux effets, voire d'un nouvel effet conforme à l'invention.
- [0110] Selon un mode particulier, la composition selon l'invention comprend au moins un pigment non enrobé.
- [0111] Selon un autre mode particulier, la composition selon l'invention comprend au moins
- [0112] Ce type de pigment est particulièrement avantageux. Dans la mesure où ils sont traités par un composé hydrophobe, ils manifestent une affinité prépondérante pour une phase huileuse qui peut alors les véhiculer.
- [0113] L'enrobage peut aussi comprendre au moins un composé additionnel non lipophile.
- [0114] Au sens de l'invention, « l'enrobage » d'un pigment selon l'invention désigne de manière générale le traitement en surface total ou partiel du pigment par un agent de surface, absorbé, adsorbé ou greffé sur ledit pigment.
- [0115] Les pigments traités en surface peuvent être préparés selon des techniques de

traitement de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique ou mécanique bien connues de l'homme de l'art. On peut également utiliser des produits commerciaux.

- [0116] L'agent de surface peut être absorbé, adsorbé ou greffé sur les pigments par évaporation de solvant, réaction chimique et création d'une liaison covalente.
- [0117] Selon une variante, le traitement de surface consiste en un enrobage des pigments.
- [0118] L'enrobage peut représenter de 0,1 % à 20 % en poids, et en particulier de 0,5 % à 5 % en poids, du poids total du pigment enrobé.
- [0119] L'enrobage peut être réalisé par exemple par adsorption d'un agent de surface liquide à la surface des particules solides par simple mélange sous agitation des particules et dudit agent de surface, éventuellement à chaud, préalablement à l'incorporation des particules dans les autres ingrédients de la composition de maquillage ou de soin.
- [0120] L'enrobage peut être réalisé par exemple par réaction chimique d'un agent de surface avec la surface des particules solides de pigment et création d'une liaison covalente entre l'agent de surface et les particules. Cette méthode est notamment décrite dans le brevet US 4,578,266.
- [0121] Le traitement de surface chimique peut consister à diluer l'agent de surface dans un solvant volatil, à disperser les pigments dans ce mélange, puis à évaporer lentement le solvant volatil, de manière à ce que l'agent de surface se dépose à la surface des pigments.
- [0122] Lorsque le pigment comprend un enrobage lipophile ou hydrophobe, ce dernier est de préférence présent dans la phase grasse de la composition selon l'invention.
- [0123] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les pigments peuvent être enrobés selon l'invention par au moins un composé choisi parmi les agents de surface siliconés ; les agents de surface fluorés ; les agents de surface fluoro-siliconés ; les savons métalliques ; les acides aminés N-acylés ou leurs sels ; la lécithine et ses dérivés ; le trisostéaryle titanate d'isopropyle ; le sébaçate d'isostéaryle ; les cires naturelles végétales ou animales ; les cires synthétiques polaires ; les esters gras ; les phospholipides ; et leurs mélanges.
- [0124] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les pigments peuvent être enrobés par un composé hydrophile.
- [0125] Selon un deuxième mode particulier, la matière colorante est un pigment organique, synthétique, naturel ou d'origine naturelle.
- [0126] Par « pigment organique », on entend tout pigment qui répond à la définition de l'encyclopédie Ullmann dans le chapitre pigment organique. Le pigment organique peut notamment être choisi parmi les composés nitroso, nitro, azo, xanthène, quinoléine, anthraquinone, phtalocyanine, de type complexe métallique, isoindolinone, isoindoline, quinacridone, péricone, pérylène, dicétopyrrolopyrrole, thioindigo,

dioxazine, triphénylméthane, quinophtalone.

- [0127] Le ou les pigments organiques peuvent être choisis par exemple parmi le carmin, le noir de carbone, le noir d'aniline, la mélanine, le jaune azo, la quinacridone, le bleu de phtalocyanine, le rouge sorgho, les pigments bleus codifiés dans le Color Index sous les références CI 42090, 69800, 69825, 73000, 74100, 74160, les pigments jaunes codifiés dans le Color Index sous les références CI 11680, 11710, 15985, 19140, 20040, 21100, 21108, 47000, 47005, les pigments verts codifiés dans le Color Index sous les références CI 61565, 61570, 74260, les pigments oranges codifiés dans le Color Index sous les références CI 11725, 15510, 45370, 71105, les pigments rouges codifiés dans le Color Index sous les références CI 12085, 12120, 12370, 12420, 12490, 14700, 15525, 15580, 15620, 15630, 15800, 15850, 15865, 15880, 17200, 26100, 45380, 45410, 58000, 73360, 73915, 75470, et les pigments obtenus par polymérisation oxydante de dérivés indoliques, phénoliques tels qu'ils sont décrits dans le brevet FR 2 679 771.
- [0128] Les pigments peuvent aussi être sous forme de pigments composites tels qu'ils sont décrits dans le brevet EP 1 184 426. Ces pigments composites peuvent être composés notamment de particules comportant un noyau inorganique recouvert au moins partiellement d'un pigment organique et au moins un liant assurant la fixation des pigments organiques sur le noyau.
- [0129] Le pigment peut aussi être une laque. Par laque, on entend les colorants insolubilisés adsorbés sur des particules insolubles, l'ensemble ainsi obtenu restant insoluble lors de l'utilisation.
- [0130] Les substrats inorganiques sur lesquels sont adsorbés les colorants sont par exemple l'alumine, la silice, le borosilicate de calcium et de sodium ou le borosilicate de calcium et d'aluminium, et l'aluminium.
- [0131] Parmi les colorants organiques, on peut citer le carmin de cochenille. On peut également citer les produits connus sous les dénominations suivantes : D&C Red 21 (CI 45 380), D&C Orange 5 (CI 45 370), D&C Red 27 (CI 45 410), D&C Orange 10 (CI 45 425), D&C Red 3 (CI 45 430), D&C Red 4 (CI 15 510), D&C Red 33 (CI 17 200), D&C Yellow 5 (CI 19 140), D&C Yellow 6 (CI 15 985), D&C Green (CI 61 570), D&C Yellow 1 O (CI 77 002), D&C Green 3 (CI 42 053), D&C Blue 1 (CI 42 090).
- [0132] A titre d'exemples de laques, on peut citer le produit connu sous la dénomination D&C Red 7 (CI 15 850 :1).
- [0133] Le ou les pigments sont de préférence présents à des teneurs d'au moins 0,01% en poids, plus particulièrement d'au moins 1% en poids, et encore plus particulièrement d'au moins 2% en poids, par rapport au poids de la composition concernée. Plus particulièrement, la teneur en matière colorante est inférieure à 30 % en poids, et plus parti-

