

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 863 494

②① N° d'enregistrement national : **04 50555**

⑤① Int Cl⁷ : A 61 K 7/48

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 19.03.04.

③① Priorité :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : LION BERTRAND et VICIC MARCO.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.06.05 Bulletin 05/24.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.

⑤④ UTILISATION COSMETIQUE D'UNE DISPERSION DE PARTICULES SOLIDES D'UN POLYMERE
ETHYLENIQUE GREFFE DANS UNE PHASE GRASSE LIQUIDE EN TANT QU'AGENT TENSEUR DE LA PEAU
DANS UNE COMPOSITION COSMETIQUE.

⑤⑦ La présente invention a trait à l'utilisation cosmétique
d'une dispersion, dans une phase grasse liquide, de parti-
cules solides d'un polymère éthylénique greffé en tant
qu'agent tenseur de la peau dans une composition cosmé-
tique.

FR 2 863 494 - A1



Utilisation cosmétique d'une dispersion de particules solides d'un polymère éthylénique greffé dans une phase grasse liquide en tant qu'agent tenseur de la peau dans une composition cosmétique

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à
10 l'utilisation cosmétique d'une dispersion, dans une phase grasse liquide, de particules solides d'un polymère éthylénique greffé en tant qu'agent tenseur de la peau dans une composition cosmétique.

La présente invention a également trait à
15 un procédé de traitement d'une peau ridée consistant à appliquer sur ladite peau une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une dispersion telle que mentionnée ci-dessus.

Le domaine général de l'invention est donc
20 celui du vieillissement de la peau.

Au cours du vieillissement de la peau, il apparaît différents signes se traduisant notamment par une modification de la structure et des fonctions cutanées. L'un de ces principaux signes est
25 l'apparition de ridules et de rides profondes dont l'importance et le nombre croissent avec l'âge. Le microrelief de la peau devient moins régulier et présente un caractère anisotrope.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Il est courant de traiter ces signes de vieillissement par des compositions cosmétiques contenant des actifs susceptibles de lutter contre le
5 vieillissement, tels que des α -hydroxyacides, des β -hydroxyacides et des rétinoïdes. Ces actifs agissent notamment sur les rides en éliminant les cellules mortes de la peau et en accélérant le processus de renouvellement cellulaire. Cependant, ces actifs
10 présentent l'inconvénient de n'être efficaces pour le traitement des rides qu'après un certain temps d'application, à savoir un temps pouvant aller de quelques jours à plusieurs semaines.

Or, les besoins actuels tendent de plus en plus vers l'obtention de compositions permettant
15 d'obtenir un effet immédiat, conduisant rapidement à un lissage des rides et/ou ridules et à la disparition, même temporaire, des marques de fatigue. De telles compositions sont des compositions comprenant des
20 agents tenseurs. On précise que, par « agent tenseur », on entend des composés susceptibles d'avoir un effet tenseur, c'est-à-dire pouvant tendre la peau et y faire diminuer voire disparaître de façon immédiate les rides et les ridules ainsi que les marques de fatigue.

25 Ces agents tenseurs peuvent être notamment des polymères d'origine naturelle ou synthétique en dispersion aqueuse, capables de former un film provoquant la rétraction du *stratum corneum*, qui correspond à la couche cornée superficielle de
30 l'épiderme. L'utilisation cosmétique ou dermatologique de tels systèmes polymériques pour atténuer les effets

du vieillissement de la peau est décrite dans la demande de brevet FR-A-2,758,083 [1].

Ces systèmes polymériques tenseurs provoquent cependant parfois une impression d'inconfort
5 chez certains utilisateurs, notamment chez ceux présentant une peau fragile. Ces agents tenseurs forment en effet sur la peau un film relativement rigide et peu déformable.

10 La demanderesse a constaté de façon surprenante que l'utilisation, dans une phase grasse liquide, d'une dispersion de particules solides d'un polymère éthylénique particulier dans une composition cosmétique permettait l'obtention d'une composition
15 susceptible d'être appliquée sur la peau et donnant un effet tenseur immédiat des rides et/ou des ridules déjà formées. Le fait d'utiliser de telles dispersions donne un plus grand confort d'application.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

20 L'invention a donc pour objet l'utilisation cosmétique d'une dispersion, dans une phase grasse liquide, de particules solides d'un polymère éthylénique greffé en tant qu'agent tenseur de la peau dans une composition cosmétique.

25

De préférence, le polymère éthylénique greffé selon l'invention formant une dispersion dans une phase grasse liquide présente une température de transition vitreuse (Tg) supérieure à 40°C.

30

L'utilisation d'une dispersion de polymères présentant des caractéristiques telles que définies ci-

dessus en tant qu'agents tenseurs est particulièrement
avantageuse, car elle permet de former un film tenseur
efficace présentant une rigidité efficace tout en étant
déformable afin d'éviter un tiraillement gênant des
5 matières kératiniques telles que la peau, lors de
l'application d'une composition comprenant une telle
dispersion.

La composition dans laquelle est incorporée
la dispersion susmentionnée peut être une composition
10 antirides.

De préférence, l'on utilise un ou plusieurs
polymères tels que définis précédemment sous forme
d'une dispersion dans une phase grasse liquide,
permettant, après avoir été déposée sur un substrat en
15 élastomère, l'obtention d'un film donnant une
rétraction de ce substrat élastomère d'au moins 15%, de
préférence d'au moins 20%, mieux, d'au moins 25% et,
encore mieux, d'au moins 30%, à $22\pm 3^{\circ}\text{C}$ et $40\pm 10\%$
d'humidité relative, pour une concentration de 20% en
20 poids de matière sèche de polymère dans la phase grasse
liquide tel que l'isododécane.

Le protocole de détermination de l'effet
tenseur (rétraction du substrat élastomère) est décrit
ci-après dans la partie expérimentale.

25 La dispersion de polymère éthylénique
greffé est notamment exempte de polymère stabilisant
distinct dudit polymère greffé, tels que ceux décrits
dans EP 749747 [2], et les particules de polymère
éthylénique greffé ne sont donc pas stabilisées en
30 surface par de tels polymères stabilisants
additionnels.

De préférence, le polymère éthylénique greffé a une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 10 000 à 300 000, notamment de 20 000 à 200 000, mieux encore de 25 000 à 150 000.

5 De préférence, la dispersion de particules de polymère greffé présente un taux de matière sèche (ou extrait sec) en polymère pouvant aller de 40 % à 70 % en poids de matière sèche, notamment allant de 45 % à 65 % en poids, ledit % étant exprimé par rapport au
10 poids total de la dispersion.

Selon un mode particulier de l'invention, le polymère éthylénique greffé formant une dispersion de particules solides dans une phase grasse liquide
15 comprend un squelette insoluble dans ladite phase grasse liquide, et une partie soluble dans ladite phase grasse liquide constituée de chaînes latérales liées de manière covalente audit squelette.

20 En particulier, le polymère éthylénique greffé peut être un polymère acrylique greffé.

Un tel polymère acrylique greffé peut être notamment susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans ladite phase grasse liquide:

- 25 - d'au moins un monomère acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et
- d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former les chaînes
30 latérales, ledit macromonomère ayant une masse moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à

200 et la teneur en macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20 % en poids du polymère.

Le choix des monomères constituant le
5 squelette du polymère et des macromonomères, de même
que le poids moléculaire du polymère, des chaînes
latérales ainsi que la proportion des chaînes latérales
pourra être fait en fonction de la phase grasse liquide
et effectué de manière à obtenir une dispersion de
10 particules solides de polymères dans ladite phase, et
de manière avantageuse une dispersion stable, ce choix
pouvant être effectué par l'homme du métier. Il est
entendu que cette dispersion présente au sens de
l'invention un effet tenseur.

