PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets [5] : A61K 9/107, 7/48	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/21233
		(43) Date de publication internationale: 29 septembre 1994 (29.09.94)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00295

(22) Date de dépôt international: 17 mars 1994 (17.03.94)

(30) Données relatives à la priorité:
93/03158 18 mars 1993 (18.03.93) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: DEPREZ, Sabine [FR/FR]; 5, allée Lavoisier, F-91420 Morangis (FR). CANDAU, Didier [FR/FR]; 5 bis, rue de la Fontaine, F-91570 Bièvres (FR).

(74) Mandataire: BUREAU D.A. CASALONGA JOSSE; 8, avenue Percier, F-75008 Paris (FR).

(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: OIL-IN-WATER EMULSION CONTAINING A PERFLUOROPOLYETHER, COMPOSITION COMPRISING SAME, PREPARATION METHOD THEREFOR AND COSMETICOLOGICAL AND DERMATOLOGICAL USE THEREOF

(54) Titre: EMULSION HUILE-DANS-EAU CONTENANT UN PERFLUOROPOLYETHER, COMPOSITION EN COMPORTANT, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION EN COSMETIQUE ET DERMATOLOGIE

(57) Abstract

An oil-in-water emulsion comprising at least a perfluoropolyether, a non-cationic fluorinated surfactant, a coemulsifier, a fatty alcohol and a gelled aqueous phase, is disclosed. A method for preparing the emulsion, its use for preparing cosmetic compositions, and cosmetic compositions containing said emulsion, are also disclosed.

(57) Abrégé

L'invention concerne une émulsion huile-dans-eau, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins: un perfluoropolyéther, un tensio-actif fluoré, à l'exclusion de tout tensio-actif fluoré cationique, un co-émulsionnant, un alcool gras, une phase aqueuse gélifiée, un procédé pour sa préparation et son utilisation pour la préparation de compositions cosmétiques, ainsi que les compositions cosmétiques en comportant.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	**GB**	Royaume-Uni	**MR**	Mauritanie
AU	Australie	**GE**	Géorgie	**MW**	Malawi
BB	Barbade	**GN**	Guinée	**NE**	Niger
BE	Belgique	**GR**	Grèce	**NL**	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	**HU**	Hongrie	**NO**	Norvège
BG	Bulgarie	**IE**	Irlande	**NZ**	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	**IT**	Italie	**PL**	Pologne
BR	Brésil	**JP**	Japon	**PT**	Portugal
BY	Bélarus	**KE**	Kenya	**RO**	Roumanie
CA	Canada	**KG**	Kirghizistan	**RU**	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**SD**	Soudan
CG	Congo			**SE**	Suède
CH	Suisse	**KR**	République de Corée	**SI**	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kazakhstan	**SK**	Slovaquie
CM	Cameroun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Sénégal
CN	Chine	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	**LU**	Luxembourg	**TG**	Togo
CZ	République tchèque	**LV**	Lettonie	**TJ**	Tadjikistan
DE	Allemagne	**MC**	Monaco	**TT**	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	**MD**	République de Moldova	**UA**	Ukraine
ES	Espagne	**MG**	Madagascar	**US**	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	**ML**	Mali	**UZ**	Ouzbékistan
FR	France	**MN**	Mongolie	**VN**	Viet Nam
GA	Gabon				

Emulsion huile-dans-eau contenant un perfluoropolyéther, composition en comportant, procédé de préparation et utilisation en cosmétique et dermatologie.

La présente invention concerne des émulsions huile-dans-eau comportant un perfluoropolyéther, leur préparation, des compositions cosmétiques ou dermatologiques et leur utilisation dans le domaine cosmétique et dermatologique.

Dans le domaine des émulsions, celles à base d'un perfluoropolyéther liquide sont connues. Elles sont cependant difficiles à formuler. En effet, les perfluoropolyéthers ne sont que difficilement compatibles avec les matières premières cosmétiques usuelles : les perfluoropolyéthers sont effectivement insolubles dans l'eau et dans beaucoup de substances organiques, mises à part les substances organiques ayant une haute teneur en fluor.

On a tenté à de nombreuses reprises de pallier à ces difficultés. Ainsi, le document EP-390206 décrit une émulsion de perfluoropolyéthers liquides dans un milieu hydrophile où la phase hydrophile est essentiellement constituée d'un composé organique hydroxylé comportant au moins trois motifs hydroxyle; l'émulsion obtenue sert alors de prémélange pour l'introduction des perfluoropolyéthers. Cette méthode est difficile à mettre en oeuvre dans la mesure où elle nécessite la réalisation d'une pré-émulsion dans laquelle est introduit le perfluoropolyéther.

Par ailleurs, le document EP-494412 décrit des émulsions à base de perfluoropolyéthers et de corps gras; la stabilité y est assurée par un polyol comportant au moins trois fonctions hydroxyle, en une quantité supérieure à 10% et d'un tensio-actif soluble dans le polyol. La difficulté provient là aussi du fait que la formulation est lourde à réaliser, à cause de l'étape de préparation de la pré-émulsion. On prépare des émulsions anhydres ou quasiment anhydres et on peut ensuite y ajouter de l'eau.

Par ailleurs, des émulsions à trois phases sont décrites notamment dans les documents EP-360292, J63-107911 et EP-422984. Le perfluoropolyéther est, dans ces émulsions, dispersé dans une

émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau. Leur préparation nécessite une forte agitation qui permet d'obtenir la dispersion homogène du ou des perfluoropolyéther(s). Dans ces cas, la mise en suspension des perfluoropolyéthers dans le système triphasé résulte non pas d'un phénomène thermodynamique, mais d'un phénomène mécanique; la stabilité de ces systèmes est faible dans la mesure où les gouttelettes de perfluoropolyéthers, visibles au microscope, tendent à coalescer.

La distribution non-homogène des perfluoropolyéthers huileux dans les préparations cosmétiques entraîne bien souvent une diminution des performances des perfluoropolyéthers huileux.

