

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 décembre 2016 (08.12.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/193626 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
A61K 8/25 (2006.01) A61K 8/02 (2006.01)
A61Q 3/02 (2006.01) A61K 8/04 (2006.01)
A61K 8/87 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/051317
- (22) Date de dépôt international :
2 juin 2016 (02.06.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1555058 3 juin 2015 (03.06.2015) FR
- (71) Déposant : FIABILA [FR/FR]; ZI de Maingournois,
28130 Maintenon (FR).
- (72) Inventeur : MAGNET, Serge; 5 Résidence du Val de
Bièvre, 78530 Buc (FR).
- (74) Mandataire : IPSILON; 3, rue Edouard Nignon, 44300
Nantes (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : STRIPPABLE AQUEOUS COSMETIC NAIL VARNISH COMPOSITION CONTAINING STABILISED POLYURETHANE

(54) Titre : COMPOSITION COSMÉTIQUE DE VERNIS À ONGLE AQUEUX PELLICULABLE À BASE DE POLYURÉTHANE STABILISÉ

(57) Abstract : The invention relates to a strippable aqueous nail varnish composition containing an aqueous polyurethane dispersion as a film-forming agent, characterised in that it also comprises an aqueous anionic colloidal silica dispersion containing sodium or ammonium counter-ions, preferably containing silica particles measuring between 5 and 45 nm. The presence of said colloidal silica stabilises the polyurethane dispersion, by preventing sedimentation, particularly when the varnish composition contains pearls or glitter dust.

(57) Abrégé : Composition de vernis à ongle aqueux pelliculable, renfermant en tant qu'agent filmogène une dispersion aqueuse de polyuréthane, caractérisée en ce qu'elle comprend également une dispersion aqueuse de silice colloïdale anionique contenant des contre-ions sodium ou ammonium, de préférence renfermant des particules de silice de taille comprise entre 5 et 45 nm. La présence de cette silice colloïdale stabilise la dispersion de polyuréthane, en empêchant la sédimentation, notamment lorsque la composition de vernis renferme des nacres ou des paillettes.



WO 2016/193626 A1

Composition cosmétique de vernis à ongle aqueux pelliculable à base de polyuréthane stabilisé

- 5 La présente invention concerne les vernis à ongles en phase aqueuse, incolores ou colorés, et plus particulièrement les vernis se démaquillant par pelliculage.

Etat de l'art :

- 10 Le marché des vernis à ongle est aujourd'hui dominé par les compositions de vernis à ongles préparées en phase solvant et sont à base de nitrocellulose combinée à une autre résine et à des plastifiants en solution dans des solvants volatils. Des considérations écologiques liées à l'évaporation de ces solvants dans l'atmosphère lors de l'application de ces vernis ainsi que les risques
15 potentiels liés à l'inflammabilité de ces solvants ont conduit les fabricants à développer des vernis à ongles en phase aqueuse.

Cependant les vernis à ongle à l'eau montrent une durabilité sur l'ongle inférieure à celle des vernis en phase solvant organique et sont plus difficiles à
20 démaquiller. A cet effet, ils nécessitent néanmoins les mêmes dissolvants organiques que les vernis à ongles en phase solvant non-aqueux.

Ont alors été développés des vernis à ongles en phase aqueuse pouvant se démaquiller par simple pelage (ou pelliculage), opération consistant à enlever
25 de l'ongle le film déposé en l'entamant sur un coin de l'ongle, à le soulever et le tirer par cette extrémité pour le décoller de l'ongle, idéalement d'une seule pièce. De tels vernis aqueux pelables ne nécessitent pas l'usage d'un dissolvant pour leur démaquillage et représentent ainsi la solution technique la plus écologique.

Ces vernis aqueux pelables (ou pelliculables) renferment généralement en tant qu'agent filmogène une dispersion aqueuse de polyuréthane. De nombreux brevets mentionnent de telles dispersions.

5 Ainsi le brevet EP0143480 A2 décrit un vernis aqueux pelliculable préparé à partir de dispersions aqueuses de polyuréthane formé de polyéthers ou polyesters avec des isocyanates aliphatiques ou aromatiques.

Le brevet EP391322 B1 décrit l'utilisation d'une dispersion aqueuse d'un liant polyuréthane et/ou d'un copolymère polyuréthane/acrylate dans la composition
10 de vernis à ongle, en présence d'un épaississant acrylique.

De même, le brevet FR2711059 revendique l'utilisation de dispersion aqueuse de polyester-polyuréthane anionique renfermant des particules de taille comprise entre 2 et 40 nm et donnant un film d'une dureté améliorée.