15

Par "dispersion stable", on entend une
dispersion qui n'est pas susceptible de former de dépôt
solide ou de déphasage liquide/solide notamment après
une centrifugation, par exemple, à 4000 tours/minute
20 pendant 15 minutes.

Le polymère acrylique greffé peut être un
polymère statistique.

25 Ainsi, le polymère acrylique greffé
comprend un squelette (ou chaîne principale) constitué
par un enchaînement de motifs acryliques (et
éventuellement de motifs issus de monomères
additionnels vinyliques non acryliques) résultant de la
30 polymérisation notamment d'un ou plusieurs monomères
acryliques et des chaînes latérales (ou greffons) issus

de la réaction des macromonomères, lesdites chaînes latérales étant liées de manière covalente à ladite chaîne principale.

Le squelette (ou chaîne principale) est
5 insoluble dans la phase grasse liquide considérée alors que les chaînes latérales (ou greffons) sont solubles dans ladite phase.

Grâce aux caractéristiques susmentionnées, dans une phase grasse liquide donnée, les polymères ont
10 la capacité de se replier sur eux-mêmes, formant ainsi des particules de forme sensiblement sphérique, avec sur le pourtour de ces particules les chaînes latérales déployées, qui assurent la stabilité de ces particules. De telles particules résultant des caractéristiques du
15 polymère greffé ont la particularité de ne pas s'agglomérer dans ladite phase et donc de s'autostabiliser et de former une dispersion de particules de polymère particulièrement stable.

En particulier, les polymères de
20 l'invention peuvent former des particules nanométriques, de taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence de 20 à 200 nm dans la phase grasse liquide considérée.

Du fait de cette taille très faible, les
25 particules de polymère greffé en dispersion sont particulièrement stables et donc peu susceptibles de former des agglomérats.

La dispersion de polymère greffé peut donc être une dispersion stable dans la phase considérée et
30 ne forme pas de sédiments, lorsqu'elle est placée

pendant une durée prolongée (par exemple 24 heures) à température ambiante (25 °C).

Avantageusement, les monomères acryliques
5 représentent de 50 à 100 % en poids, de préférence de 55 à 100 % en poids (notamment de 55 à 95 % en poids), préférentiellement de 60 à 100 % en poids (notamment de 60 à 90 % en poids) du mélange monomères acryliques + monomères vinyliques non acryliques éventuels.

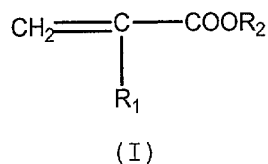
10

De préférence, les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères dont l'homopolymère est insoluble dans la phase grasse liquide considérée, c'est-à-dire que l'homopolymère est sous forme solide
15 (ou non dissous) à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à température ambiante (20°C) dans ladite phase grasse liquide, ledit pourcentage étant exprimé par rapport au poids total du mélange constitué de la phase grasse liquide et de l'homopolymère.

20 Par "monomère acrylique", on entend dans la présente demande des monomères choisis parmi l'acide (méth)acrylique, les esters de l'acide (méth)acrylique (appelés également les (méth)acrylates), les amides de l'acide (méthacrylique) (appelés également les
25 (méth)acrylamides).

Comme monomère acrylique susceptible d'être employé pour former le squelette insoluble du polymère, on peut citer, seul ou en mélange, les monomères
30 suivants:

- (i) les (méth)acrylates de formule (I) suivante :



5

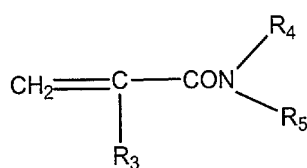
dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R₂ représente un groupe choisi parmi :
 - 10 - un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S; et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi
 - 15 -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R", identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, en C₁-C₄; et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe polyoxyalkylène, en particulier avec un alkylène
 - 20 en C₂-C₄, notamment un polyoxyéthylène et/ou un polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyalkylène;
 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3
 - 25 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I);

30

A titre d'exemples de R_2 , on peut citer le groupe méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, méthoxy-polyoxyéthylène (30 motifs oxyéthylène), trifluoroéthyle, 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

- (ii) les (méth)acrylamides de formule (II) suivante :



10

(II)

dans laquelle :

- R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R", identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, en C₁-C₄; ou
- R_4 représente un atome d'hydrogène et R_5 représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle ;

A titre d'exemples de groupes alkyles pouvant constituer R_4 et R_5 , on peut citer le n-butyle, le t-butyle, le n-propyle, le diméthylaminoéthyle, le diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyle.

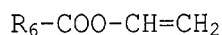
- (iii) les monomères (méth)acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, et
5 leurs sels;

Parmi ces monomères acryliques, on peut tout particulièrement citer les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle, de propyle, de butyle, d'isobutyle;
10 les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le méthacrylate de trifluoroéthyle; le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle,
15 l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ; le diméthylaminopropylméthacrylamide; l'acide (méth)acrylique ; et leurs sels.

De préférence, les monomères acryliques sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de
20 méthoxyéthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acide (méth)acrylique, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, et leurs mélanges.

25 Parmi les monomères additionnels vinyliques non acryliques, on peut citer :

- les esters vinylique de formule (III) suivante :



(III)

30 dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe

- alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone et/ou un groupe aromatique, par exemple de type benzénique, anthracénique, et naphtalénique ;
- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, éventuellement sous forme de sels, tels que l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide styrènesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci ;
 - les monomères vinyliques non acryliques comprenant au moins une fonction amine tertiaire, tels que la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ;
 - et leurs mélanges ;
- lesdits monomères pouvant être sous forme de sels.

Parmi les sels, on peut citer ceux obtenus par neutralisation des groupements acides à l'aide de base inorganiques telles que l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde d'ammonium ou de bases organiques de type alcanolamines comme la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, la 2-méthyl-2-amino-1-propanol.

On peut également citer les sels formés par neutralisation des motifs amine tertiaire, par exemple à l'aide d'acide minéral ou organique. Parmi les acides minéraux, on peut citer l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique.

Parmi les acides organiques, on peut citer les acides comportant un ou plusieurs groupes carboxylique,

sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyles. On peut notamment citer l'acide acétique ou l'acide propionique, l'acide téréphtalique, ainsi que l'acide citrique et l'acide tartrique.

10 Le polymère acrylique greffé peut ne pas contenir de monomères additionnels vinyliques non acryliques tels que ceux décrits précédemment. Dans ce mode de réalisation, le squelette insoluble du polymère greffé est formé uniquement de monomères acryliques
15 tels que ceux décrits précédemment.

Il est entendu que ces monomères acryliques non polymérisés peuvent être solubles dans la phase grasse liquide considérée, mais le polymère formé par
20 polymérisation de ces monomères est insoluble dans la phase grasse liquide de la dispersion.

Selon l'invention, le polymère acrylique greffé comprend des chaînes latérales issues de la
25 polymérisation de macromonomères ayant un groupe terminal polymérisable.

On entend par "macromonomère ayant un groupe terminal polymérisable" tout oligomère comportant sur une seule de ses extrémités un groupe
30 terminal polymérisable apte à réagir lors de la réaction de polymérisation avec les monomères

acryliques et éventuellement les monomères additionnels vinyliques non acryliques constituant le squelette. Le macromonomère permet de former les chaînes latérales du polymère acrylique greffé. Le groupe polymérisable du
5 macromonomère peut être avantageusement un groupe à insaturation éthylénique susceptible de se polymériser par voie radicalaire avec les monomères constituant le squelette.

Les macromonomères comportent à une des
10 extrémités de la chaîne un groupe terminal polymérisable apte à réagir au cours de la polymérisation avec les monomères acryliques et éventuellement les monomères vinyliques additionnels, pour former les chaînes latérales du polymère greffé.
15 Ledit groupe terminal polymérisable peut être en particulier un groupe vinyle ou (méth)acrylate (ou (méth)acryloxy), et de préférence un groupe (méth)acrylate.