La demanderesse a mis en évidence un système permettant de stabiliser de façon simple les émulsions cosmétiques contenant des huiles du type perfluoropolyéther, et ceci sans faire intervenir une étape de préparation de pré-émulsion. Elles comportent en effet dès leur préparation, en une étape, une certaine quantité d'eau. Ces émulsions selon l'invention permettent d'utiliser des perfluoropolyéthers, très utiles en cosmétique pour leur effet protecteur filmogène et hydratant, et dans un pourcentage minimum efficace, sans que se posent les problèmes classiques d'homogénéité et de stabilité, problèmes qui se posent lorsque l'on a voulu, jusqu'à présent, préparer directement une émulsion huile perfluorée/eau.

La présente invention concerne une émulsion huile-dans-eau comportant au moins un perfluoropolyéther, un tensio-actif fluoré à l'exclusion des tensio-actifs fluorés cationiques, un co-émulsionnant, un alcool gras, et une phase aqueuse gélifiée.

L'émulsion stable de perfluoropolyéthers dans l'eau est réalisable selon l'invention par la stabilisation qui est réalisée par la présence des quatre constituants, agissant en synergie.

La demanderesse a ainsi mis en évidence que des formulations préparées de façon comparative en n'utilisant, outre le perfluoropolyéther et l'eau, que l'un, deux ou trois des composants parmi le gélifiant, le tensio-actif fluoré, le co-émulsionnant et l'alcool, ne menaient pas à une émulsion fine et stable.

Le système émulsionnant, selon l'invention, permet d'incorporer de grandes quantités de perfluoropolyéthers, par rapport aux quantités

usuellement incorporées dans les compositions plus ou moins stables connues, tout en restant stables, homogènes et ces émulsions sont obtenues directement.

Ces émulsions comportent par ailleurs de bonnes propriétés sensorielles liées à la présence de perfluoropolyéthers : elles sont en effet confortables, très faciles à appliquer et conduisent à la formation d'un film de très faible épaisseur, très doux, uniforme et ayant de bonnes propriétés de protection et de tenue.

Selon l'invention, de préférence, le tensio-actif fluoré est utilisé en des quantités allant de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de l'émulsion, et de préférence de 1 à 3% en poids.

Selon l'invention, le co-émulsionnant est de préférence hydrocarboné; il est utilisé dans des pourcentages allant de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1 à 0,3%.

L'alcool gras est utilisé, selon l'invention, dans une quantité allant de 0,5 à 10% en poids, et de préférence de 1 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

La phase aqueuse gélifiée est utilisée, selon l'invention, dans une quantité pouvant aller de 10 à 90% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

Les perfluoropolyéthers ou leurs mélanges sont quant à eux utilisés dans des quantités allant de 0,5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 5 à 20% en poids.

Selon l'invention, les perfluoropolyéthers liquides mis en oeuvre dans les émulsions, peuvent être du type fonctionnalisé ou du type non fonctionnalisé.

Parmi les perfluoropolyéthers non fonctionnalisés, on peut citer notamment les composés de formule (I) :

$$CF_3 - (O-\underset{CF_3}{CF}-CF_2)_m - (OCF_2)_n - OCF_3 \qquad (I)$$

dans laquelle m/n = 5 à 40, et m et n sont choisis de telle sorte que le poids moléculaire moyen soit supérieur à 500 et de préférence compris entre 1.000 et 10.000.

Parmi ceux-ci, on peut citer ceux qui sont vendus sous les dénominations de "FOMBLIN HC", de "FOMBLIN Y", de "FOMBLIN HCR" (poids moléculaire : 6250), de "FOMBLIN HC-04" (poids moléculaire : 1500), de "FOMBLIN HC-25" (poids moléculaire : 3200), et de "GALDEN" par la Société MONTEFLUOS.

On peut citer aussi les composés de formule (II) suivante :

$$CH_3 - (O-CF_2-CF_2)_p - (OCF_2)_q - OCF_3 \qquad (II)$$

dans laquelle p/q est de 0,5 à 1,5, le poids moléculaire moyen étant supérieur à 500 et de préférence compris entre 1.000 et 10.000.

Parmi ceux-ci, on peut citer le composé vendu sous la dénomination de "FOMBLIN Z" par la Société MONTEFLUOS.

On peut citer encore les composés de formule (III) suivante :

$$F-(\underset{\displaystyle CF_3}{CF}-CF_2O)_n - CF_2-CF_3 \qquad (III)$$

dans laquelle n est un nombre entier de 4 à 500.

Parmi ceux-ci, on peut citer le composé vendu sous la dénomination de "KRYTOX" par la Société DU PONT DE NEMOURS.

On peut citer enfin les composés ayant la formule (IV) suivante :

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad CF_3 \\ CF_3-\underset{\displaystyle CF_3}{CF}-O-(CF_2-\underset{\displaystyle CF_3}{CF}-O)_m - C_3F_7 \\ CF_3-CF-O-(CF_2-CF-O)_n - C_3F_7 \end{array} \qquad (IV)$$

dans laquelle n et m sont des nombres entiers de 0 à 3.

Parmi ceux-ci, on peut citer les composés vendus sous la dénomination de "HOSTINERT" par la Société HOECHST.

Parmi les perfluoropolyéthers fonctionnalisés, on peut citer les composés ayant la formule suivante :

$$RCF_2 - (O-CF_2CF_2)_p - (OCF_2)_q - OCF_2R \qquad (V)$$

dans laquelle :

p/q est de 0,5 à 1,5, et

R représente un reste $-COOCH_3$, $-CH_2OH$, $-CH_2O-CH_2-CHOHCH_2OH$ ou $-CH_2-(OCH_2-CH_2)_t-OH$ où t est 1 ou 2, le poids moléculaire moyen étant supérieur à 500 et de préférence compris entre 1.000 et 10.000.