15

Le brevet EP0423471 décrit une composition de vernis à ongle à base de dispersion aqueuse de polyuréthane-polyurée. Pour améliorer la tenue sur l'ongle, le brevet FR2718350 propose la combinaison d'une dispersion aqueuse de particules de polyuréthane et de polymères radicalaires à
20 groupement carboxylique dans des proportions qui dépendent des températures de transition vitreuse respectives des polymères.

Des combinaisons de différentes dispersions de polyuréthane ayant des élongations à la rupture différentes ont également été décrites dans le brevet
25 US5830443 pour former un vernis dur, mais flexible. Enfin le brevet FR2831797 décrit un vernis à ongle aqueux à base d'une dispersion aqueuse de polyuréthane spécifique, obtenu par polycondensation du diisocyanate de tétraméthyl xylylène avec un diol.

30 Ces brevets décrivent également l'utilisation des additifs et autres ingrédients entrant dans la composition des vernis à ongles en phase aqueuse et connus de l'homme de l'art.

Cependant, des limitations techniques ont été observées en ce qui concerne la préparation et l'utilisation de ces vernis à ongles à base de dispersion de polyuréthane, notamment des difficultés à stabiliser les pigments minéraux
5 denses tels que les oxydes métalliques et les charges apportant des effets particuliers telles que les nacres. En effet ces pigments et charges ont tendance à sédimenter dans le temps malgré l'ajout d'additifs pour contrôler la rhéologie des vernis. Ce phénomène est d'autant plus rapide que la température est élevée.

10

Les épaississants acryliques et polyuréthanes associatifs généralement utilisés pour ajuster le profil rhéologique des préparations aqueuses donnent très souvent une structure inappropriée au vernis qui se traduit par un rendu médiocre à l'application ainsi que des séparations de phase, appelées
15 synérèse, lors des tests de stabilité. L'utilisation d'agents rhéologiques à base de cellulose ou de gommes naturelles provoque généralement une perte de transparence de la préparation à base de dispersion de polyuréthane qui devient blanche ; ceci se traduit lors de la coloration du vernis par une différence de couleur entre le vernis liquide et le film sec appliqué sur l'ongle.

20 Les agents minéraux anti-sédimentation tels que les bentonites et les silicates d'aluminium montrent une compatibilité limitée avec les dispersions de polyuréthane et leur dispersion dans le milieu est difficile. Ils affectent également la brillance du film de vernis.

25 **Buts de l'invention :**

Un premier but de la présente invention est de pallier les inconvénients des compositions de vernis pelables de l'art antérieur et de proposer une composition de vernis à ongle en phase aqueuse incolore ou colorée préparée
30 avec une dispersion aqueuse de polyuréthane en tant qu'agent filmogène, qui présente une stabilité au stockage améliorée, tout en conservant les propriétés

d'application et l'effet esthétique attendus et pouvant se démaquiller par simple pelliculage.

Un autre but de l'invention est de proposer une composition de vernis à ongle
5 en phase aqueuse préparée avec une dispersion aqueuse de polyuréthane en tant qu'agent filmogène, qui donne après application, un film brillant, suffisamment durable et résistant à l'eau et démaquillable facilement par simple pelliculage.

10 **Description de l'invention :**

A cet effet, la présente invention propose une composition de vernis à ongle aqueux pelliculable, renfermant en tant qu'agent filmogène une dispersion aqueuse de polyuréthane, caractérisée en ce qu'elle comprend également au
15 moins 1 % en poids d'une dispersion aqueuse de silice colloïdale anionique contenant des contre-ions sodium ou ammonium et entre 15 et 50 % en poids de particules de silice.

Les inventeurs ont en effet découvert que l'utilisation de dispersion aqueuse de
20 silice colloïdale comme agent anti-sédimentation permet, du fait des interactions entre les groupes chimiques présents à la surface des particules de silice dispersées et la surface des particules de polyuréthane, et la surface des pigments et des charges éventuellement présents, d'apporter une stabilité améliorée à l'ensemble de la composition de vernis. Une telle stabilité est
25 supérieure à celle apportée par les additifs rhéologiques utilisés dans l'art antérieur pour de telles compositions de vernis aqueux pelliculables.

L'avantage de la présente invention est donc l'obtention d'un vernis à ongle ne présentant pas de sédimentation, notamment des pigments et charges dans les
30 flacons tout en conduisant, après application, à un film brillant, suffisamment durable et résistant à l'eau. Cette composition selon l'invention est apte à

former sur l'ongle un film qui, après séchage, peut être facilement démaquillé par simple pelliculage.