culièrement comprise entre 0,05 et 30% en poids, et encore mieux de 0,1 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Colorants hydrosolubles ou liposolubles

[0134] Selon un mode particulier de l'invention, la matière colorante est un colorant hydrosoluble ou un colorant liposoluble.

[0135] Par « matière colorante hydrosoluble », au sens de l'invention, on entend tout composé généralement organique, naturel ou synthétique, soluble dans une phase aqueuse ou les solvants miscibles à l'eau et apte à colorer.

[0136] Par « matière colorante liposoluble », au sens de l'invention, on entend tout composé généralement organique, naturel ou synthétique, soluble dans une phase huileuse ou les solvants miscibles à la phase huileuse et apte à colorer.

[0137] A titre de colorants hydrosolubles convenant à l'invention peuvent notamment être cités les colorants hydrosolubles synthétiques ou naturels tels que par exemple le FDC Red 4, le DC Red 6, le DC Red 22, le DC Red 28, le DC Red 30, le DC Red 33, le DC Orange 4, le DC Yellow 5, le DC Yellow 6, le DC Yellow 8, le FDC Green 3, le DC Green 5, le FDC Blue 1.

[0138] Parmi les colorants naturels hydrosolubles naturels on peut citer les anthocyanines.

[0139] A titre de colorants liposolubles convenant à l'invention peuvent notamment être cités les colorants liposolubles tels que par exemple, le DC Red 17, le DC Red 21, le DC Red 27, le DC Green 6, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC Orange 5, le rouge de Soudan, le brun de Soudan.

[0140] A titre illustratif colorants liposolubles naturels, on peut particulièrement citer, les carotènes comme β -carotène, α -carotène, le lycopène ; le jaune quinoléique; les xanthophylles comme l'astaxanthine, l'anthéroxanthine, la citranaxanthine, la cryptoxanthine, la canthaxanthine, la diatomoxanthine la flavoxanthine, la fucoxanthine, la lutéine, la rhodoxanthine la rubixanthine, la siphonaxanthine, la violaxanthine, la zéaxanthine ; le rocou ; le curcumin ; la quinzarine (Ceres Green BB, D&C Green No. 6, CI 61565, 1,4-Di-p-Toluidinoanthraquinone, Green No. 202, Quinzaine Green SS) et les chlorophylles.

[0141] Le ou les colorants hydrosolubles ou liposolubles sont de préférence présents dans la composition à des teneurs inférieures à 4% en poids, voire inférieure à 2% en poids, plus préférentiellement allant de 0,01 à 2% en poids, et encore mieux de 0,02 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

PHASE HUILEUSE

[0142] Selon un autre mode particulier de l'invention, la composition selon l'invention, de préférence liquide, peut comprendre une phase huileuse.

[0143] On entend par « phase huileuse », une phase liquide à température ambiante et à

pression atmosphérique comprenant au moins un corps gras, différent des composés Y précités, tels que les huiles, les cires, les corps pâteux ainsi qu'éventuellement tous les solvants organiques et ingrédients qui sont solubles ou miscibles dans ladite phase.

[0144] L'huile ou les huiles peuvent être choisies parmi les huiles, volatiles ou non volatiles, hydrocarbonées polaires ou apolaires, les huiles siliconées, et leurs mélanges.

[0145] Par « huile », on entend un corps gras liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760mm de Hg soit 1,013.10⁵ Pa). L'huile peut être volatile ou non volatile.

[0146] Au sens de la présente invention, on entend par « huile siliconée », une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O, et plus particulièrement un organopolysiloxane.

[0147] 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. Ces huiles sont donc distinctes des huiles siliconées.

[0148] 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.

[0149] Par « huile non volatile », on entend une huile restant sur la peau 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 volatiles hydrocarbonées

[0150] Parmi les huiles volatiles hydrocarbonées, on peut citer plus particulièrement celles choisies parmi les huiles hydrocarbonées de type hydrocarbure (donc des huiles hydrocarbonées apolaires, constituées uniquement de carbone et d'hydrogène) ainsi que de type esters. En particulier, elles peuvent être choisies parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges, et notamment :

- les alcanes ramifiés en C₈-C₁₆ comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines), l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane, et leurs mélanges, et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars ou de Permetyls,

- les alcanes linéaires, par exemple en C₁₁-C₁₅, seuls ou en mélanges, et

- les esters ramifiés en C₈-C₁₆, par exemple le néopentanoate d'iso-hexyle,
- leurs mélanges.

[0151] 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.

Huiles volatiles siliconées

- [0152] Parmi les huiles siliconées volatiles, on peut citer entre autres les huiles siliconées linéaires, ramifiées ou cycliques telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) ayant de 3 à 7 atomes de silicium, de préférence les polydiméthylsiloxanes linéaires ou ramifiées ayant de 3 à 7 atomes de silicium ; ainsi que leurs mélanges.
- [0153] A titre d'exemples de telles huiles, on peut citer l'octyltriméthicone, l'hexyltriméthicone, la méthyl triméthicone, la décaméthylcyclopentasiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, la dodécaméthylcyclohexasiloxane, la décaméthyltétrasiloxane, les polydiméthylsiloxanes telles que celles commercialisées sous la référence DC 200 (1,5 cSt), DC 200 (3 cSt) par Dow Corning, ou encore KF 96 A de Shin Etsu ; seules ou en mélanges.