Parmi ceux-ci, on peut citer les composés vendus sous les dénomination de "FOMBLIN Z-DOL" (R = $-CH_2OH$), "FOMBLIN Z TETRAOL" (R = $CH_2O-CH_2-CHOHCH_2OH$) et de "FOMBLIN Z-DOL-TX" [(R=$CH_2(OCH_2CH_2)_t$ OH, t étant 1 ou 2)] par la Société MONTEFLUOS.

A titre de tensio-actifs fluorés à l'exclusion des tensio-actifs fluorés cationiques, on peut utiliser, selon l'invention :

- les tensio-actifs fluoroalkylpolyglycérolés de formule (VI) :

$$R_f - (CH_2)_m - S - G_n - H \qquad (VI)$$

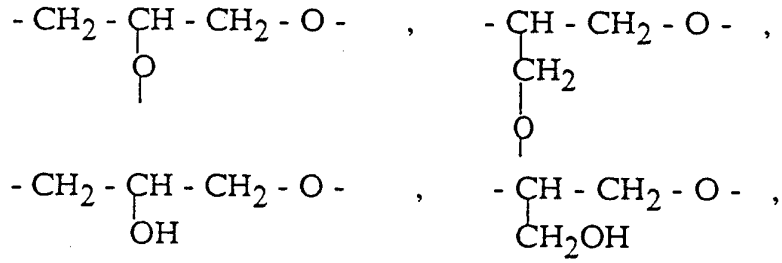
dans laquelle :

R_f désigne un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié, en C_6 à C_{20} ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés, en C_4 à C_{20};

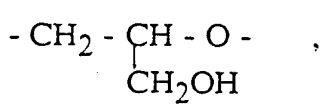
m représente 0, 1 ou 2;

n représente une valeur statistique ou entière comprise entre 1 et 10;

G représente un motif choisi parmi :



ou



chacun des atomes d'oxygène pouvant être relié à un atome d'hydrogène ou à un autre motif G; dans la formule (VI), de

préférence, R_f désigne un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié en C_6 à C_{14} et m est 2; ou

- les perfluoroalkyles oxyéthylénés ou oxypropylénés de formule (VII) :

$$RF - (CH_2)_m - X - \left[\left(\begin{matrix} CH \\ | \\ R \end{matrix} \right)_r - CH_2O \right]_q - H \qquad (VII)$$

où

. RF est un groupement perfluoroalkyle C_nF_{2n+1} où n est compris entre 3 et 20;

. m = 0, 1 ou 2, de préférence 2;

. q = 1 à 10, de préférence 2;

. R est un groupement méthyle ou hydrogène;

. r = 1 lorsque R = CH_3 et r = 1 ou 2 lorsque R = H;

. X est un atome d'oxygène ou de soufre.

On peut utiliser en particulier les composés vendus sous la dénomination "ZONYL FSN" et "ZONYL FSN 100" par la Société DUPONT.

Les composés de formule (VI) sont décrits dans la demande de brevet français n° 92-09404 déposée le 29 juillet 1992.

Ces composés de formule (VI) peuvent être préparés en mettant en oeuvre la réaction d'un mercaptan fluoré de formule (VIII) :

$$R_f - (CH_2)_m - S\text{-}H \qquad (VIII)$$

dans laquelle R_f et m ont les mêmes significations que dans la formule (VI) en présence d'une quantité active de catalyseur basique,

a) par condensation avec n moles

- de glycidol, ou

- d'un composé à fonction époxyde susceptible, après réaction, de régénérer une fonction alcool,

éventuellement suivie d'une neutralisation ;

ou

b) sur l'éther de glycidyle et d'isopropylidèneglycéryle, quand n, valeur entière, est égale à 2 ou à un multiple de 2,

éventuellement suivie d'une hydrolyse ;

ou

c) sur l'éther de glycidyle et de diisopropylidènetriglycéryle, quand n est une valeur entière égale à 4,

éventuellement suivie d'une hydrolyse.

Certains tensio-actifs fluorés cationiques ne conviennent pas. En particulier, certains tensio-actifs ammonium quaternaire comme le composé connu sous le nom de "LODYNE S106B" de CIBA, ne conviennent pas.

Parmi les co-émulsionnants hydrocarbonés utilisables dans les émulsions selon l'invention, on peut citer :

a) les copolymères oxyde d'éthylène-oxyde de propylène, et en particulier ceux vendus sous le nom de "SYMPERONIC" par la Société ICI, qui ont pour formule générale :

$$HO - (CH_2CH_2O)_n - (\overset{CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2O)_m - (CH_2CH_2O)_p - H$$

où m, n et p ont des valeurs de 2 à 100,
et plus particulièrement le SYMPERONIC PE/F68 où n = 75, m = 30 et p = 75 ; et

b) les éthers en C_4-C_{20} polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés, par exemple le PPG26 Butheth 26 de la Société WITCO, ou le Steareth 100 (Brij 700) de la Société ICI.

Comme alcools gras utilisables selon l'invention, on peut citer tous les alcools à chaîne hydrocarbonée comprise entre C_{12} et C_{22} et en particulier l'alcool cétylique, le laurylglycol commercialisé notamment par la Société CHIMEX sous la dénomination "MEXANYL GU", ou l'octyldodécanol vendu sous la dénomination d'"ISOFOL 20F" par la Société CONDEA.

En ce qui concerne la phase aqueuse gélifiée, la teneur en gélifiant dépend de la nature du gélifiant et de la matière première utilisée. C'est pourquoi la quantité en gélifiant peut varier de 0,1 à 60% en poids par rapport au poids total de la composition. On peut

utiliser en effet par exemple 0,5% d'une poudre et jusqu'à environ 60% d'un gel aqueux dont le taux en matière active est usuellement beaucoup plus faible.