- 5 De manière avantageuse, la taille des particules de la silice colloïdale est comprise entre 5 et 45 nm, de préférence entre 5 et 30 nm, et de préférence encore entre 7 et 25 nm. La distribution des tailles de ces particules, qui sont donc des nano-particules, peut être une distribution mono ou poly-dispersée.
- 10 La dispersion aqueuse de silice colloïdale contient, de préférence, entre 30 et 40% en poids de particules de silice, c'est-à-dire un extrait sec compris entre 15 et 50% et de préférence compris entre 30 et 40% en poids.

Les effets anti-sédimentation de la dispersion de silice colloïdale se sont
15 avérés particulièrement intéressants lorsque la composition de vernis à ongle aqueux comprend une proportion de dispersion de silice colloïdale comprise entre 1 et 10%, de préférence entre 2 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité minimale de silice colloïdale à ajouter dépend en particulier de la nature des pigments et des charges introduites dans la
20 formulation de vernis. Par exemple, les particules de nacres étant plus grosses et plus lourdes que les particules de pigments organiques, elles nécessitent une concentration en silice colloïdale plus élevée.

La présente invention s'applique en particulier à des compositions de vernis à
25 ongle aqueux dans lesquelles la dispersion de polyuréthane est une dispersion anionique, à base de polyacrylate, de polyéther, de polyester ou de polycarbonate et d'isocyanate aliphatique et/ou aromatique, ou un mélange de ceux-ci.

- 30 L'extrait sec de la dispersion de polyuréthane peut être compris entre 20 et 50%, de préférence entre 20 et 40 % en poids. Des exemples non limitatifs de dispersions de polyuréthane sont notamment les dispersions Alberdingk U6800

ou Alberdingk U5200 commercialisées par la société ALberdingk-Boley , ou encore la dispersion Baycusan C1004 commercialisée par la société Bayer.

La dispersion de polyuréthane renferme avantageusement des particules de
5 taille inférieure à 200 nm, et de préférence inférieure à 100 nm, de façon à préparer des compositions pour vernis à ongles transparentes ou translucides avant l'introduction des colorants ou des pigments.

De manière avantageuse, la dispersion de polyuréthane présente une
10 température de formation de film inférieure ou égale à 30°C et de préférence inférieure à 20°C afin d'assurer de bonnes propriétés filmogènes et une élongation à la rupture de 100% ou plus.

La préparation de la composition pour vernis à ongle selon la présente
15 invention s'effectue par simple mélange des différents constituants de la composition avec la dispersion de polyuréthane, puis l'ajout et le mélange de la dispersion aqueuse de silice colloïdale, en utilisant par exemple un disperseur.

La composition selon la présente invention peut contenir entre 80 % et 98 %,
20 de préférence entre 85 et 97% de dispersion aqueuse de polyuréthane.

La composition selon la présente invention peut renfermer un ou plusieurs
pigments et/ou charges organiques ou inorganiques (par exemple des nacres)
dans une proportion inférieure ou égale à 10%, de préférence inférieure ou
25 égale à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

La composition de vernis selon la présente invention peut également contenir
les additifs et ingrédients communément utilisés pour la préparation de vernis à
ongle en phase aqueuse. En particulier elle peut contenir au moins un additif
30 choisi parmi : des co-solvants, des coalescents, des agents anti-mousse, des agents de surface, des agents mouillants, des agents dispersants, des cires, des silicones, des accélérateurs de séchage, des agents de réticulation, des

promoteurs d'adhésion, des filtres UV, des agents rhéologiques tels que des épaississants acryliques et polyuréthanes associatifs, des conservateurs, tels que des agents antibactériens et antifongiques nécessaires à la préservation du milieu aqueux, ou un mélange de ceux-ci.

5

La composition selon la présente invention peut être colorée en utilisant les colorants solubles dans l'eau ou les pigments organiques et inorganiques et laques autorisés par la législation cosmétique.

10 La composition selon la présente invention peut aussi contenir un ou plusieurs agent(s) actif(s) pour l'entretien et l'amélioration de l'aspect de l'ongle, de préférence à effet non thérapeutique, comme par exemple des agents améliorant le lissage de l'ongle ou apportant une action d'hydratation.

15 La composition de vernis à ongles selon l'invention peut aussi renfermer, en tant qu'agent filmogène complémentaire (appelé aussi co-liant), de préférence jusqu'à 30% en poids d'une dispersion aqueuse de polymère acrylique ou styrène acrylique dont les particules présentent une taille inférieure à 150 nm, et de préférence inférieure à 100 nm, afin de ne pas trop opacifier la
20 composition. La teneur en copolymère acrylique ou styrène acrylique d'une telle dispersion est de préférence comprise entre 30 et 50%. Si la température de formation de film de la dispersion acrylique ou styrène acrylique est supérieure à 20°C, celle-ci est abaissée à une valeur inférieure ou égale à 25°C par ajout d'agent de coalescence dans la composition selon une
25 technique très largement connue de l'homme de l'art. Un exemple non limitatif d'une telle dispersion acrylique est le Neocryl A1131 commercialisé par la société DSM.