20 Les macromonomères sont choisis préférentiellement parmi les macromonomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse (T_g) inférieure ou égale à 25°C, notamment allant de -100°C à 25°C, de préférence allant de -80°C à 0°C.

25 De préférence, le macromonomère est choisi parmi les macromonomères dont l'homopolymère est soluble dans la phase grasse liquide considérée, c'est-à-dire complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 5 % en poids et à température
30 ambiante dans la phase grasse liquide considérée, ledit % étant exprimé par rapport au poids total du mélange

constitué par l'homopolymère et de la phase grasse liquide.

De préférence, le macromonomère polymérisé
5 (constituant les chaînes latérales du polymère greffé) représente de 0,1 à 15 % en poids du poids total du polymère, préférentiellement de 0,2 à 10 % en poids, et plus préférentiellement de 0,3 à 8 % en poids.

De préférence, les macromonomères ont une
10 masse moléculaire moyenne en poids (Mw) supérieure ou égale à 200, de préférence supérieure ou égale à 300, mieux, supérieure ou égale à 500 et, encore mieux, supérieure ou égale à 600. Les macromonomères ont ainsi avantageusement une masse moléculaire moyenne en poids
15 (Mw) allant de 200 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10000, et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.

20 Dans la présente demande, les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) sont déterminées par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur
25 réfractométrique).

Comme énoncé précédemment, les agents tenseurs de l'invention constituent une dispersion de particules solides dans une phase grasse liquide.

Cette phase grasse liquide est constituée principalement d'un ou plusieurs composés organiques liquides qui seront définis ci-après.

5 On entend par "composé organique liquide" un composé non aqueux qui est à l'état liquide à la température ambiante (25 °C), c'est-à-dire qui s'écoule donc sous l'effet de son propre poids.

10 Parmi les composés organiques liquides pouvant être présents dans la phase grasse liquide, on peut citer :

- les composés organiques liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2},
- 15 - les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 20 (MPa)^{1/2} ; et
- 20 - leurs mélanges.

Le paramètre de solubilité global δ selon l'espace de solubilité de Hansen est défini dans l'article « Solubility parameter values » de Eric
25 A.Grulke de l'ouvrage « Polymer Handbook », 3^{ème} édition, Chapitre VII, p.519-559 [3] par la relation :

$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}$$

dans laquelle

- d_D caractérise les forces de dispersion de LONDON
- 30 issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires,

- d_p caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents, et
- d_H caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.).

La définition des solvants dans l'espace de solubilité selon Hansen est décrite dans l'article de C.M.Hansen « The three dimensional solubility parameters » J.Paint Technol. 39, 105 (1967) [4].

10

Selon une première alternative, la phase grasse liquide peut être une phase grasse non siliconée.

On entend par "phase grasse liquide non siliconée" une phase grasse comprenant un ou plusieurs composés organiques liquides non siliconé(e)s choisis parmi :

- les composés liquides organiques non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, de préférence inférieur ou égal à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$;
 - les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
 - leurs mélanges,
- lesdits composés non siliconés étant présents majoritairement dans la phase grasse liquide, c'est-à-dire à au moins 50 % en poids, notamment de 50 à 100 % en poids, par exemple de 60 à 99 % en poids, ou encore de 65 à 95 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

Ladite phase grasse liquide non siliconée peut donc éventuellement comprendre des composés organiques liquides ou huiles siliconé(e)s, tels que ceux cités précédemment, qui peuvent être présents en
5 une quantité inférieure à 50 % en poids, notamment allant de 0,1 à 40 % en poids, voire allant de 1 à 35 % en poids, ou encore allant de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

Selon un mode particulier de réalisation de
10 l'invention, la phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de composés organiques liquides ou huiles siliconé(e)s.

Les composés liquides non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de
15 solubilité de Hansen inférieur ou égal à 18 (MPa)^{1/2}, de préférence inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2} peut être choisi parmi :

- les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées ou fluorées, éventuellement ramifiées,
20 seules ou en mélange ;
- les alcanes, linéaires ou ramifiées et/ou cycliques, éventuellement volatils ;
- les esters et notamment les esters, linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de
25 carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les éthers et notamment les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les cétones et notamment les cétones ayant au moins 6
30 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone.

Parmi les huiles, on peut citer les huiles végétales formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza.

5 On peut également citer les alcanes linéaires, ramifiés et/ou cycliques éventuellement volatils et notamment des huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné, l'isododécane, ou encore les 'ISOPARS', les
10 isoparaffines volatiles.

Par monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$, on entend des monoalcools liquides gras aliphatiques, saturés ou
15 insaturés, ayant au moins 6 atomes de carbone, par exemple ceux ayant de 6 à 30 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution. Comme monoalcools selon l'invention, on peut citer l'alcool oléique, le décanol et l'alcool
20 linoléique.

Dans une telle phase grasse liquide, les polymères formant dispersion, laquelle présente un effet tenseur, peuvent selon un mode de réalisation de l'invention être des polymères acryliques greffés tels
25 que ceux définis précédemment.

De préférence, les macromonères présents dans un tel polymère greffé sont avantageusement des macromonomères carbonés.

Par "macromonomère carboné" on entend un
30 macromonomère non siliconé, et notamment un macromonomère oligomère obtenu par polymérisation de

monomère(s) non siliconé(s) à insaturation éthylénique, et principalement par polymérisation de monomères acryliques et/ou vinyliques non acryliques.

Comme macromonomères carbonés, on peut en
5 particulier citer :

- (i) les homopolymères et les copolymères (méth)acrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22, présentant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate parmi
10 lesquels on peut citer en particulier : les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) ou de poly(méthacrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les
15 macromonomères de poly(acrylate de stéaryle) ou de poly(méthacrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate.

De tels macromonomères sont notamment décrits dans les brevets EP895467 [5] et EP96459 [6] et
20 dans l'article Gillman K.F., Polymer Letters, Vol 5, page 477-481 (1967) [7].

On peut en particulier citer les macromonomères à base de poly(acrylate d'éthyl-2-
25 hexyle) ou de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate.

- (ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique, en particulier ceux ayant un
30 groupement terminal (méth)acrylate. Comme exemple de telles polyoléfines, on peut citer en particulier les

macromonomères suivants, étant entendu qu'ils ont un groupe terminal (méth)acrylate : les macromonomères de polyéthylène, les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène ; les macromonomères de polybutadiène; les macromonomères de polyisoprène ; les macromonomères de polybutadiène; les macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène ;

De tels macromonomères sont en particulier décrits dans US 5,625,005 [8] qui mentionne des macromonomères éthylène/butylène et éthylène/propylène à groupement terminal réactif (méth)acrylate.

On peut en particulier citer le méthacrylate de poly(éthylène/butylène), tel que celui commercialisé sous la dénomination Kraton Liquid L-1253 par Kraton Polymers.

Des polymères formant dans une phase liquide non siliconée une dispersion efficace en tant qu'agent tenseur sont, en particulier, ceux choisis parmi les polymères obtenus par polymérisation :

- d'un mélange de monomères comprenant l'acrylate de méthyle et le méthacrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans un solvant tel que l'isododécane ;
- d'un mélange de monomères comprenant l'acrylate de méthyle et l'acide acrylique et du macromonomère

polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate (notamment Kraton L-1253), en particulier dans l'isododécane.