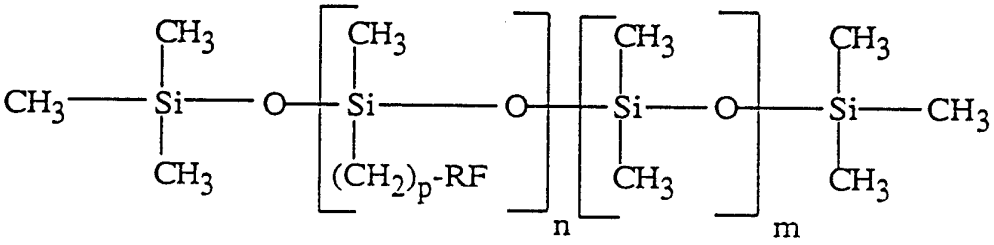
Parmi les gélifiants aqueux selon l'invention, on peut citer :

- les celluloses modifiées telles que l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et la carboxyméthylcellulose. Parmi celles-ci, on peut citer notamment les gommes vendues sous la dénomination "CELLOSIZE QP 4400H" par la Société AMERCHOL;
- la gomme de caroube, la gomme de guar, la gomme de guar quaternisée vendue sous la dénomination "JAGUAR C-13-S" par la Société MEYHALL, la gomme d'hydroxypropylguar, la gomme de xanthane;
- les acides polyacryliques réticulés tels que les CARBOPOLS de la Société GOODRICH;
- les polymères poly(méth)acrylates de glycéryl, vendus sous les dénominations "HISPAGEL" ou "LUBRAGEL" par les Sociétés HISPANO QUIMICA ou GUARDIAN;
- la polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique;
- les polymères réticulés d'acrylamide et d'acrylate d'ammonium, vendus sous les dénominations "PAS 5161" ou "BOZEPOL C" par la Société HOECHST, les polymères réticulés d'acrylamide et d'acide 2-acrylamido 2-méthylpropane sulfonique partiellement ou totalement neutralisé, vendus sous la référence "SEPIGEL 305" par la Société SEPPIC, les polymères réticulés d'acrylamide et de chlorure de methacryloyloxyéthyltriméthylammonium, vendus sous la référence "SALCARE SC92" par la Société ALLIED COLLOIDS; ou encore
- les homopolymères réticulés de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium, vendus sous la référence "SALCARE SC95" par la Société ALLIED COLLOIDS.

Selon l'invention, la phase grasse de l'émulsion comporte les perfluoropolyéthers cités plus haut ainsi que le ou les alcool(s) gras, mais elle peut en outre comporter, sous forme émulsionnée dans la phase aqueuse, d'autres huiles usuellement employées en cosmétologie. Ainsi, la phase grasse peut comporter en outre des

huiles et cires hydrocarbonées comme le squalane, les paraffines liquides, la vaseline, l'huile de parléam, la lanoline; des esters d'acides gras comme le palmitate de 2-éthylhexyle, le myristate d'isopropyle ou l'hexanoate de 2-cétyléthyle; des triglycérides comme l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile d'avocat, l'huile d'abricot ou les triglycérides synthétiques d'acides gras en C_8-C_{18}; des cires minérales comme l'ozokérite, les paraffines, ou la cérésine; des cires végétales ou animales comme la cire de Carnauba ou la cire d'abeilles; des cires synthétiques comme les cires de polyéthylène; des silicones comme les diméthylpolysiloxanes cycliques, les diméthylpolysiloxanes de faible et/ou de haute viscosité, les gommes de silicone, des organopolysiloxanes comme les phénylméthylpolysiloxanes, les alkylméthylpolysiloxanes, les alcoxyméthylpolysiloxanes, des silicones comportant des groupements fonctionnels comme les fonctions alcool ou amine ou thiol, les silicones fluorées.

Parmi les silicones fluorées, on peut citer celles ayant la formule suivante :



dans laquelle :

n est un nombre entier de 1 à 300,

m est un nombre entier de 0 à 150,

p est un nombre entier de 0 à 5, et

RF est un radical perfluoroalkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone.

Parmi les silicones fluorées, on peut citer celles vendues par la Société SHIN-ETSU sous les dénominations de "FL-100", "X 22819", "X 22820", "X 22821" et "X 22822", ainsi que celles vendues par la Société DOW CORNING sous la dénomination de "FS 1265" et celles

vendues par la Société GENERAL ELECTRIC sous la dénomination de "FF 150".

On peut également utiliser des huiles perfluorées comme par exemple les perfluoroalcanes, les perfluorocycloalcanes, les perfluoro (alkylcycloalcanes), les hydrocarbures perfluorés aromatiques ou les hydrocarbures perfluorés contenant au moins un hétéro-atome, comme les amines tertiaires, les composés hétérocycliques saturés.

La phase grasse des émulsions selon l'invention peut encore comprendre des filtres, des vitamines, des hormones, des actifs cosmétiques, des antioxydants, des conservateurs, des colorants, des parfums et des filtres solaires liposolubles.

Cette phase grasse constitue la phase émulsionnée dans la phase aqueuse.

La phase aqueuse, gélifiée, pourra contenir outre l'eau, le tensio-actif fluoré, le coémulsionnant hydrocarboné, également d'autres constituants habituellement utilisés dans le domaine cosmétique.

A titre de constituants supplémentaires que l'on peut incorporer à la phase aqueuse, on peut citer des polyols comme le propylèneglycol, le butylène 1,3-glycol, le glycérol et le polyglycérol, le sorbitol, le glucose ou encore la saccharose; des agents actifs tels que l'acide hyaluronique, le hyaluronate de sodium, le pyroglutamate de sodium, le gluconate de magnésium, des oligo-éléments et des dérivés biologiques; des acides aminés, des colorants ou des filtres solaires hydrosolubles.

On peut encore citer à titre de constituants supplémentaires :

- les poudres végétales telles que l'amidon de maïs, de froment ou de riz,

- les poudres minérales telles que le talc, le kaolin, le mica, la silice, les silicates, l'alumine, les zéolites, l'hydroxyapatite, la séricite, le dioxyde de titane, les micatitanes, l'oxyde de zinc, le sulfate de baryum, les oxydes de fer, le violet de manganèse, l'oxyde de chrome, le bleu d'outremer et l'oxychlorure de bismuth ou encore le nitrure de bore,

- les poudres métalliques telles que la poudre d'aluminium,

- les poudres organiques telles que les poudres de nylon, les

poudres de polyamide, les poudres de polyester, les poudres de cellulose, les poudres de polyéthylène, les poudres de polypropylène, les poudres de polystyrène et les poudres de polytétrafluoroéthylène,

- les pigments organométalliques associant le zirconium, le baryum ou l'aluminium à des colorants organiques.