La composition selon l'invention est ainsi apte à former sur l'ongle un film qui,
30 après séchage, peut être démaquillé par simple pelliculage.

La présente invention concerne également un procédé de maquillage et démaquillage d'ongles caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- i) application sur l'ongle d'une ou plusieurs couches d'une composition de vernis telle que décrite ci-dessus, sous forme d'un film continu
- ii) séchage de chacune des couches de vernis à température ambiante
- iii) démaquillage du vernis par pelage du film déposé sur l'ongle.

Par température ambiante, on entend une température comprise entre 15 et 25°C environ.

La présente invention va maintenant être décrite plus en détail et illustrée par les exemples, non limitatifs, ci-après :

15

Exemples

Dans l'ensemble du texte, sauf indication contraire, les pourcentages sont des pourcentages en poids.

20

Différentes compositions de vernis à ongles pelables ont été formulées et testées.

La formule générale de la composition de vernis à ongles, appelée composition de base, incolore, comprend les constituants suivants :

25

	Dispersion aqueuse de polyuréthane (par ex Alberdingk U5200)	81 à 96
	Dispersion aqueuse d'agent anti sédimentation	
	de 0 (exemples comparatifs) à	15
5	Cosolvant (Dowanol DPM) : dérivé de propylène glycol	2
	Bactéricide (Euxyl 90/10)	1
	Epaississant associatif de type HEUR	0,5
	Antimousse	0,25
	Agent de surface	0,25
10		----
		100

Les tests suivants ont été réalisés sur les différentes compositions de vernis :

- 15
- Brillance : Sur une carte Leneta, on applique 100µm de la composition de vernis. Après séchage à 20°C du film obtenu, on mesure sa brillance sous un angle de 60° à l'aide d'un glossmètre Byk Gardner.
- La brillance du vernis coloré est mesurée sur le film obtenu à partir du vernis incolore dans lequel a été ajouté 3% de dispersion pigmentaire
- 20
- contenant 30% d'oxyde de titane.
- Stabilité à 45°C : Un flacon est rempli de composition de vernis à ongles jusqu'au trois quart de sa hauteur puis bouché et placé dans une étuve à 45°C pendant un mois. Aucun phénomène de sédimentation, de séparation de phase, de démixtion de couleur ou de prise en masse ne
- 25
- doit être observé.
- Stabilité à 20°C : Un flacon est rempli de composition de vernis à ongles jusqu'au trois quart de sa hauteur puis bouché et stocké à 20°C pendant plusieurs mois. Aucun phénomène de sédimentation, de séparation de phase, de démixtion de couleur ou de prise en masse ne doit être
- 30
- observé.

- Extrait sec : Dans une coupelle, on pèse entre 0,5 g et 1 g de composition de vernis. On place ensuite cette plaque à l'étuve dans un dessiccateur électrique à 140°C couplé à une balance jusqu'à stabilité complète du poids.
- 5 • Aptitude au pelage : La composition de vernis est appliquée sur l'ongle puis séchée à température ambiante. Le film obtenu est ensuite enlevé de l'ongle par pelliculage en l'entamant sur un coin de l'ongle et en le tirant. Le test est positif si le film de vernis s'enlève d'un seul tenant sans se casser et sans laisser de morceaux sur l'ongle.
- 10 • Aspect du film : Une composition de vernis est appliquée sous la forme d'un film de 100 micromètres humide sur une plaque de verre à l'aide d'un applicateur puis séchée à 20°C. L'absence de fissure, l'absence de grains et la transparence du film sont observées.

Les exemples 1 à 16 suivants présentent les différentes compositions
15 formulées et testées.

Exemple comparatif 1 (référence) :

Vernis incolore selon la formule générale ne contenant pas d'agent anti
sédimentation

20

Exemple 2 :

Vernis incolore selon la présente invention préparé selon la formule générale
préparé avec 5% de dispersion de silice colloïdale de taille de particule de 22
nm dans l'eau par exemple le Ludox AS40 commercialisé par Grace ou le
25 Bindzil 40NH3130 commercialisés par AKZO Nobel.

Exemple 3 (comparatif) :

Vernis incolore selon la formule générale préparé avec 5% de dispersion à
10% dans l'eau de silicate synthétique (Laponite XLS commercialisé par
30 Rockwood).