Huiles hydrocarbonées non volatiles polaires

- [0154] Par « huile hydrocarbonée polaire » on désigne une huile contenant principalement des atomes d'hydrogène et de carbone et comprenant également au moins un atome d'oxygène. Plus particulièrement, une telle huile comprend une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions hydroxyle, ester, éther, carboxylique, et de préférence hydroxyle, ester, éther.
- [0155] A titre d'exemples d'huile hydrocarbonée non volatile utilisable dans l'invention, on peut citer :
- 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, 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 Stéarinerie 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, le nombre total d'atomes de carbone étant de préférence d'au moins 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, 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 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'isocétyl stéarate, l'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 esters et polyesters d'acides gras linéaires ayant un nombre total de carbone allant de 35 à 80 comme le tétrapélargonate de pentaérythryle, le pentaerythryl tetra-sostearate ;
- les esters et polyesters 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 éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone comme le dicaprylyl ether ;
- 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 leurs mélanges.

Huiles non volatiles hydrocarbonées apolaires

- [0156] L'huile peut également être choisie parmi les huiles hydrocarbonées apolaires non volatiles, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, et de préférence saturées.
- [0157] La ou les huiles hydrocarbonées apolaires non volatiles, linéaires ou ramifiées, sont plus particulièrement des composés ne comprenant que des atomes de carbone et d'hydrogène (en d'autres termes, des huiles non volatiles de type hydrocarbures).
- [0158] Lesdites huiles apolaires, linéaires ou ramifiées, peuvent être d'origine minérale ou synthétique telles que par exemple :
- l'huile de paraffine,
 - le squalane,
 - l'isoeicosane,
 - les mélanges d'hydrocarbures linéaires, saturés, plus particulièrement en C₁₅-C₂₈, tels que les mélanges dont les noms INCI sont par exemple les suivants : C15-19 Alkane, C18-21 Alkane, C21-28 Alkane, comme par exemple les produits Gemseal 40, Gemseal 60, Gemseal 120 commercialisés par Total, Emogreen L19 commercialisé par SEPPIC,
 - les polybutènes, hydrogénés ou non, tels que par exemple des produits de la gamme Indopol commercialisés par la société INEOS Oligomers,
 - les polyisobutènes, hydrogénés ou non, tels que par exemple les composés non volatiles de la gamme Parléam® commercialisés par la société NIPPON OIL FATS,
 - les polydécènes, hydrogénés ou non, tels que par exemple des composés non volatiles de la gamme PURESYN® commercialisée par la société Exxonmobil),
 - et leurs mélanges.

Huiles non volatiles siliconées

- [0159] La première huile non volatile peut également être choisie parmi les huiles non volatiles siliconées phénylées ou non phénylées. Plus particulièrement, lesdites huiles siliconées sont dépourvues de groupements (poly)alcoylés comme notamment des groupements (poly)éthoxylés ou (poly)propoxylés, ou de groupements (poly)glycérolés.
- [0160] Par « huile siliconée », on entend au sens de l'invention, une huile comprenant au moins un atome de silicium, et notamment au moins un groupe Si-O.
- [0161] Plus particulièrement, l'huile non volatile siliconée, phénylée ou non phénylée, est choisie parmi les diméthicones, les triméthyl pentaphenyl trisiloxane, les tétraméthyl tetraphenyl trisiloxane, les diphenyl diméthicone, les triméthylsiloxylphenyl diméthicone, les phenyltriméthicone, diphenylsiloxyl phenyl triméthicone, ainsi que leurs

mélanges.

- [0162] Ces produits sont notamment commercialisés sous les dénominations PH-1555 HRI Cosmetic Fluid (Trimethyl Pentaphenyl Trisiloxane), Dow Corning 556 Cosmetic Grade Fluid (Phenyltrimethicone) par Dow Corning ; les Diphenyl Dimethicone telles que les produits KF-54, KF54HV, KF-50-300CS, KF-53 d, KF-50-100CS ou la Diphenylsiloxyl Phenyl Trimethicone KF56 A commercialisées par Shin Etsu, commercialisés par Shin Etsu ; les produits Belsil PDM 1000, Belsil PDM 20 commercialisés par Wacker Chemie (Trimethylsiloxyl Phenyl Dimethicone), seules ou en mélanges. Les valeurs entre parenthèses représentent les viscosités à 25°C (norme ASTM D-445).
- [0163] Plus particulièrement, la concentration en phase huileuse de la composition, si elle est présente, est comprise entre 1 et 30% en poids, de préférence entre 1 et 20% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.
- [0164] Selon une première variante de l'invention, si la phase huileuse est présente dans la composition, alors elle comprend au moins une huile non volatile. De préférence, selon cette variante, la ou les huiles sont choisies parmi les huiles non volatiles hydrocarbonées polaires. De préférence, l'huile non volatile n'est pas choisie parmi les huiles non volatiles siliconées.
- [0165] Avantagement, si la composition en comprend, la teneur en huile(s), de préférence non volatile(s), est comprise entre 1 et 30% en poids, de préférence entre 1 et 20% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.
- [0166] Conformément à un autre mode de réalisation de l'invention, la phase huileuse est présente et comprend au moins une huile volatile, de préférence hydrocarbonée. Plus particulièrement la teneur en huile volatile, de préférence hydrocarbonée, est inférieure ou égale à 20% en poids, notamment inférieure ou égale à 10% en poids, plus particulièrement inférieure ou égale à 9% en poids, de préférence inférieure ou égale à 8% en poids et encore plus précisément inférieure ou égale à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition. Avantagement, la composition ne comprend pas d'huile volatile siliconée.