Lorsqu'on utilise des produits pulvérulents tels que ceux cités ci-dessus, ceux-ci peuvent être éventuellement enrobés par des sels métalliques d'acides gras, des acides aminés, de la lécithine, du collagène, du polyéthylène, des composés siliconés, des composés fluorés, des composés fluorosiliconés.

Ainsi, la présente invention concerne un procédé de préparation des émulsions huile-dans-eau selon l'invention, caractérisé en ce que :

- on disperse le tensio-actif fluoré et le co-émulsionnant hydrocarboné dans la phase aqueuse,
- on ajoute le gélifiant aqueux sous agitation vigoureuse,
- on chauffe le (ou les) perfluoropolyéther(s), l'alcool gras et les éventuels adjuvants de la phase grasse, et
- on incorpore la phase grasse dans la phase aqueuse sous agitation vigoureuse.

Pour préparer les émulsions selon l'invention, on disperse le tensio-actif fluoré et le co-émulsionnant hydrocarboné dans l'eau à 80°C, par exemple, au moyen d'un agitateur à haut degré de cisaillement de type "polytron".

On ajoute alors le gélifiant aqueux sous agitation vigoureuse, et on chauffe tous les ingrédients de la phase grasse, y compris le (ou les) perfluoropolyéther(s) à 80°C. On incorpore la phase grasse dans la phase aqueuse sous agitation vigoureuse comme une émulsion huile-dans-eau classique.

L'émulsion est ensuite refroidie progressivement à la température ambiante tout en maintenant l'agitation.

Les émulsions ainsi obtenues sont stables pendant plusieurs mois dans une large gamme de températures comprises entre + 4°C et 45°C et résistent à l'épreuve de centrifugation de 4.000 tours/minute pendant 1 heure.

Les émulsions préparées selon l'invention peuvent se présenter, à

température ambiante, sous différents aspects physiques liés notamment à la nature des constituants présents dans chacune des phases et à la proportion respective de ces dernières. Il est ainsi possible d'obtenir des résultats de viscosité très différents allant du très fluide au moins fluide, en agissant sur le pourcentage de la phase aqueuse par rapport à la phase grasse et/ou encore en choisissant des constituants viscosifiants ou structurants dans chacune des phases.

Compte tenu des bonnes propriétés sensorielles des émulsions réalisées, elles trouvent de multiples applications dans le domaine cosmétique et permettent d'obtenir des produits blancs et des produits colorés.

Ainsi, la présente invention concerne l'utilisation des émulsions de l'invention pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques.

Elle concerne également les compositions cosmétiques ou dermatologiques comportant au moins une émulsion de l'invention.

On peut ainsi présenter les émulsions selon l'invention dans des compositions sous forme de lait, de crème blanche, de crème de soin ou de crème anti-solaire, de crème teintée, de fond de teint ou de mascara.

Des procédés de traitement cosmétique de la peau et de ses phanères peuvent être mis en oeuvre par l'application des émulsions et/ou compositions de l'invention.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture des exemples ci-après.

EXEMPLE DE PREPARATION DU TENSIO-ACTIF FLUORE

EXEMPLE A

Tensio-actif fluoré de formule :

$C_8F_{17} - (CH_2)_2 - S - G_3 - H$

G représentant un motif choisi parmi :

$-CH_2-\underset{\underset{|}{O}}{CH}-CH_2-O-$, $-\underset{\underset{|}{CH_2}}{\underset{\underset{|}{O}}{CH}}-CH_2-O-$,

$-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-O-$, $-\underset{CH_2OH}{CH}-CH_2-O-$,

ou

$-CH_2-\underset{CH_2OH}{CH}-O-$,

chacun des atomes d'oxygène pouvant être relié à un atome d'hydrogène ou à un autre motif G.

Ce composé est préparé selon le mode opératoire suivant :

Dans un réacteur sous atmosphère inerte sont introduits 108 g (0,225 mole) de 2-F-octyléthanethiol. Sous agitation et à la température de 25°C, on ajoute 1,26 g de tertiobutylate de potassium (11,25 meq). La température est amenée entre 50 et 60°C et le montage est placé sous un vide de 4000 Pa afin d'éliminer le tertiobutanol. La montée en température est poursuivie. Lorsque l'on atteint 80°C, on additionne en 30 minutes 16,65 g de glycidol (0,225 mole) en maintenant une température voisine de 80°C. Le milieu

réactionnel devient pâteux. Afin de fluidifier le mélange, 59 g de xylène sont ajoutés en 15 minutes. Le chauffage est repris jusqu'à ce que la température atteigne 130°C.

A cette température, on ajoute en 75 minutes 33,3 g de glycidol (0,45 mole) goutte à goutte. A la fin de l'addition, la température est maintenue à 130°C pendant 15 minutes. La montée en température est reprise jusqu'à 155°C et le xylène est éliminé par distillation à pression atmosphérique.

Après 15 minutes à 155°C, le milieu est neutralisé par 11,5 ml de HCl 1N. Quelques mousses se forment puis le mélange devient translucide, la température a chuté à 135°C. A cette température, le produit est laissé environ 15 minutes sous 4000 Pa puis se solidifie à la température ambiante.

On obtient 157 g de produit.