Exemple 4 (comparatif) :

Vernis incolore selon la formule générale préparé avec 15% d'un gel à 5% dans l'eau de bentonite (Optigel CK commercialisé par Rockwood).

5

Exemple 5 (comparatif) :

Vernis incolore selon la formule générale préparé avec 15 % d'un gel à 5% d'épaississant associatif type ASE dans l'eau : l'épaississant acrylique Acrysol ASE60 commercialisé par DOW Chemicals

10

Exemple 6 (comparatif) :

Vernis incolore selon la formule générale préparé avec 12 % d'un gel d'hydroxycellulose à 5% dans l'eau (Natrosol 250HR commercialisé par Ashland).

15

Résultats :

Les caractéristiques des vernis incolores obtenus dans les exemples 1 à 6 sont présentées dans le tableau 1 ci-après :

20

	Ex 1 (Réf.)	Ex 2	Ex 3 (comp.)	Ex 4 (comp.)	Ex 5 (comp.)	Ex 6 (comp.)
Agent anti-sédimentation	/	Silice colloïdale	Silicate	Bentonite	Epaississant acrylique	Gel d'hydro-cellulose
Aspect de la base	translucide	translucide	translucide	trouble	opaque	opaque
Aspect du film	Transparent	Transparent	Transparent	Trouble	trouble	opaque
Extrait sec (%)	38	38,1	36,4	36,4	36,4	36,4
Brillance (60°, UB)	94	95	85	70	70	70
Pelage	OK	OK	OK	OK	OK	OK

Tableau 1

Aspect de la base : concerne l'aspect visuel de la composition préparée, avant application (dans le flacon) ;

Aspect du film : concerne l'aspect visuel du vernis après application sur plaque de verre.

- 5 Il apparaît que la dispersion de silice colloïdale (exemple 2) présente la meilleure compatibilité avec la dispersion aqueuse de polyuréthane ce qui est mis en évidence par la transparence et la brillance du film de vernis obtenu.

Exemple 7 :

- 10 Vernis incolore, selon la présente invention, préparé selon la formule générale avec 1% de dispersion de silice colloïdale de taille de particule de 22 nm dans l'eau neutralisée par l'ammoniaque par exemple le Ludox AS40 commercialisé par Grace. Des résultats identiques ont été obtenus avec le Bindzil 40NH3130 commercialisé par AKZO Nobel.

15

Exemple 8 :

- Vernis incolore, selon la présente invention, préparé selon la formule générale avec 2% de dispersion de silice colloïdale de taille de particule de 22 nm dans l'eau neutralisée par l'ammoniaque par exemple le Ludox AS40 commercialisé par Grace. Des résultats identiques ont été obtenus avec le Bindzil 40NH3130 commercialisé par AKZO Nobel.
- 20

Exemple 9 :

- Vernis incolore, selon la présente invention, préparé selon la formule générale avec 1% de dispersion de silice colloïdale de taille de particule de 17 nm à 30% dans l'eau neutralisée par l'ammoniaque : le Levasil 200N30 commercialisé par AKZO Nobel.
- 25

Exemple 10 :

- 30 Vernis incolore, selon la présente invention, préparé selon la formule générale avec 2% de dispersion de silice colloïdale de taille de particule de 17 nm à

30% dans l'eau neutralisée par l'ammoniaque : le Levasil 200N30 commercialisé par AKZO Nobel.

Exemple 11 :

5 Vernis incolore, selon la présente invention, préparé selon la formule générale avec 5% de dispersion de silice colloïdale de taille de particule de 17 nm à 30% dans l'eau neutralisée par l'ammoniaque : le Levasil 200N30 commercialisé par AKZO Nobel.

10 **Exemple 12 :**

Vernis incolore, selon la présente invention, préparé selon la formule générale avec 1% de dispersion de silice colloïdale de taille de particule de 7 nm à 30% dans l'eau neutralisée par l'ammoniaque : le Ludox AS30 commercialisé par Grace.

15

Exemple 13 :

Vernis incolore, selon la présente invention, préparé selon la formule générale avec 3% de dispersion de silice colloïdale de taille de particule de 7 nm à 30% dans l'eau neutralisée par l'ammoniaque : le Ludox AS30 commercialisé par
20 Grace.

Exemple 14 :

Vernis incolore, selon la présente invention, préparé selon la formule générale avec 5% de dispersion de silice colloïdale de taille de particule de 22 nm à
25 40% dans l'eau neutralisée par la soude : le Ludox HS40 commercialisé par Grace.