5 Selon une seconde alternative, la phase grasse liquide peut être une phase grasse siliconée.

 On entend par "phase grasse liquide siliconée" une phase grasse comprenant un ou plusieurs composés organiques liquides siliconés choisis parmi
10 les composés liquides organiques siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2}, lesdits composés siliconés étant présents majoritairement dans la phase grasse liquide, c'est-à-
15 dire à au moins 50 % en poids, notamment de 50 à 100 % en poids, par exemple de 60 à 99 % en poids, ou encore de 65 à 95 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

20 Ladite phase grasse liquide siliconée peut donc éventuellement comprendre des composés organiques liquides ou huiles non siliconé(e)s, tels que ceux décrits précédemment, qui peuvent être présents en une quantité inférieure à 50 % en poids, notamment allant
25 de 0,1 à 40 % en poids, voire allant de 1 à 35 % en poids, ou encore allant de 5 à 30 % en poids, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

 Selon un mode particulier de réalisation de
30 l'invention, la phase grasse liquide siliconée ne

contient pas de composés organiques liquides non siliconés.

Parmi les composés siliconés répondant à la
5 définition ci-dessus, on peut citer les huiles
siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes et les
polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement substitués
par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques,
éventuellement fluorés, ou par des groupements
10 fonctionnels tels que des groupements hydroxyles,
thiols et/ou amines, et les huiles siliconées
volatiles, notamment cycliques.

En particulier, on peut citer les huiles de
silicone, éventuellement ramifiées, volatiles et/ou non
15 volatiles.

Par huile volatile, on entend une huile
susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres en
moins d'une heure, ayant notamment une pression de
vapeur, à température ambiante et pression
20 atmosphérique allant de 10^{-3} à 300 mm de Hg (0,13 Pa à
40 000 Pa).

Comme huile siliconée volatile utilisable
dans l'invention, on peut citer les huiles siliconées
linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de
25 silicium, ces silicones comportant éventuellement des
groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de
carbone. En particulier, on peut citer
l'octaméthylcyclotétrasiloxane, le décaméthyl-
cyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane,
30 l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-

octyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le
décaméthyltétrasiloxane et leurs mélanges.

Comme huile siliconée non volatile, on peut
citer les polydialkylsiloxanes non volatils, tels que
5 les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils; les
polydiméthylsiloxanes comportant des groupements
alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne
siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de
carbone; les silicones phénylées comme les phényl
10 triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl
triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, les diphényl
diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes,
les polyméthylphénylsiloxanes; les polysiloxanes
modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des
15 alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des
polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou
polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées ; les
polysiloxanes à groupements hydroxyle; les
polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré
20 pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12
atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène
sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs
mélanges.

Dans une telle phase grasse liquide, les
25 polymères formant dispersion, laquelle présente un
effet tenseur, peuvent selon un mode de réalisation de
l'invention être des polymères acryliques greffés tels
que ceux définis précédemment.

De préférence, les macromonomères présents
30 dans un tel polymère acrylique greffé sont
avantageusement des macromonomères siliconés.

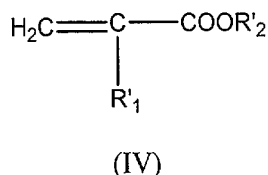
Par "macromonomère siliconé", on entend un macromonomère organopolysiloxane, et en particulier un macromonomère polydiméthylsiloxane.

Des polymères formant dans une phase
5 liquide siliconée une dispersion efficace en tant qu'agent tenseur sont ceux choisis parmi les polymères susceptibles d'être obtenus par polymérisation radicalaire dans ladite phase:
- d'un monomère acrylique principal choisi parmi les
10 (méth)acrylates d'alkyle en C₁-C₃, seul ou en mélange, et éventuellement d'un ou plusieurs monomères acryliques additionnels choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et les (méth)acrylates d'alkyle de formule (I) définie ci-dessus, et leurs
15 sels, pour former ledit squelette insoluble ; et
- et d'au moins un macromonomère siliconé comportant un groupe terminal polymérisable tel que défini précédemment.

20 Comme monomère acrylique principal, on peut utiliser l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de n-propyle, le méthacrylate de n-propyle, l'acrylate d'iso-propyle et le méthacrylate d'iso-
25 propyle, et leurs mélanges.
On préfère tout particulièrement l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle.

Les monomères acryliques additionnels sont
30 choisis parmi :
- l'acide (méth)acrylique et ses sels,

- les (méth)acrylates de formule (IV) et leurs sels :



5 dans laquelle :

- R'_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;

- R'_2 représente :

10 - un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe comportant dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou comportant un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R" avec R' et R", identiques ou différents, 15 étant choisis parmi les groupes alkyles, linéaires ou ramifiés, en C_1 - C_3 ;

20 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi OH et les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;

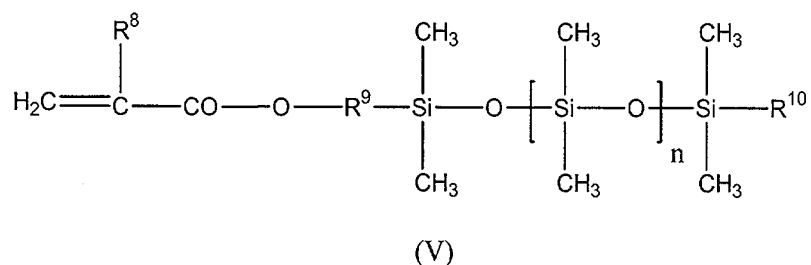
- et leurs mélanges.

25 A titre d'exemples de R'_2 , on peut citer le groupe méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, trifluoroéthyle; 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxypropyle, diméthylaminoéthyle, diéthylaminoéthyle, diméthylaminopropyle.

Parmi ces monomères acryliques additionnels, on peut tout particulièrement citer l'acide (méth)acrylique, les (méth)acrylates de méthoxyéthyle ou d'éthoxyéthyle; le (méth)acrylate de
 5 trifluoroéthyle; le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de diéthylaminoéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, leurs sels, et leurs mélanges.

10 On préfère tout particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique.

Comme macromonomères siliconés, on peut en particulier citer les polydiméthylsiloxanes à
 15 groupement terminal mono (méth)acrylate, et notamment ceux de formule (V) suivante :



dans laquelle :

- 20 - R^8 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R^9 représente un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et comprend éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ;
- 25 - R^{10} représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ;

- n représente un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

5 On peut en particulier citer les polydiméthylsiloxanes à groupement terminal mono(méth)acrylate, et notamment les monométhacryloxypropylpolydiméthylsiloxanes tels que ceux commercialisés sous la dénomination PS560-K6 par
10 la société United Chemical Technologies Inc. (UCT) ou sous la dénomination MCR-M17 par la société Gelest Inc.

 On peut préparer la dispersion de particules de polymère greffé par un procédé comprenant
15 une étape de copolymérisation radicalaire, dans une phase grasse liquide répondant à la définition donnée précédemment, d'un ou plusieurs monomères acryliques tels que définis précédemment avec un ou plusieurs macromonomères tels que définis précédemment.

20 D'une manière classique, la copolymérisation peut être effectuée en présence d'un initiateur de polymérisation. Les initiateurs de polymérisation peuvent être des amorceurs radicalaires. De manière générale, un tel initiateur de
25 polymérisation peut être choisi parmi les composés organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le tert-butyl peroxy-2-éthylhexanoate ; les composés diazotés tels que l'azobisisobutyronitrile, l'azobisdiméthylvaléro-
30 nitrile.

La réaction peut être également initiée à l'aide de photoinitiateurs ou par une radiation telle que des UV, des neutrons ou par plasma.

D'une manière générale, pour mettre en œuvre ce procédé, on introduit, dans un réacteur de taille appropriée à la quantité de polymère que l'on va réaliser, au moins une partie de la phase grasse liquide, une partie des monomères acryliques et éventuellement des monomères additionnels vinyliques non acryliques, qui constituera, après polymérisation, le squelette insoluble, la totalité du macromonomère (qui constituera les chaînes latérales du polymère) et une partie de l'initiateur de polymérisation. A ce stade d'introduction, la phase grasse liquide forme un milieu relativement homogène.