Point de fusion : 64°C

ANALYSE ELEMENTAIRE

	% C	% H	% S	% F
Calculé	32,48	3,27	4,56	46,01
Trouvé	32,47	3,27	4,28	46,16

EXEMPLES D'EMULSION HUILE-DANS-EAU

EXEMPLE 1

Crème de soin

- Polyacrylate de glycéryle, vendu sous la dénomination d'"HISPAGEL-100" par la Société HISPANO QUIMICA	56,14	g
- Polyfluoroalcool oxyéthyléné, vendu sous la dénomination de "ZONYL FSN 100" par la Société DU PONT DE NEMOURS	2,4	g

- Condensat oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, vendu sous la dénomination de "SYMPERONIC PE/F68" par la Société ICI	0,26	g
- Alcool cétylique vendu sous la dénomination de "SIPOL C16" par la Société HENKEL	3	g
- Perfluoropolyéthers vendus sous la dénomination de "FOMBLIN-HCR" par la Société MONTEFLUOS	15,4	g
- Huile d'abricot	5	g
- Huile de sésame	1,5	g
- Triglycéride caprylique/caprique, vendu sous la dénomination de "MIGLYOL 812" par la Société HULS	1,5	g
- Eau et conservateurs	14,8	g

EXEMPLE 2

Crème de soin

- Polyacrylate de glycéryle, vendu sous la dénomination d'"HISPAGEL-100" par la Société HISPANO QUIMICA	56,14	g
- Tensio-actif fluoré de l'exemple A	2,4	g
- Ether polyoxypropyléné polyoxyéthyléné de butanol, vendu sous la dénomination de " WITCONOL APEB" par la Société WITCO	0,26	g
- Alcool cétylique vendu sous la dénomination de "SIPOL C16" par la Société HENKEL	3	g
- Perfluoropolyéther vendu sous la dénomination de " FOMBLIN-HCR" par la Société MONTEFLUOS	15,4	g
- Eau et conservateurs	22,8	g

EXEMPLE 3

Crème de soin

- Polyacrylate de glycéryle, vendu sous la dénomination d'"HISPAGEL-100" par la Société HISPANO QUIMICA	56,14	g
- Tensio-actif fluoré de l'exemple A	2,4	g
- Condensat oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, vendu sous la dénomination de "SYMPERONIC PE/F68" par la Société ICI	0,26	g
- Alcool cétylique vendu sous la dénomination de "SIPOL C16" par la Société HENKEL	3	g
- Homopolymère d'hexafluoropropylène époxyde, vendu sous la dénomination de "KRYTOX 143 AC" par la Société DU PONT DE NEMOURS	15,4	g
- Eau et conservateurs	22,8	g

EXEMPLE 4

Crème de soin

- Polymère carboxyvinylique, vendu sous la dénomination de "SYNTHALEN K" par la Société SIGMA	0,5	g
- Tensio-actif fluoré de l'exemple A	2,4	g
- Condensat oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, vendu sous la dénomination de "SYMPERONIC PE/F68" par la Société ICI	0,26	g
- Alcool cétylique vendu sous la dénomination de "SIPOL C16" par la Société HENKEL	3	g
- Perfluoropolyéther vendu sous la dénomination de "FOMBLIN-HC" par la Société MONTEFLUOS	15,4	g
- Triéthanolamine	0,5	g
- Glycérine	5	g
- Eau et conservateurs	72,94	g

EXEMPLE 5

Crème de soin

- Polyméthacrylate de glycéryle, vendu sous la dénomination de "LUBRAGEL" par la Société GUARDIAN	56,14	g
- Tensio-actif fluoré de l'exemple A	2,4	g
- Condensat oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, vendu sous la dénomination de "STEARETH 100" par la Société ICI	0,26	g
- Dodécanediol vendu sous la dénomination de "MEXANYL GU" par la Société CHIMEX	3	g
- Perfluoropolyéther vendu sous la dénomination de "FOMBLIN-HCR" par la Société MONTEFLUOS	15,4	g
- Eau et conservateurs	22,8	g

EXEMPLE 6

Fond de teint

- Polyacrylate de glycéryle, vendu sous la dénomination d'"HISPAGEL-100" par la Société HISPANO QUIMICA	53,14	g
- Tensio-actif fluoré de l'exemple A	2,4	g
- Condensat oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, vendu sous la dénomination de "SYMPERONIC PE/F68" par la Société ICI	0,26	g
- Alcool cétylique vendu sous la dénomination de "SIPOL C16" par la Société HENKEL	3	g
- Perfluoropolyéther vendu sous la dénomination de "GALDEN D03" par la Société MONTEFLUOS	15,4	g
- Huile d'abricot	5	g
- Huile de sésame	1,5	g
- Triglycéride caprylique/caprique, vendu sous la dénomination de "MIGLYOL 812" par la		

Société HULS	1,5	g
- Oxyde de titane	4,8	g
- Pigment noir vendu sous la dénomination de "SICOMET Noir" par la Société BASF	0,22	g
- Pigment jaune vendu sous la dénomination de "SICOMET Jaune-10" par la Société BASF	4,43	g
- Pigment rouge vendu sous la dénomination de "SICOMET Rouge" par la Société BASF	0,55	g
- Eau et conservateurs	7,8	g

EXEMPLE 7

Lait

Phase A

- Polyméthacrylate de glycéryle, vendu sous la dénomination de "LUBRAGEL" par la Société GUARDIAN	28,07	g
- Tensio-actif fluoré de l'exemple A	1,2	g
- Condensat oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, vendu sous la dénomination de "SYMPERONIC PE/F68" par la Société ICI	0,13	g
- Eau	8,4	g

Phase B

- Alcool cétylique vendu sous la dénomination de "SIPOL C16" par la Société HENKEL	0,5	g
- Perfluoropolyéther vendu sous la dénomination de "FOMBLIN-HC" par la Société MONTEFLUOS	7,7	g
- Huile d'abricot	2,5	g
- Huile de sésame	0,75	g
- Triglycéride caprylique/caprique, vendu sous la dénomination de "MIGLYOL 812" par la Société HULS	0,75	g

Phase C

- Eau	47,5	g
- Dodécanediol polyglycérolé, vendu sous la dénomination de "CHIMEXANE NF" par la Société CHIMEX	2,5	g

Pour préparer le lait, on verse la phase B dans la phase A, puis on y ajoute la phase C.