Exemple 15 :

Vernis incolore, selon la présente invention, préparé selon la formule générale
30 avec 5% de dispersion de silice colloïdale de taille de particule de 12 nm à 40% dans l'eau neutralisée par la soude : le Ludox TM40 commercialisé par Grace.

Exemple 16 :

Vernis incolore, selon la présente invention, préparé selon la formule générale avec 5% de dispersion de silice colloïdale non ionique de taille de particule de
5 22 nm à 40% dans l'eau : le Ludox TMA commercialisé par Grace.

Exemple 17 :

Des vernis colorés sont préparés à partir des vernis incolores des exemples 1 à 16 et leur stabilité à 20°C et à 45°C est observée. Les différentes formules
10 testées sont les suivantes :

•Formule de test 1 :

Vernis coloré obtenu par ajout de 3% de dispersion à 30% de pigment organique jaune 1 dans le vernis incolore des exemples 1 à 3.
15

•Formule de test 2 :

Vernis coloré obtenu par ajout de 1% de dispersion à 30% de pigment organique rouge 30 et de 2% de nacre de granulométrie comprise entre 20 et 160 micromètres dans le vernis incolore des exemples 1 à 15.
20

•Formule de test 3 :

Vernis coloré obtenu par ajout de 3% de dispersion à 30% d'oxyde de titane dans le vernis incolore des exemples 1 à 15.

25 •Formule de test 4 :

Vernis coloré obtenu par ajout de 3% de dispersion à 30% d'oxyde de fer jaune dans le vernis incolore des exemples 1 à 3.

15

•Formule de test 5 :

Vernis coloré obtenu par ajout de 3% de dispersion à 30% d'oxyde de fer rouge dans le vernis incolore des exemples 1 à 3.

5 •Formule de test 6 :

Vernis coloré obtenu par ajout de 3% de dispersion à 30% de bleu ultramarine dans le vernis incolore des exemples 1 à 3.

•Formule de test 7 :

10 Vernis coloré obtenu par ajout de 10% de paillettes silver 0.008 (environ 200 µm) dans le vernis incolore des exemples 1 à 6.

Résultats de stabilité au stockage :

15

Les résultats de stabilité après 6 mois à 20°C sont présentés dans le tableau 2 ci-après :

	Exemple 1 (comp.)	Exemple 2 Selon l'invention	Exemple 3 (comp.)
Formule test 1	stable	stable	stable
Formule test 2	sédimentation des nacres	Stable	sédimentation des nacres
Formule test 3	stable	stable	stable
Formule test 4	légère sédimentation	stable	stable
Formule test 5	légère sédimentation	stable	très légère sédimentation
Formule test 6	légère sédimentation	stable	stable
Formule test 7	sédimentation des paillettes	stable	sédimentation des paillettes

20

Tableau 2

Les résultats de stabilité après 1 mois à 45°C sont regroupés dans le tableau 3 ci-après :

5

	Exemple 1 (comp.)	Exemple 2 Selon l'invention	Exemple 3 (comp.)
Formule test 1	stable	stable	stable
Formule test 2	sédimentation des nacres	Stable	sédimentation des nacres
Formule test 3	légère sédimentation	stable	très légère sédimentation
Formule test 4	sédimentation	stable	sédimentation
Formule test 5	sédimentation	stable	sédimentation
Formule test 6	sédimentation	stable	sédimentation
Formule test 7	sédimentation des paillettes	stable	sédimentation des paillettes

Tableau 3

Ces résultats montrent que la meilleure stabilité est obtenue avec la composition de vernis selon la présente invention contenant la dispersion de silice colloïdale.

Stabilité 1 mois à 45°C : les effets de la concentration en dispersion de silice colloïdale et de la taille des particules de silice ont été testés. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4.

exemple	7	8	2	9	10	11	12	13
% dispersion de silice	1	2	5	1	2	5	1	3
Taille de particule (nm)	22	22	22	17	17	17	7	7
Contre-ion	NH ₄ ⁺							
Formule test 1	sédimentation	stable	stable	sédimentation	stable	stable	sédimentation	stable
Formule test 2	sédimentation	stable	stable	sédimentation	stable	stable	sédimentation	stable
Formule test 4	sédimentation	stable	stable	sédimentation	stable	stable	sédimentation	stable

Tableau 4

Ces résultats confirment que la quantité minimale de dispersion de silice colloïdale doit être supérieure à 1% en poids dans la composition de vernis.