Cires

- [0167] La composition peut éventuellement comprendre au moins une cire.
- [0168] Par « cire » au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à 25°C, à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 40°C pouvant aller jusqu'à 120°C.
- [0169] Au sens de l'invention, la température de fusion correspond à la température du pic le plus endothermique observé en analyse thermique (DSC) telle que décrite dans la norme ISO 11357-3 ; 1999. La température de fusion de la cire peut être mesurée à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (DSC), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination "DSC Q2000" par la société TA Instruments.

[0170] Le protocole de mesure est le suivant :

Un échantillon de cire d'environ 5 mg est disposé dans un creuset "capsule hermétique en aluminium".

L'échantillon est soumis à une première montée en température allant de -20°C à 120°C , à la vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C} / \text{minute}$, puis est refroidi de 120°C à -20°C à une vitesse de refroidissement de $10^{\circ}\text{C} / \text{minute}$ et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de -20°C à 120°C à une vitesse de chauffe de $5^{\circ}\text{C} / \text{minute}$. Pendant la deuxième montée en température, on mesure la valeur de température de fusion du corps gras solide qui correspond à la valeur du sommet du pic le plus endothermique de la courbe de fusion observé, représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la température.

[0171] Les cires peuvent être hydrocarbonées, siliconées, et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique.

[0172] Plus particulièrement, les cires sont choisies parmi les cires hydrocarbonées apolaires, les cires hydrocarbonées polaires, de préférence esters, ainsi que leurs mélanges.

[0173] Parmi les cires hydrocarbonées apolaires (c'est-à-dire ne comprenant que des atomes de carbone et d'hydrogène dans leur structure), on peut notamment citer les cires de polyéthylène, les cires microcristallines, les cires de paraffines, l'ozokérite, les cires de polyméthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fischer-Tropsch, les microcires notamment de polyéthylène, ainsi que leurs mélanges.

[0174] Parmi les cires hydrocarbonées polaires (donc comprenant des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène) conviennent les cires comprenant avantageusement au moins un groupe alcool, ester, et/ou éther.

[0175] On peut notamment utiliser comme cire, les cires hydrocarbonées telles que la cire d'abeille, la cire de lanoline ; la cire de tournesol, la cire de riz, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire d'Ouricury, la cire du Japon, la cire de Berry, la cire de shellac et la cire de sumac ; la cire de Montan, ainsi que leurs mélanges.

[0176] On peut aussi citer les cires obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles animales ou végétales ayant des chaînes grasses, linéaires ou ramifiées, en C_8 - C_{32} . Parmi celles-ci, on peut notamment citer l'huile de jojoba hydrogénée, l'huile de palme hydrogénée, l'huile de tournesol hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée et l'huile de lanoline hydrogénée, le tétrastéarate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendu sous la dénomination "HEST 2T-4S®" par la société HETERENE, le tétrabéhénate de di-(triméthylol-1,1,1 propane) vendue sous la dénomination HEST 2T-4B® par la société HETERENE.

[0177] Conviennent également les cires de type (hydroxystéaryloxy)stéarate d'alkyle en C_{20} - C_{40} , seul ou en mélange ou un stéarate d'alkyle en C_{20} - C_{40} . De telles cires sont

notamment vendues sous les dénominations « Kester Wax K 82 P® », « Hydroxypolyester K 82 P® », « Kester Wax K 80 P® », ou « KESTER WAX K82H » par la société KOSTER KEUNEN.

[0178] A titre de cire alcool, on peut citer les mélanges d'alcools linéaires, saturés, en C₃₀-C₅₀ comme par exemple la cire Performacol 550-L Alcohol de New Phase Technologie, l'alcool stéarique et l'alcool cétylique.

[0179] La teneur en cire(s), si la composition en comprend, varie entre 0,1 à 5 % en poids, plus particulièrement de 0,5 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.

Composés pâteux

[0180] Par "composé pâteux", au sens de la présente invention, on entend un composé gras lipophile à changement d'état solide/liquide réversible, et comportant à la température de 20°C une fraction liquide et une fraction solide. Ainsi, un composé pâteux pourra présenter une température de fusion commençante inférieure à 20°C. Par ailleurs, le composé pâteux peut avoir à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. Le point de fusion du corps gras pâteux est déterminé selon le même principe que celui détaillé précédemment pour les cires.

[0181] Dans le cas de composé pâteux, le protocole de mesure est toutefois le suivant :

Un échantillon de 5 mg de corps gras pâteux disposé dans un creuset est soumis à une première montée en température allant de -20°C à 100°C, à la vitesse de chauffe de 10°C/minute, puis est refroidi de 100°C à -20°C à une vitesse de refroidissement de 10°C/minute et enfin soumis à une deuxième montée en température allant de -20°C à 100°C à une vitesse de chauffe de 5°C/minute.

Le point de fusion du corps gras pâteux est la valeur de la température correspondant au sommet du pic de la courbe représentant la variation de la différence de puissance absorbée en fonction de la température.

Il est à noter que la fraction liquide en poids du corps gras pâteux à température ambiante est égale au rapport de l'enthalpie de fusion consommée à température ambiante sur l'enthalpie de fusion du corps gras pâteux.

L'enthalpie de fusion du corps gras pâteux est l'enthalpie consommée par ce dernier pour passer de l'état solide à l'état liquide. Le corps gras pâteux est dit à l'état solide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme solide cristalline. Le corps gras pâteux est dit à l'état liquide lorsque l'intégralité de sa masse est sous forme liquide.