EXEMPLE 8

Crème de soin

- Tensio-actif fluoré de l'exemple A	10	g
- Condensat oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, vendu sous la dénomination de "SYMPERONIC PE/F68" par la Société ICI	1	g
- Méthylparabène	0,2	g
- Eau	17,6	g
- Polyacrylate de glycéryle, vendu sous la dénomination d'"HISPAGEL 100" par la Société HISPANO QUIMICA	40	g
- Alcool cétylique	1	g
- Perfluoropolyéther vendu sous la dénomination de "FOMBLIN HCR" par la Société MONTEFLUOS	30	g
- Propylparabène	0,2	g

On obtient une crème beige en fine émulsion.

EXEMPLE 9

Crème de soin

- Tensio-actif fluoré de l'exemple A	2,5	g
- Condensat oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, vendu sous la dénomination de "SYNPERONIC		

PE/F68" par la Société ICI	0,26	g
- Méthylparabène	0,2	g
- Eau	20	g
- Polyacrylate de glycéryle, vendu sous la dénomination d'"HISPAGEL 100" par la Société HISPANO QUIMICA	55	g
- Alcool cétylique	1	g
- Perfluoropolyéther vendu sous la dénomination de "FOMBLIN HCR" par la Société MONTEFLUOS	1	g
- Huile d'abricot	10	g
- Huile de sésame	4,92	g
- Triglycérides d'acides caprique/caprylique, vendus sous la dénomination de "MIGLYOL 812" par la Société DYNAMIT NOBEL	4,92	g
- Propylparabène	0,2	g

On obtient une crème blanche en émulsion très fine.

EXEMPLE 10

Crème de soin

- Tensio-actif fluoré de l'exemple A	10	g
- Condensat oxyde d'éthylène, oxyde de propylène, vendu sous la dénomination de "SYNPERONIC PE/F68" par la Société ICI	1	g
- Conservateurs	0,4	g
- Eau	16,6	g
- Polyacrylate de glycéryle, vendu sous la dénomination d'"HISPAGEL 100" par la Société HISPANO QUIMICA	56	g
- Alcool cétylique	1	g
- Perfluoropolyéther vendu sous la dénomination de "FOMBLIN HCR" par la Société MONTEFLUOS	15	g

On obtient une crème beige en fine émulsion.

REVENDICATIONS

1. Emulsion huile-dans-eau, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins :

- un perfluoropolyéther,
- un tensio-actif fluoré, à l'exclusion de tout tensio-actif fluoré cationique,
- un co-émulsionnant,
- un alcool gras,
- une phase aqueuse gélifiée.

2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte de 0,5 à 10% en poids d'au moins un tensio-actif fluoré par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 à 3% en poids.

3. Emulsion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comporte de 0,1 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un co-émulsionnant hydrocarboné, et de préférence de 0,1 à 0,3% en poids.

4. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comporte de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un alcool gras, et de préférence de 1 à 3% en poids.

5. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comporte de 0,5 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition

d'au moins un perfluoropolyéther, et de préférence de 5 à 20% en poids.

6. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comporte de 10 à 90% en poids de phase aqueuse gélifiée, par rapport au poids total de la composition.

7. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les perfluoropolyéthers sont choisis parmi :

- les composés de formule (I) :

$$CF_3 - (O-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}F-CF_2)_m - (OCF_2)_n - OCF_3 \qquad (I)$$

dans laquelle m/n = 5 à 40, le poids moléculaire moyen étant supérieur

à 500 et de préférence compris entre 1.000 et 10.000,

- les composés de formule (II) :

$$CH_3 - (O-CF_2-CF_2)_p - (OCF_2)_q - OCF_3 \qquad (II)$$

dans laquelle p/q est de 0,5 à 1,5, le poids moléculaire moyen étant supérieur à 500 et de préférence compris entre 1.000 et 10.000,

- les composés de formule (III) :

$$F-(\overset{\displaystyle CF_3}{\overset{|}{C}}F-CF_2O)_n - CF_2-CF_3 \qquad (III)$$

dans laquelle n est un nombre entier de 4 à 500,

- les composés de formule (IV) :

$$\begin{array}{l} CF_3-\overset{\displaystyle CF_3}{\overset{|}{C}}F-O-(CF_2-\overset{\displaystyle CF_3}{\overset{|}{C}}F-O)_m - C_3F_7 \\ CF_3-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}F-O-(CF_2-\underset{\displaystyle CF_3}{\underset{|}{C}}F-O)_n - C_3F_7 \end{array} \qquad (IV)$$

dans laquelle n et m sont des nombres entiers de 0 à 3, et

- les composés de formule (V) :

$$RCF_2 - (O-CF_2CF_2)_p - (OCF_2)_q - OCF_2R \qquad (V)$$

dans laquelle :

p/q est de 0,5 à 1,5, et

R représente un reste $-COOCH_3$, $-CH_2OH$, $-CH_2O-CH_2-CHOHCH_2OH$ ou $-CH_2-(OCH_2-CH_2)_t-OH$ où t est 1 ou 2, le poids moléculaire moyen étant supérieur à 500 et de préférence compris entre 1.000 et 10.000.

8. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comporte à titre de co-émulsionnant hydrocarboné, un composé choisi parmi les éthers en C_4-C_{20} polyoxyéthylénés et/ou polyoxypropylénés à chaîne hydrocarbonée et les copolymères oxyde d'éthylène-oxyde de propylène, et de préférence parmi les composés de formule :

$$HO - (CH_2CH_2O)_n - (CH(CH_3) - CH_2O)_m - (CH_2CH_2O)_p - H$$

où m, n et p ont des valeurs de 2 à 100.

9. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que les tensio-actifs fluorés sont choisis parmi

- les composés de formule :

$$R_f - (CH_2)_m - S - G_n - H \qquad (VI)$$

dans laquelle :

. R_f désigne un radical alkyle perfluoré, linéaire ou ramifié, en C_6 à C_{20} ou un mélange de radicaux alkyle perfluorés, linéaires ou ramifiés, en C_4 à C_{20};

. m représente 0, 1 ou 2;

. n représente une valeur statistique ou entière comprise entre 1 et 10;

. G représente un motif choisi parmi :

$-CH_2-CH(O-)-CH_2-O-$, $-CH(CH_2-O-)-CH_2-O-$,

$-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$, $-CH(CH_2OH)-CH_2-O-$,

ou

$-CH_2-CH(CH_2OH)-O-$,

chacun des atomes d'oxygène pouvant être relié à un atome d'hydrogène ou à un autre motif G, et

- les composés de formule :

$$RF - (CH_2)_m - X - \left[\left(CH(R)\right)_r - CH_2O\right]_q - H \qquad (VII)$$

où RF est un groupement perfluoroalkyle C_nF_{2n+1} où n est compris entre 3 et 20;

. m = 0,1 ou 2;

. q = 1 à 10, de préférence 2;

. R est un groupement méthyle ou hydrogène;

. r = 1 lorsque R = CH_3;

. r = 1 ou 2 lorsque R = H; et

. X est un atome d'oxygène ou de soufre.

10. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que les gélifiants de la phase aqueuse gélifiée sont choisis parmi les celluloses modifiées comme l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et la carboxyméthylcellulose, la gomme de caroube, la gomme de guar quaternisée ou non la gomme de xanthane, la gomme d'hydroxypropylguar, les acides polyacryliques réticulés, les polymères poly(meth)acrylates de glycéryl, la polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique, les polymères réticulés d'acrylamide et d'acrylate d'ammonium ou d'acrylamide et d'acide 2-acrylamido-2-méthyl-propane sulfonique ou d'acrylamide et de methacryloyloxyéthyltriméthylammonium, et les homopolymères réticulés de chlorure de methacryloyloxyéthyltriméthylammonium.

11. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que les alcools gras sont choisis parmi les alcools à chaîne hydrocarbonée en C_{12}-C_{22}, de préférence l'alcool cétylique, le lauryl glycol et l'octyldodécanol.

12. Emulsion selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle comporte, dans la phase grasse, outre les perfluoropolyéthers et l'alcool gras, d'autres huiles telles que les huiles et cires hydrocarbonées; des esters d'acides gras; des triglycérides; des cires minérales, végétales, animales ou synthétiques, des silicones comportant éventuellement des groupes fonctionnels choisis parmi les fonctions alcool, amine ou thiol; des silicones fluorées; ou des huiles perfluorées.

13. Procédé de préparation d'une émulsion huile-dans-eau selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on disperse le tensio-actif fluoré et le co-émulsionnant hydrocarboné dans la phase aqueuse gélifiée, on ajoute le gélifiant aqueux sous agitation

vigoureuse, on chauffe le (ou les) perfluoropolyéther(s), l'alcool gras et les éventuels adjuvants de la phase grasse, et on incorpore la phase grasse dans la phase aqueuse sous agitation vigoureuse.

14. Utilisation des émulsions huile-dans-eau selon l'une des revendications 1 à 12, pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques.

15. Composition cosmétique ou dermatologique comportant au moins une émulsion selon l'une des revendications 1 à 12.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de lait, de crème blanche, de crème de soin ou de crème anti-solaire, de crème teintée, de fond de teint ou de mascara.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 94/00295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 A61K9/107 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 494 412 (AUSIMONT S.P.A.) 15 July 1992 cited in the application see the whole document	1-16
A	EP,A,0 390 206 (AUSIMONT S.R.L.) 3 October 1990 cited in the application see page 6, line 4 - line 20; claims 1-15	1-16
A	EP,A,0 051 526 (CENTRE NATIONALE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 12 May 1982 see claims 1-15	1-13
A	EP,A,0 391 637 (AFFINITY BIOTECH INC.) 10 October 1990 see the whole document	1-13

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 June 1994	06. 07. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	**Authorized officer** Siatou, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Week 8514, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-084003 & JP,A,60 034 730 (NIPPON MECTRON KK) 22 February 1985 see abstract -----	1,7,9

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern..onal Application No
PCT/FR 94/00295

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0494412	15-07-92	NONE		
EP-A-0390206	03-10-90	AU-B-	624491	11-06-92
		AU-A-	5247390	04-10-90
		JP-A-	3095262	19-04-91
		US-A-	5183589	02-02-93
EP-A-0051526	12-05-82	FR-A-	2515198	29-04-83
		WO-A-	8201467	13-05-82
		EP-A,B	0063149	27-10-82
EP-A-0391637	10-10-90	US-A-	4975468	04-12-90
		CA-A-	2013593	03-10-90
		JP-A-	2298339	10-12-90

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 94/00295

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 A61K9/107 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 5 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 494 412 (AUSIMONT S.P.A.) 15 Juillet 1992 cité dans la demande voir le document en entier	1-16
A	EP,A,0 390 206 (AUSIMONT S.R.L.) 3 Octobre 1990 cité dans la demande voir page 6, ligne 4 - ligne 20; revendications 1-15	1-16
A	EP,A,0 051 526 (CENTRE NATIONALE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 12 Mai 1982 voir revendications 1-15	1-13
A	EP,A,0 391 637 (AFFINITY BIOTECH INC.) 10 Octobre 1990 voir le document en entier	1-13

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
21 Juin 1994	04. 07. 94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Siatou, E

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Week 8514, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 85-084003 & JP,A,60 034 730 (NIPPON MECTRON KK) 22 Février 1985 voir abrégé -----	1,7,9

2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR 94/00295

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP-A-0494412	15-07-92	AUCUN		
EP-A-0390206	03-10-90	AU-B-	624491	11-06-92
		AU-A-	5247390	04-10-90
		JP-A-	3095262	19-04-91
		US-A-	5183589	02-02-93
EP-A-0051526	12-05-82	FR-A-	2515198	29-04-83
		WO-A-	8201467	13-05-82
		EP-A,B	0063149	27-10-82
EP-A-0391637	10-10-90	US-A-	4975468	04-12-90
		CA-A-	2013593	03-10-90
		JP-A-	2298339	10-12-90