Stabilité à 45°C : l'influence du type de stabilisation des particules de silice a été observée, et notée dans le tableau 5 ci-après.

exemple	2	14	15	16
% dispersion de silice	5	5	5	5
Taille de particule nm	22	22	12	22
Contre-ion	NH ₄ ⁺	Na ⁺	Na ⁺	aucun
Formule test 1	stable	stable	stable	sédimentation
Formule test 2	stable	stable	stable	sédimentation

10

Tableau 5

Il apparaît qu'une dispersion de silice colloïdale, stabilisée de façon ionique, de préférence avec des ions sodium ou ammonium, permet d'apporter une meilleure stabilité à la composition de vernis à base de polyuréthane.

15

REVENDICATIONS

1. Composition de vernis à ongle aqueux pelliculable, renfermant en tant qu'agent filmogène une dispersion aqueuse de polyuréthane, caractérisée en ce qu'elle comprend également au moins 1 % en poids d'une dispersion aqueuse de silice colloïdale anionique contenant des contre-ions sodium ou ammonium et entre 15 et 50 % en poids de particules de silice.
5
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse de silice colloïdale renferme des particules de silice colloïdale de taille comprise entre 5 et 45 nm.
10
3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la taille des particules de la silice colloïdale est comprise entre 5 et 30 nm, de préférence encore entre 7 et 25 nm.
15
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse de silice colloïdale contient entre 30 et 40% en poids de particules de silice.
20
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une proportion de dispersion de silice colloïdale comprise entre 1 et 10%, de préférence entre 2 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
25
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la dispersion de polyuréthane est une dispersion anionique, à base de polyacrylate, de polyéther, de polyester ou de polycarbonate et d'isocyanate aliphatique et/ou aromatique, ou un mélange de ceux-ci.
30
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,

caractérisée en ce que la dispersion de polyuréthane renferme des particules de taille inférieure à 200 nm, de préférence inférieure à 100 nm et présente une valeur d'extrait sec comprise entre 20% et 50% en poids, de préférence entre 20 et 40 % en poids.

5

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la dispersion de polyuréthane présente une température de formation de film inférieure ou égale à 30°C, de préférence inférieure à 20°C.

10

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle renferme, de préférence jusqu'à 30% en poids d'une dispersion aqueuse de polymère acrylique ou styrène acrylique dont les particules présentent une taille inférieure à 150 nm et de préférence inférieure à 100 nm, en tant qu'agent filmogène complémentaire.

15

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle renferme un ou plusieurs pigments et/ou charges organiques ou inorganiques dans une proportion inférieure ou égale à 10%, de préférence inférieure ou égale à 5% en poids par rapport au poids total de la composition.

20

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient également au moins un additif choisi parmi : des co-solvants, des coalescents, des agents anti-mousse, des agents de surface, des agents mouillants, des agents dispersants, des cires, des silicones, des accélérateurs de séchage, des agents de réticulation, des promoteurs d'adhésion, des filtres UV, des agents rhéologiques tels que des épaississants acryliques et polyuréthanes associatifs, des conservateurs, tels que des agents antibactériens et antifongiques nécessaires à la préservation du milieu aqueux, ou un mélange de ceux-ci.

25

30

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient un ou plusieurs agent(s) actif(s) pour l'entretien et la beauté des ongles, de préférence à effet non thérapeutique.
- 5 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est apte à former sur l'ongle un film qui, après séchage, peut être démaquillé par simple pelliculage.
14. Procédé de maquillage et démaquillage d'ongles caractérisé en ce qu'il
10 comprend les étapes suivantes :
- i) application sur l'ongle d'une ou plusieurs couches d'une composition de vernis selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, sous forme d'un film continu
- 15 ii) séchage de chacune des couches de vernis à température ambiante
- iii) démaquillage du vernis par pelage du film déposé sur l'ongle.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. A61K8/25 A61Q3/02 A61K8/87 A61K8/02 A61K8/04
 ADD.
 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)
 A61K A61Q
 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 practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/27347 A1 (OREAL [FR]; CARRION DANUVIO [US]; COLEMAN NALLY DEBRA J [US]) 18 May 2000 (2000-05-18) page 7, line 14 - page 9, line 22 example 4	1-14
X	FR 2 791 557 A1 (OREAL [FR]) 6 October 2000 (2000-10-06) the whole document	1-14
A	EP 0 745 372 A1 (OREAL [FR]) 4 December 1996 (1996-12-04) example 4	1-14
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 30 August 2016	Date of mailing of the international search report 08/09/2016
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Paul Soto, Raquel
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/051317