L'enthalpie de fusion du corps gras pâteux est la quantité d'énergie nécessaire pour faire passer le corps gras pâteux de l'état solide à l'état liquide. Elle est exprimée en J/g. L'enthalpie de fusion du corps gras pâteux est égale à l'aire sous la courbe du thermogramme obtenu.

[0182] De préférence, ce ou ces composés hydrocarbonés pâteux sont choisis parmi :

- [0183] - les beurres végétaux, comme par exemple le beurre de mangue, tel que celui commercialisé sous la référence Lipex® 203 par la société AARHUSKARLSHAMN, le beurre de karité, en particulier celui dont le nom INCI est BUTYROSPERMUM PARKII BUTTER, tel que celui commercialisé sous la référence Sheasoft® par la société AARHUSKARLSHAMN, le beurre de cupuacu (Rain forest RF3410 de la société Beraca Sabara), le beurre de murumuru (RAIN FOREST RF3710 de la société Beraca Sabara), le beurre de cacao, le beurre de babassu tel que celui commercialisé sous la dénomination Cropure® Babassu par Croda, ainsi que la cire d'orange comme, par exemple, celle qui est commercialisée sous la référence Orange Peel Wax par la société Koster Keunen,
- [0184] - les huiles végétales partiellement hydrogénées, comme par exemple l'huile de soja hydrogénée, l'huile de coprah hydrogénée, l'huile de colza hydrogénée, les mélanges d'huiles végétales hydrogénées tels que le mélange d'huile végétale hydrogénée de soja, coprah, palme et colza, par exemple le mélange commercialisé sous la référence Akogel® par la société AARHUSKARLSHAMN (nom INCI HYDROGENATED VEGETABLE OIL), l'huile de jojoba partiellement hydrogénée isomérisée trans fabriquée ou commercialisée par la société Desert Whale sous la référence commerciale Iso-Jojoba-50®, l'huile d'olive partiellement hydrogénée comme, par exemple, le composé commercialisé sous la référence Beurrolive par la société Soliance,
- [0185] - les esters d'huile de ricin hydrogénée et d'acides gras en C16-C22, en particulier d'acide isostéarique comme le composé de nom INCI HYDROGENATED CASTOR OIL ISOSTEARATE, par exemple le SALACOS HCIS (V-L) vendu par la société NISSHIN OIL,
- [0186] - les triglycérides d'acides gras, saturés ou non, linéaires ou ramifiés, éventuellement mono ou poly- hydroxylés, de préférence C12-C18, éventuellement hydrogénés (totalement ou partiellement) ; tels que par exemple les glycérides d'acides gras saturés C12-C18 commercialisé sous la dénomination Softisan 100® par la société Cremer Oleo (nom INCI : HYDROGENATED COCO-GLYCERIDES),
- [0187] - les polyesters issus de la condensation d'un diacide carboxylique linéaire ou ramifié en C6-C10 et d'ester de diglycérol et de monoacides carboxyliques, éventuellement hydroxylés, linéaires ou ramifiés, en C6-C20, tel que notamment l'ester obtenu par condensation d'acide adipique et d'un mélange d'esters de diglycérol avec un mélange d'acides gras en C6-C20 tels que l'acide caprylique, l'acide caprique, l'acide stéarique, l'acide isostéarique et l'acide 12-hydroxystéarique, et de nom INCI BIS-DIGLYCERYL POLYACYLADIPATE-2. Ce type de composé est notamment commercialisé sous la référence Softisan® 649 par la société Cremer Oleo.
- [0188] - les polyesters obtenus à partir d'un dimère d'acide, ledit acide étant insaturé et

comprenant de 16 à 24 atomes de carbone, et d'au moins un alcool ou polyol, comme par exemple :

- * les esters de dimère diol (par exemple d'alcool dilinoléique) et d'acide dilinoléique dont les groupes hydroxyles sont estérifiés par un mélange de phytostérols, d'alcool béhénylique et d'alcool isostéarylique, par exemple l'ester vendu sous la dénomination Plandool G par la société Nippon Fine Chemical (nom INCI : BIS-BEHENYL / ISOSTEARYL / PHYTOSTERYL DIMER DILINOLEYL DIMER DILINOLEATE) ;
- * les esters d'acide dilinoléique et d'un mélange de phytostérols, d'alcool isostéarylique, d'alcool cétylique, d'alcool stéarylique et d'alcool béhénylique, par exemple l'ester vendu sous la dénomination Plandool H ou Plandool S par la société Nippon Fine Chemical (nom INCI : PHYTOSTERYL / ISOSTEARYL / CETYL / STEARYL / BEHENYL DIMER DILINOLEATE) ;
- * les esters d'huile de ricin hydrogénée et d'acide dilinoléique, comme ceux vendus sous les dénominations RISOCAST-DA-L ou RISOCASTDA-H par la société KOKYU ALCOHOL KOGYO (nom INCI : HYDROGENATED CASTOR OIL DIMER DILINOLEATE).

[0189] De préférence, si la composition en comprend, le ou les composés hydrocarbonés pâteux sont choisis parmi les beurres végétaux, les huiles végétales partiellement hydrogénées, les composés de nom INCI Phytosteryl / isostearyl / cetyl/stearyl / behenyl dimer dilinoleate, Hydrogenated coco-glycerides, le bis-diglyceryl polyacyladipate-2 ainsi que leurs mélanges.

[0190] Si la composition comprend au moins un tel composé pâteux hydrocarboné, leur teneur est plus particulièrement inférieure ou égale à 20% en poids, de préférence comprise entre 0,5 et 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.

ADDITIFS USUELS

[0191] La composition de l'invention peut contenir des additifs usuels dans la cosmétique. On peut citer notamment les antioxydants, les conservateurs, les neutralisants, des gélifiants ou épaississants, des tensioactifs, les actifs cosmétiques comme par exemple des émoullients, des hydratants, des vitamines, et leurs mélanges.