Le milieu réactionnel est ensuite agité et chauffé jusqu'à une température pour obtenir une polymérisation des monomères et macromonomères. Après un certain temps, le milieu initialement homogène et limpide conduit à une dispersion d'aspect laiteux. On ajoute ensuite un mélange constitué de la partie restante de monomères et de l'initiateur de polymérisation. Après un temps adéquat pendant lequel le mélange est chauffé sous agitation, le milieu se stabilise sous forme d'une dispersion laiteuse, la dispersion comprenant des particules de polymères stabilisés dans la phase grasse liquide dans lequel elles ont été créées, ladite stabilisation étant due à la présence, dans le polymère, de chaînes latérales solubles dans ledit milieu.

La dispersion de polymère peut être présente, en matière active, à raison de 3 à 95% en poids dans la composition, notamment de 4 à 90 % en poids, voire de 20 à 70 % en poids du poids total de la composition.

Selon l'invention, la dispersion de polymères décrite ci-dessus est utilisée dans une composition cosmétique.

Il est entendu que ladite composition cosmétique comprendra outre le ou les polymère(s) susmentionné(s), un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme la peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

Ledit milieu physiologiquement acceptable est généralement cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire qu'il présente une odeur, une couleur et un toucher agréables, compatibles avec une utilisation cosmétique, et ne génère pas d'inconforts (picotements, tiraillements, rougeurs) susceptibles de détourner l'utilisateur.

Ledit milieu physiologiquement acceptable comprend généralement une phase aqueuse.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients couramment utilisés en cosmétique, tels que des agents épaississants, des charges, des pigments et colorants, des agents séquestrants, des parfums, des agents alcalinisants ou

acidifiants, des conservateurs, des filtres solaires, des tensioactifs, ou leurs mélanges.

Elle peut également contenir des actifs anti-âge à effet complémentaire aux polymères définis précédemment, tels qu'au moins un composé choisi parmi
5 les agents desquamants, les agents hydratants, les agents stimulant la prolifération et/ou la différenciation des kératinocytes, les agents stimulant la synthèse du collagène et/ou de l'élastine ou
10 prévenant leur dégradation, les agents dépigmentants, les agents anti-glycation, les agents stimulant la synthèse de glycoaminoglycannes, les agents dermo-décontractants ou myorelaxants, les agents anti-oxydants et anti-radicalaires, et leurs mélanges.

15 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas ou
20 substantiellement pas altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention se présente avantageusement sous forme d'une émulsion,
25 notamment une émulsion huile-dans-eau (H/E).

L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances
30 générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité

dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

Un autre objet de la présente invention est
5 un procédé de traitement cosmétique d'une peau ridée, tel que le contour de l'œil, comprenant une étape consistant à appliquer sur ladite peau une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une dispersion telle que définie
10 précédemment.

L'application se fait selon les techniques habituelles, par exemple par application de crèmes, de gels, de sérums, de lotions, ou de laits, sur la peau destinée à être traitée. Dans le cadre de ce procédé,
15 la composition peut être, par exemple, une composition de soin, ou une composition de maquillage, en particulier de fond de teint.

La composition est de préférence appliquée sur le visage et/ou le cou, en particulier sur les
20 zones ridées du visage, et notamment autour des yeux.

D'autres caractéristiques et avantages apparaîtront mieux à la lecture des exemples qui suivent donnés à titre illustratif et non limitatif.

25 **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

Différents polymères et formulations ont été préparés, incorporant des polymères tels que définis ci-dessus, et testés afin de mettre en évidence l'effet tenseur induit par l'utilisation de tels
30 polymères sous forme d'une dispersion dans une phase grasse liquide donnée.

Les présents exemples illustrent la préparation de polymères conformes à l'invention, aptes à former une dispersion de particules dans une phase grasse liquide considérée.

5 Dans ces exemples, on détermine, après préparation de ladite dispersion, les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) du polymère, la température de transition vitreuse du polymère, le
10 taux de matière sèche (ou extrait sec) de la dispersion et la taille des particules de polymères, ainsi que l'effet tenseur induit par la dispersion.

Les protocoles de détermination de ces différentes grandeurs figurent ci-dessous.

15 *Protocole de détermination des masses molaires M_w et M_n .

Les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) sont déterminées par chromatographie
20 liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

*Protocole de détermination de la température de
25 transition vitreuse.

La mesure de la température de transition vitreuse (T_g) est effectuée par analyse enthalpique différentielle (DSC "Differential Scanning
30 Calorimetry") sur calorimètre, sur une plage de température comprise entre -40°C et $+150^{\circ}\text{C}$ à une

vitesse de chauffe de 20°C/min dans des creusets en aluminium percé de 50 µl.

Trois cycles thermiques (de -40 à +150°C) successifs sont réalisés. La température de transition vitreuse du polymère est relevée durant le 3^{ème} cycle.

La préparation des creusets se fait de la manière suivante : dans un creuset en aluminium percé de 50 µl, on pèse environ 20 mg de polymère sec puis on introduit le creuset dans le calorimètre Perkin-Elmer DSC7.

Les 20 mg de polymère sec sont obtenus à partir d'un film préparé à partir d'une solution à 20% en poids dans une matrice teflonnée et séché à 23°C et sous 50% d'humidité relative pendant 6 jours.

15

*Protocole de détermination du taux de matière sèche.

Le taux de matière sèche (ou extrait sec), c'est à dire la teneur en matière non volatile, peut être mesurée de différentes manières : on peut citer par exemple les méthodes par séchage à l'étuve ou les méthodes par séchage par exposition à un rayonnement infrarouge.

De préférence, le taux de matière sèche est mesuré par échauffement de l'échantillon par des rayons infrarouges de 2 µm à 3,5 µm de longueur d'onde. Les substances contenues dans la composition qui possèdent une pression de vapeur élevée s'évaporent sous l'effet de ce rayonnement. La mesure de la perte de poids de l'échantillon permet de déterminer l'extrait sec de la composition. Ces mesures sont réalisées au moyen d'un

dessiccateur à infrarouges commercial LP16 de chez Mettler. Cette technique est parfaitement décrite dans la documentation de l'appareil fournie par Mettler.

Le protocole de mesure est le suivant : on
5 étale environ 1g de la composition sur une coupelle métallique. Celle-ci, après introduction dans le dessiccateur, est soumise à une consigne de température de 120°C pendant une heure. La masse humide de l'échantillon correspondant à la masse initiale , et
10 la masse sèche de l'échantillon correspondant à la masse initiale moins la masse après exposition au rayonnement, sont mesurées au moyen d'une balance de précision.

Le taux de matière sèche est calculée de la
15 manière suivante :

Extrait Sec = $100 \times (\text{masse sèche} / \text{masse humide})$.

*Protocole de détermination de la taille des particules.

20

Les tailles de particules peuvent être mesurées par différentes techniques : on peut citer en particulier les techniques de diffusion de la lumière (dynamiques et statiques), les méthodes par compteur
25 Coulter, les mesures par vitesse de sédimentation (reliée à la taille via la loi de Stokes) et la microscopie. Ces techniques permettent de mesurer un diamètre de particules et pour certaines d'entre elles une distribution granulométrique.

30 De préférence, les tailles et les distributions de tailles des particules des

compositions selon l'invention, sont mesurées par diffusion statique de la lumière au moyen d'un granulomètre commercial de type MasterSizer 2000 de chez Malvern. Les données sont traitées sur la base de
 5 la théorie de diffusion de Mie. Cette théorie, exacte pour des particules isotropes, permet de déterminer dans le cas de particules non sphériques, un diamètre « effectif » de particules. Cette théorie est notamment décrite dans l'ouvrage de Van de Hulst, H.C., "Light
 10 Scattering by Small Particles," Chapitres 9 et 10, Wiley, New York, 1957 [9].