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	AEROSIL: "Versatile and Effective", DEGUSSA, TECHNICAL INFORMATION,, no. TI 1251, 1 March 2003 (2003-03-01), pages 1-21, XP003026229, "Introduction"; page 3 "Nail polishes"; page 11	1-14
A	----- WO 2015/036410 A1 (ESPCI INNOV [FR]) 19 March 2015 (2015-03-19) page 9, line 30 - page 11, line 2 page 14, lines 1-11 page 28, lines 14-15 page 46, lines 20-24 examples 9B, 10 claims	1-14
A	----- WO 2013/144871 A1 (OREAL [FR]) 3 October 2013 (2013-10-03) page 4, lines 24-28 page 6, lines 4-7 page 53 - page 54; examples 1-4 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2016/051317

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0027347	A1	18-05-2000	AU 1606200 A 29-05-2000
			CA 2316445 A1 18-05-2000
			EP 1043967 A1 18-10-2000
			JP 2002529385 A 10-09-2002
			WO 0027347 A1 18-05-2000
FR 2791557	A1	06-10-2000	NONE
EP 0745372	A1	04-12-1996	DE 69600181 D1 16-04-1998
			DE 69600181 T2 02-07-1998
			EP 0745372 A1 04-12-1996
			ES 2116810 T3 16-07-1998
			JP 2898247 B2 31-05-1999
			JP H08333222 A 17-12-1996
			US 5833967 A 10-11-1998
WO 2015036410	A1	19-03-2015	CA 2923975 A1 19-03-2015
			CN 105722784 A 29-06-2016
			EP 2857350 A1 08-04-2015
			EP 3044163 A1 20-07-2016
			US 2016215171 A1 28-07-2016
			WO 2015036410 A1 19-03-2015
WO 2013144871	A1	03-10-2013	EP 2830572 A1 04-02-2015
			FR 2988602 A1 04-10-2013
			US 2015047664 A1 19-02-2015
			WO 2013144871 A1 03-10-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051317

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. A61K8/25 A61Q3/02 A61K8/87 A61K8/02 A61K8/04 ADD.				
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) A61K A61Q				
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) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	WO 00/27347 A1 (OREAL [FR]; CARRION DANUVIO [US]; COLEMAN NALLY DEBRA J [US]) 18 mai 2000 (2000-05-18) page 7, ligne 14 - page 9, ligne 22 exemple 4	1-14		
X	----- FR 2 791 557 A1 (OREAL [FR]) 6 octobre 2000 (2000-10-06) le document en entier	1-14		
A	----- EP 0 745 372 A1 (OREAL [FR]) 4 décembre 1996 (1996-12-04) exemple 4 -----	1-14		
	-/--			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> 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 <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">30 août 2016</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">08/09/2016</div>		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Paul Soto, Raquel</div>		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051317

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	<p>AEROSIL: "Versatile and Effective", DEGUSSA, TECHNICAL INFORMATION,, no. TI 1251, 1 mars 2003 (2003-03-01), pages 1-21, XP003026229, "Introduction"; page 3 "Nail polishes"; page 11</p>	1-14
A	<p>-----</p> <p>WO 2015/036410 A1 (ESPCI INNOV [FR]) 19 mars 2015 (2015-03-19) page 9, ligne 30 - page 11, ligne 2 page 14, lignes 1-11 page 28, lignes 14-15 page 46, lignes 20-24 exemples 9B, 10 revendications</p>	1-14
A	<p>-----</p> <p>WO 2013/144871 A1 (OREAL [FR]) 3 octobre 2013 (2013-10-03) page 4, lignes 24-28 page 6, lignes 4-7 page 53 - page 54; exemples 1-4</p> <p>-----</p>	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/051317

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0027347	A1	18-05-2000	AU 1606200 A	29-05-2000
			CA 2316445 A1	18-05-2000
			EP 1043967 A1	18-10-2000
			JP 2002529385 A	10-09-2002
			WO 0027347 A1	18-05-2000

FR 2791557	A1	06-10-2000	AUCUN	

EP 0745372	A1	04-12-1996	DE 69600181 D1	16-04-1998
			DE 69600181 T2	02-07-1998
			EP 0745372 A1	04-12-1996
			ES 2116810 T3	16-07-1998
			JP 2898247 B2	31-05-1999
			JP H08333222 A	17-12-1996
			US 5833967 A	10-11-1998

WO 2015036410	A1	19-03-2015	CA 2923975 A1	19-03-2015
			CN 105722784 A	29-06-2016
			EP 2857350 A1	08-04-2015
			EP 3044163 A1	20-07-2016
			US 2016215171 A1	28-07-2016
			WO 2015036410 A1	19-03-2015

WO 2013144871	A1	03-10-2013	EP 2830572 A1	04-02-2015
			FR 2988602 A1	04-10-2013
			US 2015047664 A1	19-02-2015
			WO 2013144871 A1	03-10-2013