Antioxydants

[0192] En particulier, les agents antioxydants, différents des acides mentionnés précédemment, sont utilisés pour prévenir l'oxydation du polyphénol X. Ils peuvent être choisis parmi les sulfites et méta bisulfite, les réducteurs de type thiols en particulier la cystéine. On peut citer également les carotènes et les lycopènes qui jouent aussi le rôle de colorants liposolubles.

[0193] Ces additifs peuvent être présents dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,01 à 15,0 %, du poids total de la composition.

[0194] Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

CONDITIONNEMENTS ET APPLICATEURS

[0195] La composition selon l'invention, peut être conditionnée dans un récipient délimitant au moins un compartiment qui comprend ladite composition, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture.

[0196] Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui.

[0197] L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée au corps. Il peut être également sous forme d'un élément assurant la fermeture sélective du récipient, notamment une pompe, une valve, ou un clapet.

[0198] Le récipient peut être associé à un applicateur, par exemple sous forme d'un pinceau (tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380), sous forme d'un élément, déformable ou non, en mousse ou en élastomère, floqué ou non. L'applicateur peut également être libre (éponge) ou solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5 492 426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 761 959.

[0199] Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement.

[0200] L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, ou par serrage. Par « encliquetage » on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

[0201] Le récipient peut être au moins pour partie, réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou le polyéthylène.

[0202] Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.

[0203] Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par écrasement

élastique (ou non élastique) des parois du récipient.

- [0204] Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet FR 2 792 618.
- [0205] Dans toute la description, y compris les revendications, l'expression « comprenant un » doit être comprise comme étant synonyme de « comprenant au moins un », sauf si le contraire est spécifié.
- [0206] Les expressions « compris entre... et ... » et « allant de ... à ... » doivent se comprendre bornes incluses, sauf si le contraire est spécifié.
- [0207] En outre, la somme des quantités des ingrédients de la composition représente 100 % en poids de la composition.
- [0208] L'invention est illustrée plus en détail par les exemples présentés ci-après.
- [0209] Sauf indication contraire, les quantités indiquées sont exprimées en pourcentage massique.
- [0210] Les exemples qui suivent sont présentés à titre illustratif et non limitatif de l'invention.

EXEMPLES

[0211] On a préparé les compositions suivantes :

[0212] ,Table,Tables 1]

Ingrédients (nom INCI ou nom chimique)	Composition 1	Composition A
Tannic acid (Brewtan F - Ajinomoto Omnicem Nv)	15	15
Polyglyceryl-6 Dicaprate (Sunsoft Q-102H-C - Taiyo Kagaku)	5	5
Polyglyceryl 4 caprate	5	5
Polyglyceryl 5 laurate	5	5
Citric acid	0,5	0,5
Red 7	10	10
Ethanol	qsp 100	-
Ethanol – Isopropanol (le cas échéant)	-	qsp 100
Rapport pondéral isopropanol/éthanol	0/100	50/50

Mode de Préparation :

[0213] A froid, mélanger sous agitation rayneri, l'acide tannique avec l'éthanol et l'isopropanol (compositions 1), ou avec l'éthanol (composition A). Puis, introduire les composés polyglycérolés une fois l'acide tannique solubilisé. Saupoudrer enfin le pigment Red 7 et laisser sous agitation pendant 15 minutes.

Evaluation :

[0214] On stocke chaque composition pendant 15 jours à 45°C (en étuve, à l'abri de la lumière). On réalise alors le dosage pour chaque composition, une fois que la composition est revenue à température ambiante.

[0215] **Protocole de mesure de l'éthyl gallate et de l'acide gallique :**

Chromatographie HPLC sur colonne RESTEK Raptor Biphenyl 2.6µm 2.1x100mm

Gradient d'élution linéaire Eluant A → Eluant B :

Eluant A : CH₃CN / H₂O / H₃PO₄(85%) : 1/99/0.1% (volume).

Eluant B : CH₃CN / H₂O / CH₃OH / H₃PO₄ (85%): 1/9/90/0.1% (volume).

Echantillon solubilisé avec un mélange H₂O / DMSO (50/50% volume)

Résultats :

[0216] ,Table,Tables 2]

	Composition 1	Composition A
Ethyl gallate	0,0086 %	0,0207%
Total esters	0,0093 %	0,0207 %
Acide gallique	0,0122 %	0,120 %

[0217] On constate que la présence d'isopropanol permet de diminuer de manière significative la teneur en esters d'acide gallique et en acide gallique au cours du temps.

Evaluation maquillage

[0218] Au maquillage sur les lèvres, chaque composition s'applique très facilement avec un applicateur plongeant, permettant d'obtenir un film très fin sur les lèvres.

[0219] L'ensemble ne transfère pas et présente une bonne résistance vis-à-vis de l'eau et de l'huile.

[0220] **Protocole d'évaluation des performances :**

[0221] **1. Préparation du test :**

Support: Supplale beige (2.5 x 5 cm) (commercialisé par Soudotique)

Etaler la composition (D) sur toute la surface 3 fois de suite pour avoir un dépôt homogène. Renouveler l'opération sur deux autres bandes.

Laisser sécher le dépôt sur plaque chauffée à 34°C pendant 30 minutes.

Prendre éventuellement une photo de chaque support avec le dépôt (maquillé) avant

la sollicitation.

2. Sollicitations :

[0222] Préparation d'un mouchoir en papier pour chaque sollicitation :

Plier chaque mouchoir en papier deux fois sur le bord long puis deux fois dans l'autre sens pour former un carré.

[0223] Résistance à sec :

Frotter une fois avec le mouchoir plié dans le sens de la longueur l'un des trois supports maquillés ; la force appliquée est celle normalement exercée lorsque l'on démaquille la peau ou les lèvres.

Observer l'état du support frotté ainsi que la surface utilisée du mouchoir, en particulier la coloration restante, la coloration transférée.