La composition est caractérisée par son diamètre « effectif » moyen en volume $D[4,3]$, défini de la manière suivante :

15

$$D[4,3] = \frac{\sum_i V_i \cdot d_i^4}{\sum_i V_i}$$

où V_i représente le volume des particules de diamètre effectif d_i . Ce paramètre est notamment décrit dans la documentation technique du granulomètre.

20

Les mesures sont réalisées à 25 °C, sur une dispersion de particules diluée, obtenue à partir de la composition de la manière suivante : 1) dilution d'un facteur 100 avec de l'eau, 2) homogénéisation de la solution, 3) repos de la solution durant 18 heures, 4)
 25 récupération du surnageant homogène blanchâtre.

Le diamètre « effectif » est obtenu en prenant un indice de réfraction de 1,33 pour l'eau et un indice de réfraction moyen de 1,42 pour les particules.

30

*Protocole de détermination de l'effet tenseur.

L'effet tenseur d'une composition est évalué par la mesure de la rétraction d'un substrat en élastomère.

Cet essai consiste à quantifier *in vitro* le pouvoir tenseur d'une composition (constituée par une dispersion conforme à l'invention) déposée sur un substrat en élastomère ayant un module de l'ordre de 20 MPa et d'une épaisseur de 100 μm .

Ladite composition contenant l'agent tenseur à 20% en poids est déposée à l'aide d'une micro-pipette sur une éprouvette rectangulaire (10*40 mm) d'élastomère, la quantité déposée étant de 30 μL .

Après 3 heures de séchage à $22\pm 3^\circ\text{C}$ et $40\pm 10\%$ d'humidité relative, la tension exercée par ce dépôt sur le substrat et par conséquent l'effet tenseur est directement relié à la diminution de la largeur de l'éprouvette (c'est-à-dire à la rétraction transversale de ladite éprouvette) mesurée en son centre.

L'effet tenseur (ET) peut alors se quantifier en pourcentage de rétraction de la façon suivante :

$$\text{'ET'} = (L_0 - L_{3h} / L_0) * 100 \text{ (en \%)}$$

avec L_0 = largeur initiale 10 mm

L_{3h} = largeur après 3h de séchage

L'effet tenseur est d'autant plus important que la valeur absolue du pourcentage de rétraction (ET) est élevée.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère formant dispersion de particules dans un solvant hydrocarboné (ici l'isodocécane), ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'acrylate de méthyle, d'acide acrylique et du macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253).

Le mode opératoire de préparation de ce polymère particulier est le suivant.

Dans un réacteur de 500 mL, on charge 50 g d'heptane, 50 g d'isododécane, 3,5 g d'acrylate de méthyle, 2,5 g d'acide acrylique et 4 g du macromonomère du type copolymère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) et 0,8 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange réactionnel à température ambiante à 90°C pendant 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 17,5 g d'acrylate de méthyle, 22,5 g d'acide acrylique et 0,5 g de Trigonox 21S. On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparée stable dans l'isododécane. Les caractéristiques du polymère et des particules
5 formées par ledit polymères sont les suivantes :

- Granulométrie : 63 nm réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;
- Extrait sec : 53,6 % dans l'isododécane, réalisé par
10 thermobalance ;
- Masse moléculaire du macromonomère utilisé $M_w=4000$;
- Température de transition vitreuse du polymère= +48°C.

EXEMPLE 2

15

Cet exemple illustre la préparation d'un polymère formant dispersion de particules dans un solvant hydrocarboné (ici l'isododécane), ledit polymère étant obtenu par polymérisation d'un mélange
20 de monomères (acrylate de méthyle/méthacrylate de méthyle) et du macromonomère correspondant à un copolymère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253).

Dans un réacteur de 200 mL, on charge 50 g
25 d'heptane, 50 g d'isododécane, 6 g d'acrylate de méthyle et 4 g du macromonomère du type copolymère polyéthylène/polybutylène (Kraton L-1253) et 0,8 g de tertio butyl peroxy-2-éthylhexanoate (Trigonox 21S).

On agite et on chauffe le mélange
30 réactionnel à température ambiante à 90°C pendant 1 heure. Après 15 minutes à 90°C, on observe un

changement d'aspect du milieu réactionnel, qui passe d'un aspect transparent à un aspect laiteux. On maintient le chauffage sous agitation pendant 15 minutes supplémentaires puis on ajoute goutte à goutte pendant 1 heure un mélange constitué par 15 g d'acrylate de méthyle, 25 g de méthacrylate de méthyle et 0,5 g de Trigonox 21S. On laisse ensuite le chauffage pendant 4 heures à 90°C puis on distille l'heptane du milieu réactionnel.

A l'issue de cette opération de distillation, on obtient une dispersion de particules de polymère ainsi préparée stable dans l'isododécane. Les caractéristiques du polymère et des particules formées par ledit polymères sont les suivantes :

- Granulométrie : 110 nm réalisée sur Malvern Autosizer Lo-C à 25°C ;
- Extrait sec : 51 % dans l'isododécane, réalisé par thermobalance ;
- Masse moléculaire du macromonomère utilisé $M_w=4000$;
- Masse moyenne en poids : 149 500.
- Masse moyenne en nombre : 21 300 ;
- Température de transition vitreuse du polymère= +73°C.

Le tableau ci-dessous mentionne les résultats d'effet tenseur pour les dispersions de l'exemple 1 et de l'exemple 2.

	Effet tenseur ET (%)
Dispersion de l'exemple 1	42±5
Dispersion de l'exemple 2	30±10

Références citées

- [1] FR-A-2 758 083 ;
- [2] EP 749747;
- 5 [3] Polymer Handbook, 3^{ème} édition, Chapitre VII,
p.519-559 ;
- [4] J.Paint Technol. 39, 105 (1967) ;
- [5] EP 895467 ;
- [6] EP 96459 ;
- 10 [7] Polymer Letters, Vol 5, page 477-481 (1967) ;
- [8] US 5,625,005 ;
- [9] Light Scattering by Small Particles, Wiley, New
York, 1957, Chap. 9 et 10.

REVENDICATIONS

1. Utilisation cosmétique d'une dispersion,
dans une phase grasse liquide, de particules solides
5 d'un polymère éthylénique greffé en tant qu'agent
tenseur de la peau dans une composition cosmétique.

2. Utilisation selon la revendication 1,
dans laquelle la composition cosmétique est une
10 composition antirides.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou
2, dans laquelle ledit polymère éthylénique greffé
présente une température de transition vitreuse (T_g)
15 supérieure à 40°C.

4. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications 1 à 3, dans laquelle ladite dispersion
présente un effet tenseur tel qu'elle conduit à un film
20 donnant une rétraction sur substrat élastomère d'au
moins 15%, à $22\pm 3^\circ\text{C}$ et $40\pm 10\%$ d'humidité relative, pour
une concentration de 20% en poids de matière sèche de
polymère dans ladite phase grasse liquide.

25 5. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications 1 à 4, dans laquelle ledit polymère
éthylénique greffé comprend un squelette insoluble dans
ladite phase grasse liquide, et une partie soluble dans
ladite phase grasse liquide constituée de chaînes
30 latérales liées de manière covalente audit squelette.

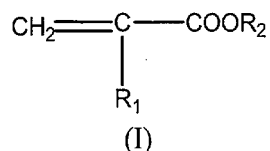
6. Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle le polymère éthylénique greffé est un polymère acrylique greffé.