Eventuellement prendre une photo.

Dans le cas où plusieurs passages seraient effectués, ils seraient alors réalisés avec la même force et toujours dans le même sens (i.e. : après chaque passage, le mouchoir est soulevé pour être repositionné au « début » de la bande afin d'être réappliqué sur le dépôt de la même façon qu'au passage précédent). Eventuellement prendre une photo entre chaque étape ou seulement en fin d'évaluation. Ce type de procédé peut être mis en œuvre pour évaluer la résistance globale du dépôt.

[0224] Résistance à l'eau :

Insérer le deuxième support maquillé sans le plier dans un tube à centrifuger.

Ajouter 10 grammes d'eau déminéralisée.

Centrifuger pendant 10 minutes à 450g.

Eventuellement prendre une photo du support après mélange, immédiatement après l'opération.

Frotter une fois avec un mouchoir dans la longueur du support, sans attendre, avec la même force que celle appliquée pour la résistance à sec.

Observer l'état du support frotté ainsi que la surface utilisée du mouchoir, en particulier la coloration restante, la coloration transférée.

Eventuellement prendre une photo.

Le protocole pour plusieurs passages est le même que celui détaillé précédemment pour la résistance à sec.

[0225] Résistance à l'huile :

Mettre en œuvre le même protocole que pour la résistance à l'eau, sur le troisième support maquillé, en remplaçant l'eau par la même quantité d'huile d'olive (Refined Olive Oil – Aarhuskarlshamn).

[0226] Notation :

Pour chaque sollicitation, noter le résultat selon le tableau ci-dessous :

[0227] ,Table, Tables 3]

Note	Etat du dépôt	Surface du tissu en contact avec le dépôt
- -	Elimination totale ou partielle du dépôt sur la zone frottée ; la surface du support apparait par endroits	Coloration très intense – transfert très important à total de la couleur
-	Elimination partielle entraînant une coloration significativement et visiblement moins intense du dépôt.	Coloration intense – transfert important de la couleur
+	Diminution de l'intensité de la couleur du dépôt perceptible mais qui ne laisse pas deviner le support	Coloration moyenne – transfert moyen de la couleur
++	Pas de variation substantielle de la couleur du dépôt	Légère coloration – peu de transfert de la couleur
+++	Pas de variation de la couleur du dépôt	Pas de coloration ou coloration à peine visible – pas à très peu de transfert de la couleur

[0228] Il est à noter que pour faciliter l'évaluation de la tenue du dépôt, celui-ci comprend au moins une matière colorante dont la coloration est suffisamment intense (par exemple une matière colorante rouge, comme le Red 7 notamment).

[0229] En cas de comparaison de plusieurs compositions, ces dernières ont la même teinte (même quantité et même matière colorante).

[0230] Il est à noter que la tenue du dépôt, ainsi que d'autres propriétés (homogénéité, confort, etc.) peuvent également être évaluées par un Panel Sensoriel (groupe d'experts entraînés permettant d'obtenir une description de caractéristiques techniques - normes ISO 8586, ISO 11132, ISO 13299).

Revendications

- [Revendication 1] Composition de maquillage et/ou de soin de la peau et/ou des lèvres, de préférence des lèvres, plus particulièrement de maquillage, comprenant :
- a) au moins un polyphénol X comprenant au moins deux groupements phénols différents ;
 - b) au moins un composé Y choisi parmi ceux aptes à former au moins deux liaisons hydrogène avec lesdits groupements phénols du polyphénol X, de préférence non ionique, polyoxyéthyléné et/ou polyoxypropyléné et/ou (poly)glycérolé ;
 - c) au moins un mélange de mono-alcools en C2-C8, comprenant au moins de l'éthanol et de l'isopropanol dans un rapport pondéral isopropanol/éthanol varie de 5/95 à moins de 100/0.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyphénol X est choisi parmi les tannins catéchiques, notamment choisi parmi les gallotannins et les ellagitannins.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le polyphénol X est l'épigallocatechine., notamment un extrait de thé vert, en particulier comprenant au moins 45% en poids d'épigallocatechine par rapport au poids dudit extrait.
- [Revendication 4] Composition selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyphénol X 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 l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le polyphénol X est l'acide tannique.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en polyphénol X est d'au moins 2 % en poids, de préférence comprise entre 2 et 30% en poids, et encore plus particulièrement de 3 à 25 % en poids, par rapport au poids total de ladite composition
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le(s) composé(s) Y sont choisis parmi dont la masse molaire est supérieure à 200 g/mol, plus particulièrement supérieure à 350 g/mol.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendication précédentes, caractérisée en ce que le(s) composé(s) Y est/sont choisi(s) parmi les

composés siliconés linéaires, ramifiés ou réticulés, polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés et/ou polyglycérolés, les alcools polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les alkylglycols ou glycérine polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, les polyéthylenglycols, les Poloxamer, les esters polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés et/ou (poly)glycérolés, les esters de sorbitol ou de sorbitane polyoxyéthylénés et les Polysorbate, les dérivés esters ou éthers de sucres polyoxyéthylénés, les alkylamines polyoxyéthylénées, ainsi que leurs mélanges.

[Revendication 9]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le(s) composé(s) Y est/sont choisi(s) parmi :

* Les alcools gras polyoxyéthylénés de type $R(O-CH_2-CH_2)_o-OH$, R représentant un radical alkyl en C_8-C_{30} , o représentant un nombre entier moyen allant de 2 à 50 ;

* Les alcools polyoxyéthylénés et oxypropylénés de type : $R-(O-C(CH_3)_2H-CH_2)_o-(O-CH_2-CH_2)_p-OH$; R représentant un radical alkyl en C_4-C_{30} , o et p, indépendamment l'un de l'autre, représentant un nombre entier moyen allant de 1 à 50 ;

* Les esters de polyglycérol comprenant 2 à 20 motifs glycérol et d'acide(s) carboxylique(s) ou de polymère(s) d'acide(s) carboxylique(s), saturé(s) ou insaturé(s), comprenant 6 à 40 atomes de carbone ; ou dérivés d'huiles végétales ;

* Les esters de glycérol et d'acide(s) carboxylique(s) ou de polymère(s) d'acide(s) carboxylique(s), saturé(s) ou insaturé(s) en C_6-C_{40} , plus particulièrement en C_8-C_{30} , ou de dérivés d'huiles végétales, lesdits esters étant polyoxyéthylénés, comprenant de 2 à 200 motifs oxyéthylénés ;

* Les Polysorbate ;

* Leurs mélanges.

[Revendication 10]

Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les composés Y sont choisis parmi les esters de polyglycérol choisis parmi les composés suivants, désignés par leur nom INCI : Polyglyceryl-2 Stearate, Polyglyceryl-2 Diisostéarate, Polyglyceryl-3 Diisostéarate, Polyglyceryl-3 Dicitrate/Stéarate, Polyglyceryl-4 Diisostéarate, Polyglyceryl-4 Caprate, Polyglyceryl-5 Laurate, Polyglyceryl-5 oleate, Polyglyceryl-6 Caprylate, Polyglyceryl-6 dicaprate, Polyglyceryl-6 Distéarate, Polyglyceryl-6 Caprylate/Caprate, Polyglyceryl-6 Dioleate, Polyglyceryl-6 trilaurate, Polyglyceryl-10 Laurate, Polyglyceryl-10 Dioleate, les esters d'huile d'amandon d'abricot (Apricot Kernel Oil) polyglycérolés

- comprenant 3 à 10 motifs glycérol, ainsi que leurs mélanges.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en composé Y représente au moins 1 % en poids, plus particulièrement au moins 2 % en poids, de préférence de 2 à 40 % en poids, et encore plus préférentiellement de 3 à 35% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.
- [Revendication 12] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport de la masse de(s) polyphénol X, exprimée de matière active, à la masse des composés Y, exprimée de matière active, varie entre 0,25 et 3, de préférence entre 0,5 et 2
- [Revendication 13] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en mono alcools en C₂-C₈ est comprise entre 25 et 98 % en poids, notamment entre 30 et 90 % en poids, de préférence entre 35 et 85% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 14] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral isopropanol/éthanol est compris entre 5/95 et 99/1, notamment entre 10/90 et 95/5, et de préférence entre 15/85 et 95/5.
- [Revendication 15] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend au moins de l'eau à une teneur inférieure à 10% en poids, de préférence inférieure ou égale à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 16] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un acide choisi parmi les acides mono- ou poly-carboxylique non aromatiques en C₂-C₁₀ ou aromatique en C₆, portant au moins un radical OH en position alpha ou bêta d'un groupement carboxylique libre ou engagé dans un hétérocycle ; parmi l'acide férulique, l'acide acétique et parmi l'acide phytique ; ainsi que leurs mélanges.
- [Revendication 17] Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que l'acide carboxylique hydroxylé est choisi parmi les alpha-hydroxyacides tels que notamment l'acide érythorbique, l'acide ascorbique, l'acide citrique, l'acide lactique, ainsi que leurs isomères; l'acide glycolique ; le palmitate d'ascorbyle ; l'acide férulique ; l'acide salicylique ; l'acide acétique, l'acide phytique, ainsi que leurs mélanges ; et de préférence parmi l'acide érythorbique, l'acide ascorbique, l'acide citrique, l'acide lactique, ainsi que leurs isomères; l'acide glycolique, l'acide phytique,

- ainsi que leurs mélanges.
- [Revendication 18] Composition selon l'une quelconque des revendications 16 ou 17, caractérisée en ce que la teneur en acide varie de 0,1 à 6 % en poids, plus particulièrement de 0,2 à 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 19] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprenant au moins une matière colorante, plus particulièrement choisie parmi les matières colorantes synthétiques, naturelles ou d'origine naturelle ; en particulier choisie parmi les pigments enrobés ou non enrobés, les colorants hydrosolubles, les colorants liposolubles, et leurs mélanges.
- [Revendication 20] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une phase huileuse, plus particulièrement à une teneur comprise entre 1 et 30% en poids, de préférence entre 1 et 20% en poids, par rapport au poids total de ladite composition.
- [Revendication 21] Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend une phase huileuse comprenant au moins une huile volatile hydrocarbonée, à une teneur inférieure ou égale à 20% en poids, plus particulièrement inférieure ou égale à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 22] Procédé de maquillage et/ou de soin de la peau et/ou des lèvres, en particulier des lèvres, dans lequel on applique la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 907126
FR 2205848

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; 25 septembre 2017 (2017-09-25), anonymous: "Ultimate Foundation", XP093012840, Database accession no. 5125863 * le document en entier *</p> <p>-----</p>	1-3, 8, 14, 19, 22	A61K8/34 A61K8/36 A61K8/86 A61Q1/00 A61Q19/00
X	<p>DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 23 avril 2002 (2002-04-23), anonymous: "Control Veil Foundation", XP093012839, Database accession no. 146634 * le document en entier *</p> <p>-----</p>	1-3, 14, 19, 22	
A	<p>DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 7 août 2001 (2001-08-07), anonymous: "Translucide Sheer Blush", XP093013066, Database accession no. 109563 * le document en entier *</p> <p>-----</p>	1-22	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	<p>DATABASE GNPD [Online] MINTEL; 3 février 2022 (2022-02-03), anonymous: "Eyelights Cream Eyeshadow", XP093013029, Database accession no. 9363312 * le document en entier *</p> <p>-----</p>	1-22	A61Q A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 janvier 2023		Donovan-Beermann, T	
<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>			