5 7. Utilisation selon la revendication 6, dans laquelle le polymère acrylique greffé est susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire dans ladite phase grasse liquide:
- d'au moins un monomère acrylique, et éventuellement
10 d'au moins un monomère additionnel vinylique non acrylique, pour former ledit squelette insoluble ; et
- d'au moins un macromonomère comportant un groupe terminal polymérisable pour former les chaînes latérales, ledit macromonomère ayant une masse
15 moléculaire moyenne en poids supérieure ou égale à 200 et la teneur en macromonomère polymérisé représentant de 0,05 à 20 % en poids du polymère.

8. Utilisation selon la revendication 7,
20 dans laquelle le ou les monomères acryliques sont choisis parmi les monomères dont l'homopolymère est insoluble dans la phase grasse liquide considérée, c'est-à-dire que l'homopolymère est sous forme solide à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids à
25 température ambiante (20°C) dans ladite phase grasse liquide.

9. Utilisation selon la revendication 7 ou 8, dans laquelle le ou les monomères acryliques sont
30 choisis parmi les monomères suivants :

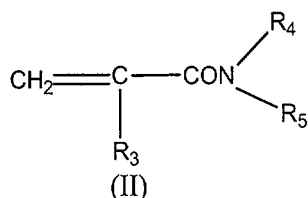
- les (méth)acrylates de formule (I) suivante :



dans laquelle :

- 5 - R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R₂ représente un groupe choisi parmi :
- un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, ledit groupe
 - 10 pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ; et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec R' et R'', identiques ou différents, étant choisis
 - 15 parmi les groupes alkyles, linéaires ou ramifiées comportant de 1 à 4 atomes de carbone ; et/ou pouvant être substitué par au moins un groupe polyoxyalkylène, en particulier un groupe alkylène comportant de 2 à 4 atomes de carbone, notamment un groupe polyoxyéthylène
 - 20 et/ou polyoxypropylène, ledit groupe polyoxyalkylène étant constitué par la répétition de 5 à 30 motifs oxyalkylène ;
 - un groupe alkyle cyclique comprenant de 3 à 6 atomes de carbone, ledit groupe pouvant comporter
 - 25 un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, et/ou pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis dans un groupe constitué par OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) ;

- les (méth)acrylamides de formule (II) suivante :



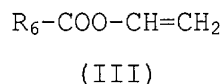
dans laquelle :

- 5 - R₃ représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes
- 10 de carbone, pouvant comporter un ou plusieurs substituants choisis parmi -OH, les atomes d'halogène (F, Cl, Br, I) et -NR'R'' avec R' et R'', identiques ou différents, étant choisis parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiées, comportant de 1 à 4 atomes de
- 15 carbone; ou
- R₄ représente un atome d'hydrogène et R₅ représente un groupe 1,1-diméthyl-3-oxobutyle ;
- les monomères (méth)acryliques comprenant
- 20 au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique ;
- lesdite monomères pouvant être sous forme de sels.

10. Utilisation selon l'une quelconque des

25 revendications 7 à 9, dans laquelle dans laquelle le ou les monomères additionnels vinyliques non acryliques sont choisis dans le groupe constitué par :

- les esters de vinyle de formule (III)
suivante :



5 dans laquelle :

- R₆ représente un groupe alkyle, linéaire
ou ramifié, comprenant de 1 à 6 atomes, ou un groupe
alkyle cyclique comportant de 3 à 6 atomes de carbone
et/ou un groupe aromatique, par exemple de type
10 benzénique, anthracénique, et naphtalénique ;

- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au
moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique,
éventuellement sous forme de sels ;

15

- les monomères vinyliques non acryliques comprenant au
moins une fonction amine tertiaire ;
et les mélanges de ceux-ci.

20

11. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications 7 à 10, dans laquelle le ou les
monomères acryliques représentent de 50 à 100% en
poids, de préférence de 55 à 100%, de préférence encore
de 60 à 100% en poids du poids total du mélange
25 constitué des monomères acryliques et des monomères
additionnels vinyliques non acryliques éventuels.

30

12. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications 7 à 11, dans laquelle le polymère
acrylique greffé ne contient pas de monomères
vinyliques non acryliques.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, dans laquelle le macromonomère comporte à une de ses extrémités un groupe terminal polymérisable choisi parmi un groupe vinyle, un groupe (méth)acrylate.

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, dans laquelle le macromonomère présente une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) allant de 200 à 100 000, de préférence allant de 500 à 50 000, préférentiellement allant de 800 à 20 000, plus préférentiellement allant de 800 à 10 000 et encore plus préférentiellement allant de 800 à 6000.

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, dans laquelle le macromonomère polymérisé représente de 0,1 à 15% en poids du poids total du polymère, de préférence de 0,2 à 10% en poids, et de préférence encore de 0,3 à 8% en poids.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7 à 15, dans laquelle le macromonomère est choisi parmi les macromonomères dont l'homopolymère est soluble dans la phase grasse liquide considérée, c'est-à-dire complètement dissous à une concentration supérieure ou égale à 5% en poids et à température ambiante (20°C) dans ladite phase grasse liquide.

17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, dans laquelle ladite phase

grasse liquide comprend au moins un composé organique liquide choisi dans le groupe constitué par :

- les composés organiques liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, de préférence inférieur ou égal à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$;
- les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
- les mélanges de ceux-ci.

18. Utilisation selon la revendication 17, dans laquelle la phase grasse liquide est une phase grasse non siliconée.

19. Utilisation selon la revendication 18, dans laquelle la phase grasse non siliconée comprend au moins 50% en poids d'au moins un composé liquide organique non siliconé choisi parmi :

- les composés liquides organiques non siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$, de préférence inférieur ou égal à $17 \text{ (MPa)}^{1/2}$;
- les monoalcools liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$; et
- leurs mélanges.

20. Utilisation selon la revendication 19, dans laquelle le composé organique liquide ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de

solubilité de Hansen inférieur à $18 \text{ (MPa)}^{1/2}$ est choisi parmi :

- les huiles naturelles ou synthétiques, carbonées, hydrocarbonées, fluorées, éventuellement ramifiées, seules ou en mélange ;
- les alcanes linéaires, ramifiées et/ou cycliques, éventuellement volatils ;
- les esters et notamment les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les éthers et notamment les éthers ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone ;
- les cétones et notamment les cétones ayant au moins 6 atomes de carbone, notamment ayant de 6 à 30 atomes de carbone.

21. Utilisation selon la revendication 19, dans laquelle les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à $20 \text{ (MPa)}^{1/2}$ sont choisis dans le groupe formé par les monoalcools liquides gras aliphatiques, saturés ou insaturés, ayant au moins 6 atomes de carbone.

25

22. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, dans laquelle la phase grasse liquide non siliconée comprend moins de 50% en poids de composés organiques liquides siliconés.

30

23. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 à 21, dans laquelle la phase grasse liquide non siliconée ne contient pas de composés organiques liquides siliconés.

5

24. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 à 23, dans laquelle, lorsque le polymère éthylénique greffé répond à la définition de la revendication 7, le ou les macromonomères sont des macromonomères carbonés.

10

25. Utilisation selon la revendication 24, dans laquelle le macromonomère carboné est choisi parmi :

15

- (i) les homopolymères et les copolymères (méth)acrylate d'alkyle linéaire ou ramifié en C8-C22, présentant un groupe terminal polymérisable choisi parmi les groupes vinyle ou (méth)acrylate ;

20

- (ii) les polyoléfines ayant un groupe terminal à insaturation éthylénique , en particulier ceux ayant un groupement terminal (méth)acrylate.

25

26. Utilisation selon la revendication 24, dans laquelle le macromonomère carboné est choisi parmi :

30

- (i) les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2 hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) ou de poly(méthacrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ; les macromonomères de

poly(acrylate de stéaryle) ou de poly (méthacrylate de stéaryle) à extrémité mono(méth)acrylate ;

- (ii) les macromonomères de polyéthylène,
5 les macromonomères de polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polypropylène, les macromonomères de copolymère polyéthylène/polybutylène, les macromonomères de polyisobutylène, les macromonomères de polybutadiène, les macromonomères de
10 polyisoprène, les macromonomères de polybutadiène, les macromonomères de poly(éthylène/butylène)-polyisoprène, ces macromonomères ayant un groupement terminal (méth)acrylate.

15 27. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, dans laquelle le macromonomère carboné est choisi parmi :

- (i) les macromonomères de poly(acrylate d'éthyl-2-hexyle) à extrémité mono(méth)acrylate, les
20 macromonomères de poly(acrylate de dodécyle) à extrémité mono(méth)acrylate ;

- (ii) le méthacrylate de poly(éthylène/butylène).

25 28. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 18 à 27, dans laquelle le polymère greffé est choisi parmi les polymères obtenus par polymérisation :

- d'un mélange de monomères comprenant l'acrylate de
30 méthyle et le méthacrylate de méthyle et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement

terminal méthacrylate, en particulier dans un solvant tel que l'isododécane ;

- d'un mélange de monomères comprenant l'acrylate de méthyle et l'acide acrylique et du macromonomère polyéthylène/polybutylène à groupement terminal méthacrylate, en particulier dans l'isododécane.

29. Utilisation selon la revendication 17, dans laquelle la phase grasse liquide est une phase grasse liquide siliconée.

30. Utilisation selon la revendication 29, dans laquelle la phase grasse liquide siliconée comprend au moins 50 % en poids d'au moins un composé liquide organique siliconé choisi parmi les composés liquides organiques siliconés ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de Hansen inférieur ou égal à 17 (MPa)^{1/2}.

31. Utilisation selon la revendication 29 ou 30, dans laquelle la phase grasse liquide comprend une huile siliconée volatile.

32. Utilisation selon la revendication 31, dans laquelle l'huile siliconée volatile est choisie parmi les huiles siliconées, linéaires ou cycliques, comportant de 2 à 7 atomes de silicium, ces huiles comportant éventuellement des groupes alkyle ou alcoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

33. Utilisation selon la revendication 29 ou 30, dans laquelle la phase grasse liquide siliconée comprend une huile siliconée non volatile.

5 34. Utilisation selon la revendication 33, dans laquelle l'huile siliconée non volatile est choisie parmi les polydialkylsiloxanes non volatils; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne
10 siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone; les silicones phénylées ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C₈-C₂₀), des alcools gras (notamment en C₈-C₂₀) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou
15 polyoxypropylène); les polysiloxanes aminées ; les polysiloxanes à groupements hydroxyle; les polysiloxanes fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène
20 sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges.

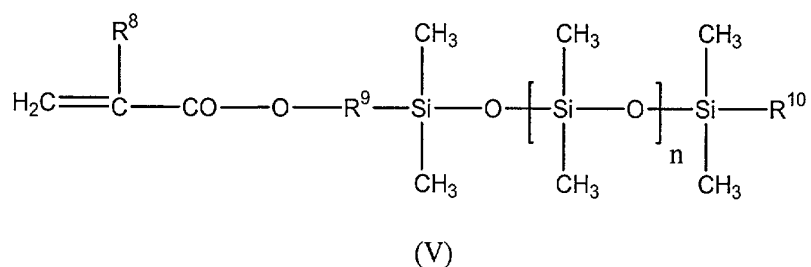
35. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 29 à 34, dans laquelle la phase grasse
25 liquide siliconée comprend moins de 50 % en poids de composés organiques liquides non siliconés.

36. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 29 à 34, dans laquelle la phase grasse
30 liquide ne contient pas de composés organiques liquides non siliconés.

37. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 29 à 36, dans laquelle, lorsque le polymère greffé répond à la définition de la revendication 7, le macromonomère est un macromonomère
5 siliconé.

38. Utilisation selon la revendication 37, dans laquelle le macromonomère siliconé est un macromonomère organopolysiloxane, et de préférence un
10 macromonomère polydiméthylsiloxane.

39. Utilisation selon la revendication 37 ou 38, dans laquelle le macromonomère siliconé est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes à groupement
15 terminal mono (méth)acrylate, et notamment ceux répondant à formule (V) suivante :



dans laquelle :

- 20 - R^8 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle ;
- R^9 représente un groupe hydrocarboné divalent ayant de 1 à 10 atomes de carbone et comprend éventuellement une ou deux liaisons éther -O- ;
- 25 - R^{10} représente un groupe alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, notamment de 2 à 8 atomes de carbone ;

- n représente un nombre entier allant de 1 à 300, de préférence allant de 3 à 200, et préférentiellement allant de 5 à 100.

5 40. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, dans laquelle le polymère greffé a une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 10 000 et 300 000, notamment entre 20 000 et 200 000, mieux encore entre 25 000 et 150 000.

10 41. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, dans laquelle la dispersion de particules solides de polymère éthylénique greffé présente un taux de matière sèche (ou extrait sec) en
15 polymère allant de 40 % à 70 % en poids de matière sèche, notamment allant de 45 % à 65 % en poids.

 42. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 41, dans laquelle les particules
20 solides de polymère éthylénique greffé ont une taille moyenne allant de 10 à 400 nm, de préférence allant de 20 à 200 nm.

 43. Utilisation selon l'une quelconque des
25 revendications 1 à 42, dans laquelle la composition est une émulsion huile dans eau.

 44. Procédé de traitement cosmétique d'une
30 peau ridée comprenant une étape consistant à appliquer sur ladite peau une composition comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins une dispersion de particules solides de polymère telle que

définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 43.

45. Procédé selon la revendication 44, dans
5 lequel la peau ridée est le contour de l'œil.

46. Procédé selon la revendication 44 ou 45, dans lequel la composition est une composition de soin ou une composition de maquillage.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 646885
FR 0450555

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		
D,X	US 5 851 517 A (MONDET JEAN ET AL) 22 décembre 1998 (1998-12-22) * le document en entier * -----	1-46	A61K7/48
D,X	FR 2 821 744 A (OREAL) 13 septembre 2002 (2002-09-13) * le document en entier * -----	1-46	
A	US 6 001 367 A (BERNARDET LAURENT ET AL) 14 décembre 1999 (1999-12-14) * le document en entier * -----	1-46	
A	FR 2 758 084 A (OREAL) 10 juillet 1998 (1998-07-10) * le document en entier * -----	1-46	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)	
		A61K	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 novembre 2004		Yon, J-M	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0450555 FA 646885**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **04-11-2004**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5851517	A	22-12-1998	FR 2735689 A1	27-12-1996
			AT 174502 T	15-01-1999
			CA 2197496 A1	09-01-1997
			DE 69601147 D1	28-01-1999
			DE 69601147 T2	02-06-1999
			EP 0749747 A1	27-12-1996
			ES 2128149 T3	01-05-1999
			WO 9700663 A1	09-01-1997
			JP 2000044426 A	15-02-2000
			JP 3225967 B2	05-11-2001
			JP 10501005 T	27-01-1998

FR 2821744	A	13-09-2002	FR 2821744 A1	13-09-2002

US 6001367	A	14-12-1999	FR 2758083 A1	10-07-1998
			AU 5770198 A	31-07-1998
			EP 0912165 A1	06-05-1999
			WO 9829091 A1	09-07-1998
			JP 11506474 T	08-06-1999
			US 6413526 B1	02-07-2002

FR 2758084	A	10-07-1998	FR 2758084 A1	10-07-1998
			AU 5770298 A	31-07-1998
			EP 0944381 A1	29-09-1999
			WO 9829092 A1	09-07-1998
			JP 11504949 T	11-05-1999
